



Universitatea  
Transilvania  
din Braşov

# TEZĂ DE ABILITARE

Titlu: VALORIFICAREA PRIN RECICLARE A DEŞEURILOR SOLIDE  
ÎN CONTEXTUL ECONOMIEI CIRCULARE

Domeniul: INGINERIA MEDIULUI

Autor: Conf. Dr. CAZAN CRISTINA

Universitatea Transilvania din Brasov

BRAŞOV, 2024

## CUPRINS

|  |           |
|--|-----------|
| (A). Summary .....   | 3         |
| (B) Realizări științifice și profesionale și planuri de evoluție și dezvoltare a carierei.....                                     | 4         |
| (B- i) Realizări științifice și profesionale .....   | 4         |
| Introducere.....   | 4         |
| <b>CAPITOLUL 1 .....</b>   | <b>8</b>  |
| <b>1. Managementul deșeurilor solide. Valorificarea prin reciclare a deșeurilor solide .....</b>                                   | <b>8</b>  |
| 1.1. Deșeuri solide. Problemele actuale ale managementului deșeurilor.....   | 8         |
| 1.2 Impactul asupra mediului asociat cu gestionarea deșeurilor solide .....  | 9         |
| 1.3. Economia circulară a deșeurilor solide.....   | 11        |
| 1.4. Reciclarea deșeurilor solide polimerice: o componentă a economiei circulare .....   | 13        |
| 1.5. Influența factorilor de mediu asupra materialelor compozite obținute din deșeuri.   | 15        |
| <b>CAPITOLUL 2.....</b>  | <b>19</b> |
| <b>2. Realizări științifice .....</b>  | <b>19</b> |
| 2.1. Cercetări experimentale privind valorificarea prin reciclare a deșeurilor polimerice de tip de mase plastice si cauciuc ..... | 19        |
| 2.1. Cercetări experimentale privind valorificarea prin reciclare a deșeurilor polimerice  | 20        |
| 2.1.1. Efectul funcționalizării unor componente din compozite pe baza de deșeuri polimerice.....                                   | 20        |
| 2.1.2. Efectul conținutului de deșeuri de PET asupra durabilitatii și proprietăților mecanice ale compozitelor polimerice .....    | 31        |
| 2.2. Valorificarea prin reciclare a deșeurilor polimerice si a deșeurilor de module fotovoltaice monocristaline .....              | 39        |
| 2.3. Valorificarea prin reciclare a deșeurilor polimerice sub forma de materiale compozite utilizând filleri anorganici.....       | 47        |
| 2.3.1.Efectul sinergic al umpluturii $TiO_2$ asupra proprietăților mecanice ale nanocompozite polimerice .....                     | 47        |
| 2.3.2. Îmbătrânirea accelerată a compozitelor polimerice pe bază de deșeuri si $TiO_2$   | 49        |
| 2.3.3. Influența temperaturii asupra performanței compozitelor pe bază de deșeuri cu diferite umpluturi anorganice .....           | 57        |
| 2.3.4. Interfețe și proprietăți mecanice ale compozitelor cauciuc-polietilen tereftalat-lemn-CaO .....                             | 66        |
| 2.3.5. Influența deșeurii de tip cenușă asupra proprietăților compozitelor obținute pe baza de deșeuri.....                        | 71        |

|  |            |
|--|------------|
| 2.3.6. Studiul asupra rezistenței la radiațiile ultraviolete a compozitelor pe baza de deșeuri, cauciuc-PET-HDPE-lemn și filleri anorganici CaO, cenușă de termocentrala ..... | 79         |
| 2.4. Valorificarea prin reciclare a deșeurilor provenite din categoria deșeurilor din construcții și demolări.....   | 83         |
| 2.3.1. Compozite durabile cu combinații sinergice de deșeuri de construcții și demolari: cauciuc, HDPE, PS și cărămidă [155] .....   | 84         |
| <b>(B-ii) Planuri de evoluție profesională și dezvoltare a carierei.....</b>   | <b>93</b>  |
| <b>1. Evoluția în cariera profesională .....</b>   | <b>94</b>  |
| 1.1. Studii .....  | 93         |
| 1.2. Experiență profesională și didactică.....   | 94         |
| 1.3. Dezvoltarea carierei de cercetare .....   | 97         |
| <b>2. Planuri de dezvoltare a carierei profesionale.....</b>   | <b>100</b> |
| 2.1. Dezvoltare profesională didactică viitoare.....   | 101        |
| 2.2. Dezvoltare științifică viitoare .....   | 101        |
| Bibliografie .....   | 104        |

## (A). Summary

The habilitation thesis "Valorization through recycling of solid waste in the context of the circular economy" is structured in three parts. The first part presents the results of the research activities carried out after obtaining the title of Doctor in Materials Science and Engineering in 2011. In the second part, the future research plans are presented, after the habilitation thesis has been supported, and in the third part, the bibliographic references are presented used in the first part of the thesis.

Rapid population growth, intensive urbanization and increasing consumption of goods and packaging have generated a global explosion of waste, causing significant difficulties in its management. The lack of adequate infrastructure for proper collection, treatment and storage can lead to soil, air and water pollution, with negative consequences for biodiversity and the local economy. Solid waste recycling plays an important role in the circular economy, reducing the consumption of natural resources and greenhouse gas emissions, thus protecting the environment and stimulating innovation and economic growth by creating new business opportunities.

The first part of the thesis highlights the efficient use of polymeric solid waste (such as plastics, wood, rubber), photovoltaic module waste and construction and demolition waste to obtain composite materials with applications in external environments, without resorting to toxic additives. Composite materials based on sessiles have been tested and characterized both from a physico-chemical and mechanical point of view, highlighting the properties of control, resistance to traction, compression, impact. The influence of aging factors on the developed composite materials was analyzed, and the results were discussed and compared with those of the reference composites.

In the second part of the habilitation thesis, Plans for evolution and career development, the evolution of the university career is presented starting from obtaining the bachelor's degree in Physics and Chemistry at the Transilvania University of Braşov, obtaining the doctorate in Materials Science and Engineering at the University Transilvania from Braşov as well as the course followed until now, from a didactic and research point of view.

In terms of research activity, development plans include expanding the research field into new directions or sub-fields, collaborating with other research institutions or industries for collaborative projects, and obtaining funding for research projects. It is also important to maintain a balance between basic and applied research to contribute to scientific progress and practical problem solving.

## (B) Realizări științifice și profesionale și planuri de evoluție și dezvoltare a carierei

### (B- i) Realizări științifice și profesionale

#### Introducere

Teza de abilitare prezintă realizările științifice și profesionale începând din anul 2011, după finalizarea tezei de doctorat, și până în prezent. În această perioadă, s-au continuat cercetările în același domeniu de cercetare ca cel abordat pe parcursul elaborării Tezei de doctorat intitulată "*Materiale compozite de tip cauciuc și mase plastice reciclate*", cu extindere în domeniul Ingineria Mediului.

Realizările științifice și profesionale se încadrează în domeniul Ingineriei Mediului și Ingineriei Materialelor, cu accent pe valorificarea prin reciclare a deșeurilor solide utilizând deșeurile ca materie primă pentru obținerea de materiale compozite cu aplicabilitate în medii interioare/exterioare. Acest domeniu este vast și de mare actualitate, având ca scop transformarea deșeurilor în resurse valoroase și contribuirea la sustenabilitatea mediului înconjurător.

Elaborarea tezei de abilitare cu titlul "**Valorificarea prin Reciclare a Deșeurilor Solide în Contextul Economiei Circulare**" reprezintă un pas semnificativ în direcția explorării și promovării unor **soluții durabile pentru gestionarea deșeurilor și protejarea mediului înconjurător**.

Motivația acestei teze derivă din necesitatea de a găsi alternative viabile și inovatoare la metodele tradiționale de gestionare a deșeurilor solide, care au un impact semnificativ asupra mediului și sănătății umane. În acest context, economia circulară reprezintă un concept esențial în această privință având ca scop transformarea deșeurilor în resurse valoroase, în loc să fie eliminate în mod tradițional.

Prin valorificarea deșeurilor solide sub forma de materiale compozite cu aplicabilitate în medii exterioare, se urmărește să se dezvolte oportunități pentru reducerea poluării și degradării mediului înconjurător. Această abordare implică reciclarea și refolosirea materialelor existente pentru a dezvolta produse noi și durabile, care să reziste condițiilor de mediu exterioare și să contribuie la menținerea unui mediu curat și sustenabil.

Deșeurile reciclate pot aduce beneficii și în ceea ce privește proprietățile materialelor compozite. Deșeurile reciclate pot prezenta proprietăți mecanice sau termice superioare față de materialele convenționale. Acest lucru deschide noi posibilități pentru dezvoltarea de materiale compozite cu **performanțe îmbunătățite** și aplicații în diferite industrii.

Utilizarea deșeurilor ca materie primă pentru materiale compozite prezintă avantaje din mai multe perspective. În primul rând, această practică contribuie la **reducerea cantității de deșuri** care ajung în mediul înconjurător, având un **impact pozitiv asupra**

**gestionării deșeurilor și asupra mediului în general. De asemenea, reciclarea deșeurilor în producția de materiale compozite contribuie la economisirea resurselor naturale, reducând dependența de materii prime extrase din natură.**

Un alt avantaj major este reprezentat de **reducerea costurilor asociate producției**. De multe ori, deșeurile pot fi obținute la costuri reduse sau chiar gratuite, ceea ce poate conduce la scăderea costurilor de producție pentru materialele compozite. Mai mult decât atât, această practică **dezvoltarea de tehnologii noi și sustenabile și poate promova o abordare circulară și durabilă în industrie.**

Realizările științifice și profesionale, precum și autonomia și vizibilitatea autoarei prezentei teze de abilitare, în domeniul *Ingineriei Mediului*, în direcțiile de cercetare specifice reciclării deșeurilor solide sub forma de materiale compozite sunt cuantificabile prin:

- teza de doctorat finalizată în 2010 în domeniul Științei și Ingineriei Materialelor, cu titlul "*Materiale compozite de tip cauciuc și mase plastice reciclate*";

- doua proiecte de cercetare câștigate prin competiție internațională și coordonate în calitate de director:

(1) Materiale carbonice obținute prin piroliză solară din deșeuri de plastic pentru tratarea apelor uzate, C-Mat SolPyr, SURPF1904050074, The European Solar Research Infrastructure for Concentrated Solar Power. Prima etapă SFERA III, 2021.

(2) Etanșare colectoare solare cu durabilitate sporită în mediul de lucru (ceață salină, umiditate, temperatură și UV) Infrastructura europeană de cercetare solară pentru energie solară concentrată. Faza a II-a SFERA II, 2014.

- un proiect de cercetare câștigat prin competiție națională coordonat în calitate de director: „*Noi materiale compozite hibride multifuncționale pe bază de deșeuri menite să crească eficiența termică și sustenabilitatea clădirilor*” – MATHYB WASTE, PN-III-P2-2\_1-PED-2021-2071; 2022.

- 26 lucrări publicate în reviste ISI cu factor de impact > 1, în zona Q1 și Q2, precum Chemical Engineering Journal (Q1; FI=15.1), Journal of Cleaner Production (Q1; FI = 11.072), Materials Science and Engineering B (Q1; FI= 3.407), Polymers (Q1; FI = 11.072), = 5,00), Frontiers in Chemistry (Q1; FI = 3,693), Arabian Journal of Chemistry (Q2; FI = 6,00), Journal of Composite Materials (Q1; FI = 2,591), Journal of the American Ceramic Society (Q1; FI = 4.186) etc

- 10 lucrări indexate BDI (indexate Scopus, EBSCO, Elsevier - sciencedirect, Google Scholar;

- 17 lucrări publicate în volumele conferințelor naționale/internaționale;

- numărul total de 467 citări ale articolele publicate în reviste de specialitate cotate ISI sau în reviste / volume indexate ISI / BDI.

- *publicarea unui (1) brevet eliberat de Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci - RO-BOPI 4/2021;*
- *9 cărți și capitole publicate la edituri naționale și internaționale, (Elsevier, Springer, în 369 de biblioteci ale instituțiilor de învățământ superior, catalog WorldCat).*
- *Editor academic la numere speciale pentru revista cu acces liber Polymers, cu FI: 5.00; zona Q1 (Polymer Waste Recycling and Management 2020-2021, Advances in Sustainable Polymeric Materials 2021-2022); revista cu acces liber Sustainability, Eco-Sustainable Development and Circular Economy, 2021-2022; revista cu acces liber Materials, Sustainable Advanced Composite Materials for the Built Environment, 2023-2024*
- *Peer Reviewer ISI Journal: Chemical Engineering Journal, Materials Science and Engineering B, Materials Letter, Materials Chemistry and Physics, Journal of Mechanical Engineering Research, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Hyperion, Polymers, Polymers Science and Technology.*
- *Activitate peer-review pentru proiecte internaționale - Evaluator de proiecte internaționale: Centrul Național de Știință Polonia*

Realizările activităților de cercetare, didactice precum și cele profesionale, prezentate mai sus, au condus la **îndeplinirea criteriilor corespunzătoare standardelor minime** stabilite de CNATCU pentru *Comisia de specialitate "Inginerie mediului"* (conform Fișei pentru verificarea standardelor minime):

| Criteria  | Valoarea Minimă                     | Valoarea obținută de candidat  |
|---|-------------------------------------|--------------------------------|
| NT (Număr total de articole în reviste ISI)   | ≥ 25                                | 26 în reviste ISI cu FI        |
| NP (Număr total articole ISI la care candidatul este prim autor sau autor de corespondență) | ≥ 10 min.<br>6 în reviste cu FI > 1 | 11 iar 11 în reviste cu FI > 1 |
| FIC (Factor de impact cumulat)  | ≥ 20                                | 76,86                          |
| NC (Număr total de citări – fără autocitări – din baza Scopus și ISI Web of Science)        | ≥ 100                               | 467                            |

În continuare, se prezintă pe scurt, capitolele prezentei teze de abilitare.

În **Capitolul 1** cu titlul "Managementul deșeurilor solide și Valorificarea prin reciclare a deșeurilor solide" examinează problemele actuale legate de gestionarea deșeurilor solide, inclusiv impactul acestora asupra mediului și importanța unei economii circulare în acest domeniu. Reciclarea deșeurilor solide este prezentată ca un element central în economia circulară și este analizată influența factorilor de mediu asupra materialelor compozite obținute din deșeuri.

Studiile experimentale din **Capitolul 2** se concentrează pe valorificarea prin reciclare a anumitor tipuri de deșeuri, în special a *materialelor plastice, cauciuc, lemn, module fotovoltaice, cenușă de termocentrală, deșeuri din construcții și demolări*, pentru a obține materiale compozite cu proprietăți mecanice îmbunătățite și de durabilitate ridicată. Aceste cercetări sunt esențiale pentru dezvoltarea de soluții sustenabile de gestionare a deșeurilor și pentru promovarea economiei circulare.

În același capitol sunt prezentate teste și caracterizări ale materialelor compozite din punct de vedere morfologic, structural și al comportamentului mecanic. În paralel este analizat comportamentul compozitelor polimerice pe bază de deșeuri în condiții de îmbătrânire accelerată, evaluând stabilitatea și durabilitatea acestora în timp punându-se accent pe interacțiunile dintre componentele compozitelor și impactul acestora asupra proprietăților mecanice ale compozitelor.

Impactul mediului asupra acestor materiale este un aspect important în evaluarea durabilității și eficienței lor. Factori, precum expunerea la radiații UV, variațiile de temperatură și umiditate pot afecta proprietățile materialelor compozite, determinând durata lor de viață și performanța în timp. Evaluarea și monitorizarea impactului mediului asupra materialelor compozite sunt esențiale pentru dezvoltarea și utilizarea sustenabilă a acestora în diverse aplicații în medii exterioare.

De asemenea, în partea a doua a tezei de abilitare este prezentat planul de evoluție și dezvoltare a carierei, urmat apoi de secțiunea referințelor bibliografice.



## CAPITOLUL 1

### 1. Managementul deșeurilor solide. Valorificarea prin reciclare a deșeurilor solide

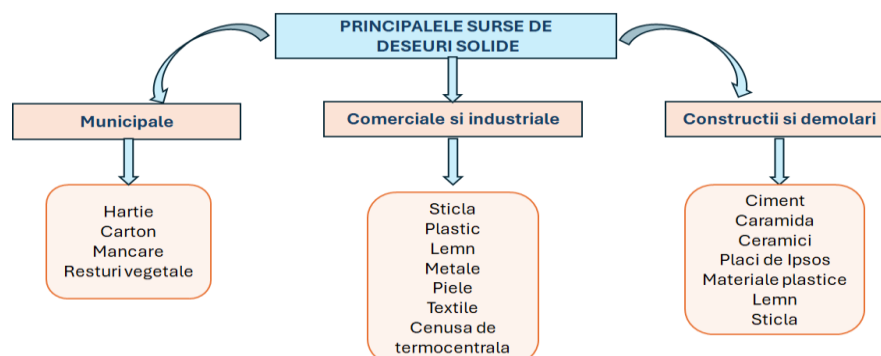
- 1.1. Deșeuri solide. Problemele actuale ale managementului deșeurilor
- 1.2. Impactul negativ al deșeurilor asupra mediului și sănătății umane
- 1.3. Economia circulară. Principii și practici ale economiei circulare
- 1.4. Reciclarea deșeurilor solide: o componentă centrală a economiei circulare
- 1.5. Influența factorilor de mediu asupra materialelor compozite obținute din deșeuri

### 1. Managementul deșeurilor solide. Valorificarea prin reciclare a deșeurilor solide

#### 1.1. Deșeuri solide. Problemele actuale ale managementului deșeurilor

Cantitățile mari de deșeuri produse la nivel mondial au dus la o criză în gestionarea deșeurilor, având consecințe dăunătoare atât pentru ecosisteme, cât și pentru umanitate. Problema deșeurilor este în prezent o preocupare majoră în societatea modernă, reprezentând o amenințare semnificativă pentru mediu. Odata cu creșterea populației, producerea de deșeuri a cunoscut o accelerare semnificativă. Se prevede că producția globală de deșeuri se va dubla până în 2050 și se va tripla până în 2100 față de nivelul din 2016. O cantitate imensă de deșeuri este aruncată în gropile de gunoi, generând probleme majore de mediu, cum ar fi contaminarea solului, a apei și a aerului, și având consecințe negative asupra sănătății umane. Deșeurile solide contribuie cu aproximativ 5% la emisiile globale de dioxid carbon, iar arderea acestora amplifică această problemă. Prin implementarea unui sistem îmbunătățit de gestionare a deșeurilor, se estimează că emisiile globale de CO<sub>2</sub> ar putea fi reduse cu până la 15%.

Deșeurile solide pot fi clasificate în trei categorii majore, cum ar fi deșeurile solide municipale (MSW), comerciale și industriale și deșeurile de construcții și demolări (C&D). Clasificările pentru generarea globală de deșeuri solide sunt prezentate în Schema 1.



Schema 1. Principalele surse de deșeuri solide

Generarea deșeurilor nu este o problemă nouă, deoarece este parte integrantă a activităților umane. Într-atât de mult, încât deșeurile lăsate în urmă de strămoșii noștri au devenit chiar o sursă valoroasă de informații pentru arheologi, furnizând insight-uri privind cultura și stilul de viață al civilizațiilor antice. Pe măsură ce comunitățile umane s-au dezvoltat și au devenit mai dense de-a lungul istoriei, problemele asociate cu gestionarea deșeurilor au crescut și s-au complicat. În Evul Mediu, acumularea de reziduuri alimentare în orașe au provocat grave probleme de sănătate. Astfel de probleme au determinat ca reziduurile alimentare să fie transportate în afara zidurilor orașelor pentru a preveni infecțiile, dar și pentru a restitui nutrienții solurilor agricole. Aceste practici pot fi considerate începuturile a ceea ce cunoaștem astăzi drept „**management al deșeurilor**”.

Apariția industrializării a adus cu sine o nouă problemă legată de deșeuri. Până în acea perioadă, deșeurile erau compuse în principal din materiale naturale și regenerabile și produsele fabricate din aceste materiale erau refolosite până când nu mai puteau fi reparate. Din această cauză, volumul de deșeuri generat nu era suficient pentru a provoca probleme majore. Cu toate acestea, odată cu apariția producției în masă și a industrializării la sfârșitul secolului al XVIII-lea, consecințele negative ale utilizării resurselor neregenerabile au devenit din ce în ce mai evidente. Arderea combustibililor fosili pentru energie a dus la scăderea rezervelor de cărbune și la poluarea masivă a orașelor, provocând numeroase probleme de sănătate.

Societatea de consum apărută la sfârșitul secolului al XX-lea, alături de tendința de creștere a populației la nivel mondial, intensificarea procesului de urbanizare, dezvoltarea și difuzarea tehnologiei informației și a comunicațiilor, creșterea continuă a standardului de viață, reducerea ciclului de viață al produselor, au contribuit la creșterea volumului și diversificarea fluxurilor deșeurilor.

## 1.2 Impactul asupra mediului asociat cu gestionarea deșeurilor solide

Se estimează că până în 2050, vor fi produse aproximativ 3,4 miliarde de tone de deșeuri solide care necesită spațiu suplimentar de teren pentru depozitarea acestor deșeuri [1], ceea ce va duce la o **creștere substanțială a poluării și la efecte negative asupra mediului**, Figura 1. Există mai multe impacturi asociate cu aruncarea în aer liber a deșeurilor în gropile de gunoi, pe lângă cauzarea schimbărilor climatice și a poluării mediului. Degradarea deșeurilor organice din gropile de gunoi eliberează în mediu gaze puternice cu efect de seră, cum ar fi metanul și dioxidul de carbon [2,3].

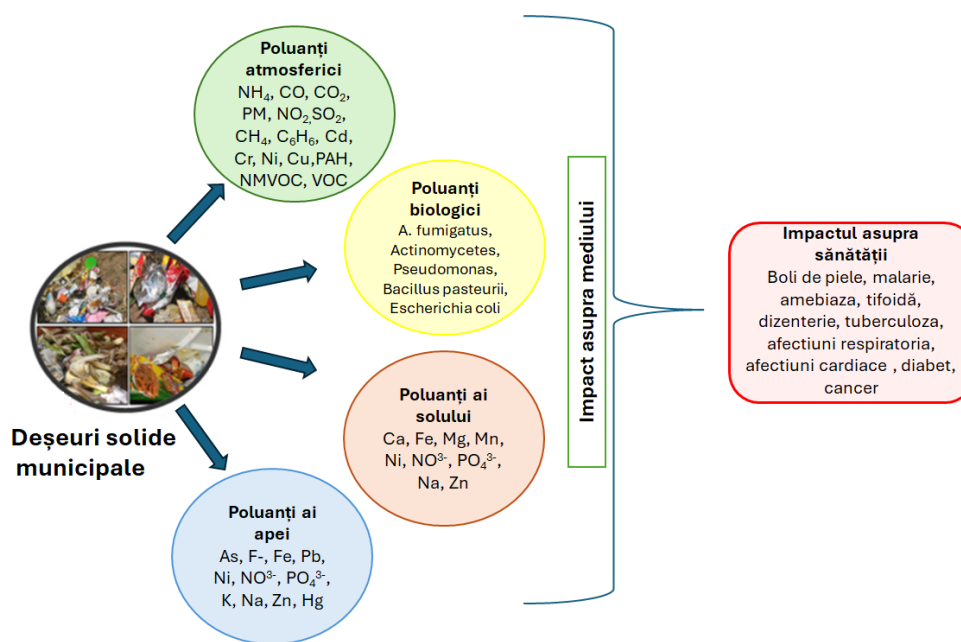


Figura 1. Impactul deșeurilor asupra mediului și sănătății umane

Arderea directă a materialelor plastice eliberează substanțe periculoase precum dioxine, furani, bifenili policlorurați (PCB) și metale grele, inclusiv cadmiu (Cd), mercur (Hg), arsenic (As) și plumb (Pb), afectând astfel calitatea apelor subterane și fertilitatea solului [4]. În țările în curs de dezvoltare, mai puțin de 5% din DEEE sunt reciclate oficial, în timp ce restul de 95% sunt depozitate direct sau reciclate informal. Această reciclare neoficială pune în pericol lucrătorii locali, care sunt expuși la substanțe cancerigene precum plumbul și mercurul. De asemenea, DEEE-urile depozitate în gropile de gunoi contribuie semnificativ la poluarea mediului. DEEE-urile conțin substanțe periculoase, precum metale grele și poluanți organici persistenti, cum ar fi tetraclorodibenzo-p-dioxina, care cauzează leziuni neurologice și cancer la om [5]. În plus, gazele toxice rezultate din DEEE se amestecă frecvent cu alte deșeuri inerte prezente în depozitele de gunoi, generând riscuri de incendiu.

Deșeurile care conțin materiale plastice trec printr-un proces natural de degradare în mediul înconjurător, conducând la formarea micro și nano plastice. Impactul asupra mediului al microplasticelor este unul complex și profund, afectând diverse ecosisteme terestre și acvatic. Microplasticele, definite ca particule de plastic mai mici de 5 mm, sunt generate din degradarea deșeurilor plastice mari sau sunt produse direct la această dimensiune pentru utilizări industriale și comerciale. Aceste particule au devenit omniprezente în mediu, cu efecte negative semnificative asupra organismelor și ecosistemelor. Abordarea acestei probleme necesită acțiuni concertate la nivel global, inclusiv reducerea producției de plastic, îmbunătățirea gestionării deșeurilor și dezvoltarea de alternative biodegradabile pentru materialele plastice.

Pe lângă **impactul asupra mediului**, gestionarea necorespunzătoare a deșeurilor are și un **cost economic semnificativ**. Resursele necesare pentru colectarea, transportul și eliminarea deșeurilor sunt substanțiale, iar costurile sunt suportate în mare parte de comunități și guverne locale. De asemenea, poluarea cauzată de deșeurii poate afecta sectoare cheie ale economiei, cum ar fi turismul și agricultura, reducând veniturile și afectând calitatea vieții locuitorilor. Prin urmare, direcțiile de cercetare a celor mai bune soluții și tehnologii sunt în continuă dezvoltare. Un rezultat direct al dezvoltării economice actuale de tip linear, **managementul deșeurilor** a devenit o problemă fundamentală a evoluției social-economice viitoare în acest context.

### 1.3. Economia circulară a deșeurilor solide

În ultimele decenii, a existat o conștientizare tot mai mare cu privire la impactul deșeurilor asupra mediului și un impuls pentru soluții durabile. Spațiul terenului limitat impune necesitatea unor opțiuni alternative pentru gestionarea unei cantități mari de deșeurii solide generate. Guvernele și organizațiile internaționale au implementat reglementări și politici menite să reducă generarea de deșeurii, să promoveze reciclarea și reutilizarea și să încurajeze tranziția de la **modelul economiei liniare**, ce presupune "a lua-a consuma-a arunca" către un **model de economie circulară**.

În modelul **economic liniar**, materiile prime sunt preluate, transformate în produse finite și vândute consumatorilor, ceea ce duce la generarea de deșeurii atunci când consumatorii în cele din urmă aruncă mărfurile apropiindu-se de încheierea ciclului lor de viață utilizabil [6,7]. Economia liniară funcționează sub ipoteza implicită că resursele sunt nelimitate și nu sunt expuse riscului de epuizare în timpul procesului de fabricare a produselor [8]. Cu toate acestea, industriile sunt din ce în ce mai concentrate pe îmbunătățirea eficienței resurselor și proceselor pe parcursul producției cât și pe etapele de consum, pentru a se alinia la principiile circularității. Aceste principii acordă prioritate deșeurilor pentru reducerea poluării, optimizarea utilizării produselor și materialelor și regenerarea naturală a sistemelor.

În principiu, **economia circulară** este construită pe mai mulți piloni, cum ar fi: proiectarea produselor cu valoare adăugată pentru a-și prelungi durata de viață, dezvoltând produse versatile pentru utilizare multifuncțională; reintroducerea sistematică a deșeurilor solide în sectorul industrial pentru reciclarea competitivă a materiilor prime secundare și adoptarea unei abordări sistemice a managementului lanțului de aprovizionare care evaluează interrelațiile dintre producția de energie, extracția

materialelor și mediu [6]. Prin adoptarea acestor principii, industriile pot trece la un flux circular de bunuri și materiale, contribuind la o utilizare mai durabilă a resurselor.

Imperativele fundamentale ale celor **3 R** (reducerea, reutilizarea și reciclarea) au fost asociate cu economia circulară. Ulterior, a fost introdusă o nouă serie de imperative, cei **6R** „reutilizare, reducere, reciclare, reproiectare, recondiționare și reutilizare”, iar ultima versiune conține 10 imperative, cei **10R** „refuzare, regândire, reducere, reutilizare, reparare, recondiționare, refabricare, reutilizare, reciclare și recuperare”.

Economia circulară nu se referă doar la reciclare, este vorba despre reproiectarea sistemelor economice și implementarea modelelor de afaceri durabile. Astfel, în literatura de specialitate se regăsesc peste 100 de definiții cu privire la economia circulară, concentrate în jurul unor concepte cheie precum: dezvoltare durabilă, abordarea sistemică (micro, mezo, macro), ierarhia deșeurilor [9]. **Ierarhia managementului deșeurilor solide** acordă prioritate **prevenirii deșeurilor**, urmărindu-se reducerea volumului și toxicității deșeurilor generate. Aceasta este urmată de **reutilizare**, etapa în care deșeurile solide sunt utilizate din nou în același scop sau pentru un nou scop. Urmează etapa de **reciclare și compostare**, în care are loc transformarea materialelor reziduale în produse noi sau materie organică. **Recuperarea energiei**, cum ar fi procesele de transformare a deșeurilor în energie, este o altă opțiune, deși în general mai puțin preferabilă din cauza poluării potențiale. Eliminarea, inclusiv **depozitarea și incinerarea fără recuperare de energie**, este opțiunea cea mai puțin dorită și este utilizată numai atunci când alte metode nu sunt viabile, Figura 2.

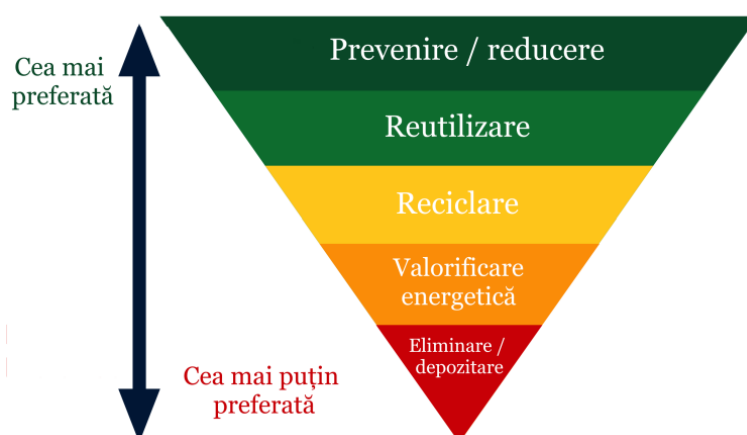


Figura 2. Ierarhia metodelor recomandate pentru gestionarea deșeurilor

Dezvoltarea unei economii complet circulare pentru fiecare tip de material poate să nu fie realizabilă. În ceea ce privește fluxurile de materiale și producția, de exemplu, deșeurile de materiale plastice pot fi integrate eficient fie într-un ciclu biologic, fie într-un ciclu tehnic. *Plasticele biodegradabile* pot fi reintroduse în siguranță în biosferă după utilizare.

*Plasticele convenționale* pot fi concepute pentru a fi reutilizate, circulând fără a intra în ciclul biologic. Esențial pentru materialele plastice în economia circulară este menținerea valorii materialelor și produselor cât mai mult timp posibil, adică crearea de valoare prin bucle închise. Evident, nu doar aspectele biologice sau tehnice fac ca o economie circulară să funcționeze. Importante în aceste activități sunt: managementul fluxurilor de materiale; logistica inversă sau verde; serviciile de separare și sortare, și, bineînțeles, serviciile de reciclare.

Gestionarea corectă a deșeurilor solide este un pas important în tranziția la o economie circulară, deoarece ajută la maximizarea recuperării și reutilizării materialelor, ceea ce reduce presiunea asupra noilor resurse naturale [10]. Literatura referitoare la economia circulară arată că este posibil să se utilizeze mecanisme de promovare a transformărilor industriale regenerative care vor deschide căi de realizare a unor practici durabile de producție și consum [11].

Unele inițiative din întreaga lume au aplicat principiile economiei circulare la deșeurile solide municipale și au încercat să evidențieze problemele cu care se confruntă în operaționalizarea acestora. Exemplele includ utilizarea deșeurilor ca resurse industriale [12], practica colectării selective [13,14] și reutilizarea deșeurilor industriale [15]. În plus, economia circulară, poate folosi efectiv fracțiunile biodegradabile și nebiodegradabile ale deșeurilor solide municipale în platforme integrate de rafinare în buclă închisă pentru recuperarea resurselor, bioenergie și fabricarea de produse cu valoare adăugată [16].

#### **1.4. Reciclarea deșeurilor solide polimerice: o componentă a economiei circulare**

Una dintre problemele globale cu care ne confruntăm astăzi este gestionarea eficientă a deșeurilor polimerice. Aceste materiale reprezintă o provocare majoră din cauza impactului lor asupra mediului și a sănătății umane. *O soluție promițătoare pentru abordarea acestei probleme constă în valorificarea prin reciclare a deșeurilor polimerice sub forma de materiale compozite.*

Materialele compozite fac parte din categoria materialelor cu proprietăți controlate sau avansate, constituind un domeniu prioritar susținut în mod deosebit pe plan mondial. Cunoașterea minuțioasă a relației microstructura-proprietăți în regiunea de interfață este cheia esențială pentru obținerea materialelor compozite. Modelarea proprietăților principale ale compozitelor (termice, mecanice de rezistență la agenți de mediu) funcție de parametrii componentelor și funcție de condițiile de obținere, permit realizarea de materiale cu proprietăți controlate cu domenii largi de aplicație.

Substanțele macromoleculare, fie că apar sub formă de materiale plastice, fibre sau cauciucuri, prezintă numeroase avantaje tehnice și economice.

În primul rând, permite reutilizarea acestor materiale în loc să fie eliminate în mediu, ceea ce reduce presiunea asupra ecosistemelor fragile și a resurselor naturale. Prin transformarea deșeurilor în materiale compozite, se poate evita extragerea de noi resurse și reducerea consumului de energie asociat cu producția de materiale noi.

De asemenea, utilizarea deșeurilor polimerice sub formă de materiale compozite poate contribui la dezvoltarea unei economii circulare, în care resursele sunt utilizate în mod eficient și durabil. Materialele compozite pot fi reciclate și refolosite în diverse aplicații, încurajând astfel un ciclu de viață lung și minimizând cantitatea de deșeurii care ajunge la depozitele de gunoi sau incineratoare.

Un alt avantaj al valorificării prin reciclare a deșeurilor polimerice sub formă de materiale compozite este reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră și a poluării mediului. Prin evitarea arderii sau îngropării acestor deșeurii și prin utilizarea lor în materiale compozite, se poate reduce impactul negativ asupra calității aerului și a mediului înconjurător. Reciclarea deșeurilor polimerice sub formă de materiale compozite poate stimula inovația în domeniul tehnologiei și designului materialelor. Procesele de reciclare și fabricație a materialelor compozite pot fi îmbunătățite și inovate pentru a obține produse finale cu proprietăți superioare și durabile.

O analiză critică în domeniul materialelor compozite relevă faptul că există soluții de reciclare a deșeurilor polimerice la nivel industrial, dar cu *costuri ridicate și/sau impact asupra mediului*. Principalele cercetări și realizări în domeniu denotă utilizarea anumitor *aditivi* [17] (ex.: anhidrida maleica, glucidil-metacrilat, etilen glucidil metacrilat, dicianamida), *materiale de umplutura* de natura anorganică [18] (ZnO, CaCO<sub>3</sub>, cenusa de termocentrala, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) sau organică (lemn), *stabilizatori UV* [20] (benzofenonă, alilamina), aplicarea unor *tratamente fizico-chimice* materialelor componente (radiații  $\gamma$  [21], *funcționalizare chimică* [22] pentru a îmbunătăți proprietățile la interfață dintre matrice și materialul de umplură.

Măsurătorile proprietăților mecanice sunt determinante pentru aceste tipuri de materiale compozite, deoarece acestea ar putea fi utilizate ca produse pentru diverse aplicații în spații închise sau în spații deschise, cum ar fi bariere de protecție, plăci de pavaj, amenajări ale locurilor de joacă și altele.

Factorii cheie cu influență asupra **proprietăților de ieșire (performanța mecanică)** a materialelor compozite sunt **legăturile interfaciale**, determinate la rândul lor de *parametrii de prelucrare, rata de dispersie a umpluturii, umectarea umpluturii, forma și dimensiunea umpluturii, proprietățile componentelor, raportul de masă al componentelor*.

## 1.5. Influența factorilor de mediu asupra materialelor compozite obținute din deșeuri

Pierderea aderenței și a forței de legătură la interfața fibră-matrice reprezintă factorul principal ce contribuie la deteriorarea proprietăților compozitelor în urma expunerii la mediul înconjurător. Din acest motiv, materialele compozite trebuie să satisfacă cerințele necesare în ceea ce privește proprietățile mecanice, cum ar fi rezistența la tracțiune, compresiune și impact, în funcție de aplicațiile specifice. Comportamentul mecanic al materialelor compozite este profund influențat de rezistența la interfață. Aderența la interfață joacă un rol crucial ce afectează în mod semnificativ proprietățile mecanice, termice și de durabilitate ale compozitului.

Aderența la interfață în sistemele compozite poate fi reglată în principal prin trei mecanisme: mecanic, mecanico-chimic sau prin legături chimice între componentele sistemului compozit. Natură aderenței la interfață într-un sistem compozit este puternic influențată de parametrii tehnologici și de compoziție, gradul de dispersie al umpluturii, proprietățile umpluturii (cum ar fi umectarea, forma și dimensiunea), proprietățile componentelor etc.

Există, de asemenea, o relație între chimia umpluturii și a matricei și gradul relativ al procesului de degradare. Mai multe rapoarte au demonstrat că majoritatea materialelor compozite pot fi degradate de atacurile factorilor agresivi de mediu.

În timp, sub acțiunea unui complex de factori agresivi de mediu, compozitele polimerice suferă o serie de transformări cunoscute sub denumirea de "îmbătrânire". Îmbătrânirea este un proces natural care constă în schimbări chimice și fizice ireversibile, pe care toate materialele le experimentează în timp. În acest sens, îmbătrânirea are două componente principale: procesul de dezvoltare în care materialul formează o microstructură internă și procesul de degradare, în care materialul își pierde integritatea. Ambele metode implică reacții fizico-chimice, dar adesea au loc și procese mecanice. Îmbătrânirea sistemelor polimerice implică diferiți **factori: naturali** (*lumină și căldură, umiditate și radiații UV*), **structurali și accidentali** (*impurități și procese de oxidare produse în timpul fabricației*), toți aceștia putând reduce semnificativ durata de viață a materialelor. Testele de îmbătrânire accelerată sunt destinate să estimeze rezistența relativă a compozitelor la deteriorare în timp. Gradul de îmbătrânire este evaluat prin menținerea compozitelor sub influența unor factori de îmbătrânire controlați pentru perioade definite, după care **proprietățile de interes (proprietățile mecanice)** sunt măsurate și comparate cu cele corespunzătoare compozitelor neîmbătrânite. Reducerea gradului de îmbătrânire poate fi realizată prin sintetizarea de noi polimeri mai rezistenți la posibila degradare, prelucrarea lor în condiții mai puțin severe sau adăugarea de stabilizatori.



Unele studii au arătat că difuzia **umidității**, de exemplu, poate îmbunătăți rezistența compozitelor sau poate degrada interfața fibră-matrice. Pe de altă parte, proprietățile mecanice ale compozitelor pot fi afectate de difuzarea umidității în rețelele lor. Pe măsură ce umiditatea difuzează în materialul compozit, legarea interfață fibre-matrice se degradează, scăzând tranziția temperaturii sticloase, se umflă, se plastificază, hidrolizează și, uneori, matricea se degradează. Pentru a determina și prezice comportamentul pe termen lung al materialelor compozite, este important să se anticipeze rata de difuzie a apei și efectele acesteia asupra atributelor rășinii. Această absorbție de apă este determinată de obicei de creșterea în greutate și de procesul de difuzie a apei, caracterizat de legea lui Fick [23].

Un alt factor important de luat în considerare este foto-îmbătrânirea, în special îmbătrânirea **UV - sub radiația solară**. Acest tip de radiație este foarte energetică și, astfel, poate degrada proprietățile mecanice ale unui compozit polimeric de-a lungul timpului, în special prin fotoliză, fotocataliză și/sau foto-oxidare, aceasta din urmă fiind cea mai prevalentă. În mod natural, deoarece fotonii UV trebuie să fie mai întâi absorbiți, dacă matricea unui compozit polimeric este impermeabilă la această radiație, nu va avea loc nicio degradare structurală a acestuia.

Degradările apar de obicei prin fragmentare de lanț și/sau reticulare de lanț la suprafața materialului. Legăturile chimice din lanțurile moleculare se pot scinda, reducând lungimea acestora și greutatea moleculară - deoarece se formează radicali - și, în cele din urmă, diminuând temperatura de tranziție vitroase a polimerului. Lanțurile mai scurte nu sunt doar mai mobile, ci sunt și capabile să cristalizeze ușor, ceea ce duce la o creștere a cristalizării și la deteriorarea asociată a matricei în timp. Acest mecanism afectează preferențial faza amorfă a unui polimer. Reticularea lanțului, degradează direct matricea polimerică, contribuind în final la formarea fisurilor și afectând durata de viață la oboseală. Acesta afectează regiunile cristaline imperfecte dar nu schimbă chimia compozitului. Ambele mecanisme, fragmentarea lanțului și reticularea, pot apărea simultan.

În plus, trebuie să se țină cont de interacțiunea dintre factori, cum ar fi combinația de aer, ca agent oxidant, cu radiația solară, care accelerează degradarea suprafeței, sau chiar disocierea radicalilor din lanțurile rupte extrem de reactive care pot reacționa, de exemplu, cu apa sau oxigenul din aer, pentru a forma medii corozive, cum ar fi PVC în radicali de clor care formează acid clorhidric (HCl), fragmentând și mai mult compozitul, reducându-i rezistența mecanică și accelerând îndepărtarea materialului.

**Temperatura** este un factor important atunci când vine vorba de proiectarea și determinarea proprietăților mecanice, chimice și fizice ale compozitelor polimer-matrice [24]. Datorită degradării pe scară largă a proprietăților mecanice ale polimerilor odată cu

creșterea temperaturii, mai ales în apropierea temperaturii de tranziție sticloasă  $T_g$ , înțelegerea răspunsului la oboseală și fluaj al acestora în aceste condiții devine imperativă.

Comportamentul compozitelor polimer-matrice se modifică nu numai în funcție de valoarea absolută a temperaturii, ci și în funcție de variația și ciclurile acesteia. Pentru a înțelege mai bine efectele temperaturii asupra polimerilor, este necesar să analizăm masa moleculară. La creșterea temperaturii, energia totală a matricei crește datorită vibrațiilor moleculelor și a segmentelor de lanț. Există diferite tipuri de mișcări moleculare în funcție de temperatură și dimensiunea unităților structurale luate în considerare [25,26].

La temperatura de tranziție vitrosă  $T_g$ , lanțurile din regiunile amorfe încep să se deplaseze unul față de celălalt, conducând la o scădere semnificativă a rigidității. În schimb, regiunile cristaline acționează ca o întărire a matricei prin structura lor ordonată. Pentru polimerii semicristalini, se observă o înmuiere ușoară și un comportament ca de „cauciuc” între temperatura de tranziție vitrosă  $T_g$  și temperatura de topire  $T_m$ , datorită în principal prezenței fazei amorfe. Doar când temperatura atinge temperatura de topire  $T_m$ , partea cristalină se topește și materialul devine lichid vâscos [25,26]. Rezistența la îmbătrânire a compozitelor polimer-matrice crește în general odată cu creșterea rigidității și/sau rezistenței. Astfel, o creștere a temperaturii poate afecta negativ performanța la îmbătrânire. Interacțiunile fluajului și fluaj-oboeseală sunt factori importanți datorită proprietăților vâscoelastice ale acestor compozite. Mai multă energie disponibilă pentru mișcarea, alunecarea și desfășurarea lanțurilor moleculare la temperaturi mai ridicate poate duce la un efect de fluaj mai pronunțat și la o durată de viață redusă la îmbătrânire.

În comparație cu alte medii, **mediul marin** este definit de condiții la fel de diverse precum salinitatea ridicată (apa de mare este bogată în săruri anorganice), presiune ridicată, curenți și niveluri scăzute de nutrienți (de exemplu, nitrat) [27], temperatura și PH diferit (în funcție de regiunea geografică și de anotimp, adâncimea apei) [27]. Desigur, acești factori, cuplați atât cu puterea ionică ridicată a apei de mare, cât și cu capacitatea tampon inerentă, pot exacerba forța motrice a degradării în comparație cu apa neutră. În ceea ce privește influența sa asupra procesului de îmbătrânire, au fost raportate rezultate similare cu cele găsite pentru apa pură [28,29]. Moleculele de apă cresc nivelurile de stres din micro fisuri la sarcini ciclice, hidroliza durează mai mult să apară, deoarece apa de mare este de obicei mai rece decât cea de apă la temperatura camerei.

Astfel, pentru a dezvolta materiale compozite durabile, este esențial să se acorde o atenție deosebită factorilor de mediu care influențează performanța structurală a acestor materiale, *încă de la începutul procesului de proiectare*.

În continuare sunt raportate rezultate privind dependența unor proprietăți și schimbările structurale produse în funcție de gradul de îmbătrânire al materialelor compozite. Compozitele dezvoltate și discutate în capitolele următoare, bazate pe deșuri

polimerice ca si matrice, cu umpluturi organice și anorganice au fost testate înainte și după îmbătrânirea accelerată. Compozitele au fost obținute prin sintetizare termică in matriță din deșeuri: *cauciuc de anvelope* ca matrice, *polietilen tereftalat (PET)*, *etilenă de densitate mare (HDPE)*, *policlorura de vinil (PVC)*, *polistiren (PS)*, *lemn* ca umpluturi organice și *nanoparticule de  $TiO_2$* , *caramidă*, *oxid de calciu (CaO)*, *oxid de zinc (ZnO)* ca umplutură anorganică. Înainte și după testele de îmbătrânire, proprietățile de ieșire mecanică sunt investigate, comparate și discutate pentru a permite utilizarea compozitelor ca produse în aplicații în aer liber.

## CAPITOLUL 2

---

### 2. Realizări științifice

#### 2.1. Cercetări experimentale privind valorificarea prin reciclare a deșeurilor polimerice de tip de mase plastice și cauciuc

2.1.1. Efectul funcționalizării unor componente din compozite pe baza de deșeuri polimerice

2.1.2. Efectul conținutului de deșeuri de polietilen tereftalat asupra durabilității și proprietăților mecanice ale compozitelor cu matrice de cauciuc

#### 2.2. Cercetări experimentale privind valorificarea prin reciclare a deșeurilor polimerice și a deșeurilor de module fotovoltaice monocristaline

#### 2.3. Cercetări experimentale privind valorificarea prin reciclare a deșeurilor polimerice alături de filleri anorganici

2.3.1. Efectul sinergic al umpluturii  $\text{TiO}_2$  asupra proprietăților mecanice ale nanocompozite polimerice

2.3.2. Îmbătrânirea accelerată a compozitelor polimerice pe bază de deșeuri cu umpluturi  $\text{TiO}_2$

2.3.3. Influența temperaturii asupra performanței compozitelor pe bază de deșeuri cauciuc-PET-HDPE cu diferite umpluturi anorganice

2.3.4. Interfețe și proprietăți mecanice ale compozitelor cauciuc-polietilen tereftalat-lemn-CaO

2.3.5. Influența deșeurii de tip cenușă asupra proprietăților compozitelor obținute pe baza de deșeuri

2.3.6. Studiul asupra rezistenței la radiațiile ultraviolete a compozitelor pe baza de deșeuri, cauciuc-PET-HDPE-lemn și filleri anorganici CaO, cenușă de termocentrală

#### 2.4. Cercetări experimentale privind valorificarea prin reciclare a deșeurilor provenite din categoria deșeurilor din construcții și demolări

2.4.1. Compozite durabile cu combinații sinergice de deșeuri de construcții și demolări: cauciuc, HDPE, PS și cărămidă

---

Acest capitol cuprinde o mare parte din cercetările proprii concretizate în principalele rezultate științifice publicate în jurnale cotate ISI. Direcțiile științifice principale pe care le-am abordat în cadrul activității mele de cercetare au fost axate pe valorificarea prin reciclare a deșeurilor solide cu dezvoltarea de materiale compozite cu aplicații

indoor/outdoor și determinarea stabilității/durabilității acestora sub influența factorilor de mediu ca agenți de îmbătrânire.

## 2.1. Cercetări experimentale privind valorificarea prin reciclare a deșeurilor polimerice

### 2.1.1. Efectul funcționalizării anumitor componente din compozite pe baza de deșuri polimerice

În ideea valorificării unei cantități cât mai mare de deșuri de polietilen tereftalat (PET), acest studiu a investigat un proces de funcționalizare a acestora pentru dezvoltarea de compozite cauciuc-PET-HDPE [30]. Funcționalizarea reprezintă o metodă practică și eficientă de îmbunătățire a interfeței dintre matrice (deșuri de cauciuc) și materialele de umplutură (deșuri PET și HDPE), fără a recurge la alte substanțe toxice.

Problemele principale întâmpinate în dezvoltarea materialelor compozite pe bază de cauciuc și PET includ formarea de interfețe slabe și separarea fazelor, cauzate de incompatibilitatea acestor componente. Aceste aspecte au generat tensiuni interfaciale ridicate și, în general, proprietăți fizico-chimice slabe. În încercarea de a dezvolta compozite complet bazate pe deșuri, studiile anterioare au demonstrat că deșurile de polietilenă de înaltă densitate (HDPE) facilitează formarea de interfețe puternice între cauciuc și PET [31]. Pe lângă efectul de compatibilitate, utilizarea HDPE poate reduce temperatura de procesare, poate sprijini aderența la interfață și poate contribui la reduceri de costuri în procesul de fabricație.

Compozitele au forțe intermoleculare slabe între componentele nepolare sau ușor polare. Prin urmare, procentul de PET raportat în compozitele anterioare a fost limitat (35%) [31,32]. Cu toate acestea, rezistența la tracțiune a PET ( $47 \text{ N/mm}^2$ ) este aproape dublă în comparație cu a cauciucului ( $22 \text{ N/mm}^2$ ); astfel, includerea deșeurilor de PET într-un procent mai mare în matricea de cauciuc, ar putea fi de interes în obținerea de *compozite cu performanțe mecanice mai mari și cu costuri reduse, printr-un proces ieftin și cu consum energetic mai mic.*

Pentru a crește conținutul de PET, ar trebui dezvoltate interfețe cu rezistență crescută și o cale este creșterea polarității suprafeței componentelor prin funcționalizare. Practic, funcționalizarea polimerilor are ca scop îmbunătățirea compatibilității cu alți polimeri sau ca tratament reactiv, folosind agenți în diverse amestecuri, pentru a obține materiale compozite cu morfologie controlată și proprietăți mecanice bune.

O compatibilitate sporită poate fi obținută și prin adaptarea morfologiei amestecurilor, prin scăderea dimensiunii fazei dispersate sau prin îmbunătățirea aderenței interfaciale dintre faze și prin minimizarea tensiunii interfaciale [33,34,35]. Literatura menționează că suprafețele PET pot fi funcționalizate prin hidroliză [36,37], reducere [38], glicoliză

[39,40], aminoliza [41,42], aminare [43] și carboxilare [44]. Aceste procese au fost efectuate pentru a introduce/atașa la suprafața PET grupări reactive (hidroxil, eter, amino, amină, carboxil etc.), care pot ajusta energia liberă de suprafață, pentru a crește legăturile de hidrogen și pentru a facilita legarea chimică între materialele componente.

### Valorificarea deșeurilor solide prin obtinere de materiale compozite

Deșeurile polimerice de tip cauciuc de la anvelope, polietilen tereftalat (PET) și polietilena de înalta densitate (HDPE) au fost valorificate prin reciclare sub forma de materiale compozite pentru diverse aplicații în spații închise sau deschise.

În studiul prezentat, funcționalizarea PET a fost efectuată cu polietilen glicol (PEG 400, 1%) și dodecil sulfat de sodiu (SDS 1%). Prin funcționalizarea PET-ului, aderența și proprietățile de suprafață ale materialelor compozite pot fi controlate. Pentru funcționalizare, PET-ul măcinat a fost introdus în soluția de surfactant 1% (SDS, respectiv PEG 400), timp de o oră. Apoi, acesta a fost supus unui proces de uscare în etuva la 80 °C timp de 60 de minute și utilizat pentru obținerea compozitelor. Au fost dezvoltate materiale compozite urmărind valorificarea unei cantități cât mai mari de deșeu PET (<35%). Materiale compozite de tip cauciuc – PET – HDPE s-au obținut prin sintetizare în matriță utilizând o etuva termostatică tip ECV 200–300. S-au obținut compozite cu raport de masă cauciuc : PET : HDPE = (60 - x) : x : 5, unde x = 35; 40; 45, tratare termică timp de 60 de minute, respectiv 30 de minute la temperaturi de 220 °C și 240 °C. Parametrii tehnologici și de compoziție, codurile și tipurile de materiale compozite obținute sunt prezentate în Tabel 1.

**Tabel 1.** Parametrii tehnologici și de compoziție pentru materiale compozite obținute

| Compoziția probelor<br>(% masă)    | Timp de<br>obținere<br>[min] | T <sub>obținere</sub><br>[°C] | Probe cu            |                           |                           |
|------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|
|                                    |                              |                               | PET<br>Tip <b>N</b> | PET – SDS<br>Tip <b>S</b> | PET – PEG<br>Tip <b>P</b> |
| rubber : PET : HDPE<br>60 : 35 : 5 | 60                           | 220                           | 1a - AN             | 1a - AS                   | 1a - AP                   |
|                                    |                              | 240                           | 1b - AN             | 1b - AS                   | 1b - AP                   |
| 220                                |                              | 1a - BN                       | 1a - BS             | 1a - BP                   |                           |
| 240                                |                              | 1b - BN                       | 1b - BS             | 1b - BP                   |                           |
| 220                                |                              | 1a - CN                       | 1a - CS             | 1a - CP                   |                           |
| 240                                |                              | 1b - CN                       | 1b - CS             | 1b - CP                   |                           |
| rubber : PET : HDPE<br>60 : 35 : 5 | 30                           | 220                           | 2a - AN             | 2a - AS                   | 2a - AP                   |
|                                    |                              | 240                           | 2b - AN             | 2b - AS                   | 2b - AP                   |
| 220                                |                              | 2a - BN                       | 2a - BS             | 2a - BP                   |                           |
| 240                                |                              | 2b - BN                       | 2b - BS             | 2b - BP                   |                           |
| 220                                |                              | 2a - CN                       | 2a - CS             | 2a - CP                   |                           |
| 240                                |                              | 2b - CN                       | 2b - CS             | 2b - CP                   |                           |

### Testarea și caracterizarea materialelor compozite

Compozite pe baza de deșuri cauciuc : PET : HDPE au fost caracterizate din punct de vedere al valorilor energiei de suprafață (evaluate prin măsurători ale unghiului de contact cu apa) și morfologiei suprafeței prin utilizarea microscopiei electronice cu scanare (SEM). Schimbările structurale și conformaționale au fost investigate prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) în timp ce structura cristalină a fost studiată prin difracție de raze X (XRD). Aderența interfacială îmbunătățită, stabilitatea termică și proprietățile mecanice (stres-deformare, compresiune și rezistență la impact) ale compozitelor au fost corelate cu funcționalizarea PET în soluție de surfactant neionic (PEG) și anionic (SDS).

În urma funcționalizării, starea suprafeței PET se va schimba, interfețele din compozit ar putea conține legături diferite, iar temperaturile de tranziție vor fi modificate; procesul de funcționalizare necesită reoptimizarea compoziției și a parametrilor tehnici: procentul de PET în compozit, temperatura de prelucrare și durata sa.

#### Proprietăți mecanice

Proprietățile mecanice sunt de interes, permițând identificarea aplicației cel mai potrivite pentru compozitele adaptate. Rezultatele testelor mecanice ale compozitelor obținute prin tratare termică în matrită timp de 60 de minute (Tip 1) sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabel 2. Proprietăți mecanice pentru probele Tip 1

| Probe cu PET ne-funcționalizat obținute în 60 minutes     |                      |           |                                       |                           |                       |  |                                |
|---|----------------------|-----------|---------------------------------------|---------------------------|-----------------------|--|--------------------------------|
| Type  | Samples              | T<br>[°C] | $\sigma_{tr}$<br>[N/mm <sup>2</sup> ] | E<br>[N/mm <sup>2</sup> ] | F <sub>c</sub><br>[N] | R <sub>c</sub><br>[N/mm <sup>2</sup> ] | Impact<br>[kJ/m <sup>2</sup> ] |
| 1a-AN   | cauciuc : PET : HDPE | 220       | 1.21                                  | 0.89                      | 3541                  | 25.41                                  | 9.36                           |
| 1b-AN   | 60 : 35 : 5          | 240       | 1.57                                  | 2.56                      | 6966                  | 69.66                                  | 12.12                          |
| 1a-BN   | cauciuc : PET : HDPE | 220       | 1.35                                  | 1.09                      | 2540                  | 25.40                                  | 12.05                          |
| 1b-BN   | 55 : 40 : 5          | 240       | 0.85                                  | 1.31                      | 3120                  | 31.20                                  | 10.56                          |
| Probe cu PET funcționalizat în SDS obținute în 60 minutes |                      |           |                                       |                           |                       |  |                                |
| 1a-AS   | cauciuc : PET : HDPE | 220       | 1.38                                  | 4.06                      | 5534                  | 55.34                                  | <b>32.85</b>                   |
| 1b-AS   | 60 : 35 : 5          | 240       | 1.09                                  | 1.06                      | 3938                  | 39.38                                  | 32.50                          |
| 1a -BS  | cauciuc : PET : HDPE | 220       | 1.15                                  | 2.05                      | 5281                  | 52.81                                  | 31.80                          |
| 1b-BBS  | 55 : 40 : 5          | 240       | 1.13                                  | 1.75                      | 4526                  | 45.26                                  | 26.96                          |
| 1a-CS   | cauciuc : PET : HDPE | 220       | 0.97                                  | 1.92                      | <b>6123</b>           | 61.23                                  | 21.32                          |
| 1b-CS   | 50 : 45 : 5          | 240       | <b>1.21</b>                           | 2.15                      | 5708                  | 57.08                                  | 25.18                          |
| Probe cu PET funcționalizat în PEG obținute în 60 minutes |                      |           |                                       |                           |                       |  |                                |
| 1a-AP   | cauciuc : PET : HDPE | 220       | 1.02                                  | 0.27                      | 4006                  | 40.06                                  | <b>25.94</b>                   |
| 1b-AP   | 60 : 35 : 5          | 240       | 1.15                                  | 0.38                      | 4679                  | 46.79                                  | 23.59                          |
| 1a-BP   | cauciuc : PET : HDPE | 220       | 1.08                                  | 0.52                      | 3896                  | 38.96                                  | 14.83                          |
| 1b-BP   | 55 : 40 : 5          | 240       | 1.06                                  | 0.46                      | 4484                  | 44.84                                  | 18.01                          |
| 1a-CP   | cauciuc : PET : HDPE | 220       | <b>2.01</b>                           | 1.20                      | <b>5141</b>           | 51.41                                  | 20.58                          |
|   | 50 : 45 : 5          | 240       | 1.87                                  | 0.84                      | 4384                  | 43.84                                  | 18.06                          |

Datele din literatură arată că funcționalizarea PET-ului îmbunătățește proprietățile mecanice ale compozitelor. Cea mai mare valoare a rezistenței la tracțiune a fost de 2,01 N/mm<sup>2</sup> pentru compozitul 1a-CP dezvoltat în acest studiu, dar mai mică decât cea a compozitului CNT/PMMA (4,1 N/mm<sup>2</sup> pentru compozitul cu 12% în greutate de CNT/PMMA) [45] și a compozitului grafen/LDPE (12,5 N/mm<sup>2</sup>) [46]. Cu toate acestea, funcționalizarea nu îmbunătățește întotdeauna proprietățile mecanice, cum ar fi în cazul nanocompozitelor de poliuretan pe bază de apă (WPU) întărite cu foi de grafen funcționalizat (FGSs) [47] unde rezistența la tracțiune și alungirea la rupere, măsurate la deformare mare, au scăzut odată cu creșterea FGS în nanocompozit.

Rezultatele din acest articol arată că pentru un compozit care conține doar deșeuri, funcționalizarea surfactantului PET reprezintă o cale eficientă și cu costuri reduse de îmbunătățire a interfețelor și implicit a proprietăților mecanice. Pentru probele nefuncționalizate (tip N), cele mai bune proprietăți mecanice (rezistența la tracțiune și compresiune) sunt obținute pentru compozitul 1b-AN; prin creșterea procentului de PET, Probele devin din ce în ce mai casante, iar amestecul care conține 45% PET nu a condus efectiv la o structură de compozit agregat.

După funcționalizarea PET-ului, o cantitate mai mare de PET (P45%) ar putea fi incorporată în compozit și rezistența mecanică este modificată semnificativ, atât pentru probele de tip S, cât și pentru cele de tip P (PET-SDS și PET-PEG). Probele de tip S (conținând PEG-SDS) obținute la 220 °C au proprietăți mecanice îmbunătățite în ceea ce privește compresiunea și impactul față de cele obținute la 240 °C, în concordanță cu gradul de cristalinizare. Probele de tip 1a-CS prezintă o rezistență remarcabilă la compresiune datorită cantității mai mari de PET-SDS încorporată în matrice, dezvoltându-se interfețe mai puternice (confirmate de analiza FTIR). Funcționalizarea PET-ului îmbunătățește procesarea compozitelor prin scăderea temperaturii de întărire, așa cum arată analiza termică. Rezultatele arată că funcționalizarea PET-ului cu SDS are un efect mai puternic decât cu PEG, prin posibile conjugări electronice ca as  $e^-(p-\pi)$ ,  $e^-(p-p)$  și prin schimbările conformatorilor trans-gauche, făcându-l mai reactiv. În acest caz, s-au dezvoltat noi interfețe fizico-chimice PET-cauciuc, PET-HDPE și cauciuc-HDPE, în principal bazate pe interacțiuni electrostatice mai puternice promovate de SDS-ul anionic în comparație cu PEG-ul polar.

Aceste rezultate susțin și presupunerile făcute pe baza datelor SEM și EDX, care arată structuri mai dense pentru compozitele de tip S. Este important de subliniat că proba cu cel mai mare conținut de PET din seria compozitelor de tip P arată, de asemenea, cea mai mare rezistență mecanică/la tracțiune, datorită noilor interfețe mecano-fizice dintre partea hidrocarbonată a PET-ului funcționalizat și partea nesaturată a cauciucului/HDPE-ului. Aceste rezultate arată că PET-ul poate fi incorporat într-o cantitate mai mare dacă



este funcționalizat și aplicația finală (care necesită rezistență la tracțiune și/sau compresiune și/sau rezistență la impact) va indica tipul de agent de funcționalizare de selectat.

Pentru a obține aceste tipuri de compozite printr-un proces cu un consum energetic mai scăzut, durata de prelucrare a fost redusă la 30 de minute și rezultatele testelor mecanice sunt prezentate în Tabelul 3.

**Tabel 3.** Proprietăți mecanice pentru probele obținute la 30 de minute

| Probe cu PET ne-funcționalizat obținute în 30 minutes     |                      |           |                                       |                           |                       |  |                                |
|---|----------------------|-----------|---------------------------------------|---------------------------|-----------------------|--|--------------------------------|
| Type  | Samples              | T<br>[°C] | $\sigma_{tr}$<br>[N/mm <sup>2</sup> ] | E<br>[N/mm <sup>2</sup> ] | F <sub>c</sub><br>[N] | R <sub>c</sub><br>[N/mm <sup>2</sup> ] | Impact<br>[kJ/m <sup>2</sup> ] |
| 2a-AN   | cauciuc:PET : HDPE   | 220       | 0.89                                  | 0.89                      | 2145                  | 21.45                                  | 10.52                          |
| 2b-AN   | 60 : 35 : 5          | 240       | 0.93                                  | 1.56                      | 3156                  | 31.56                                  | 12.56                          |
| 2a-BN   | cauciuc : PET : HDPE | 220       | 0.72                                  | 1.09                      | 3568                  | 35.68                                  | 11.45                          |
| 2b-BN   | 55 : 40 : 5          | 240       | 1.01                                  | 0.85                      | 3522                  | 35.22                                  | 9.36                           |
| Probe cu PET funcționalizat în SDS obținute în 30 minutes |                      |           |                                       |                           |                       |  |                                |
| 2a-AS   | cauciuc : PET : HDPE | 220       | 1.32                                  | 4.165                     | 9448                  | 94.48                                  | 39.66                          |
| 2b-AS   | 60 : 35 : 5          | 240       | 0.98                                  | 0.351                     | 9097                  | 90.97                                  | 29.36                          |
| 2a-BS   | cauciuc : PET : HDPE | 220       | 1.25                                  | 1.956                     | 7649                  | 76.49                                  | 18.66                          |
| 2b-BS   | 55 : 40 : 5          | 240       | 1.25                                  | 1.956                     | 9587                  | 95.87                                  | 41.50                          |
| 2a-CS   | cauciuc : PET : HDPE | 220       | <b>1.56</b>                           | 3.647                     | <b>15878</b>          | 158.78                                 | <b>43.72</b>                   |
| 2b-CS   | 50 : 45 : 5          | 240       | 1.11                                  | 0.421                     | 10958                 | 109.58                                 | 31.80                          |
| Probe cu PET funcționalizat în PEG obținute în 30 minutes |                      |           |                                       |                           |                       |  |                                |
| 2a-AP   | cauciuc : PET : HDPE | 220       | 1.20                                  | 2.41                      | 8921                  | 89.21                                  | 30.12                          |
| 2b-AP   | 60 : 35 : 5          | 240       | 0.92                                  | 1.79                      | 7436                  | 74.36                                  | 31.79                          |
| 2a-BP   | cauciuc : PET : HDPE | 220       | 1.07                                  | 1.21                      | 7027                  | 70.27                                  | 21.39                          |
| 2b-BP   | 55 : 40 : 5          | 240       | 1.31                                  | 2.55                      | 8431                  | 84.31                                  | <b>35.71</b>                   |
| 2a-CP   | cauciuc : PET : HDPE | 220       | <b>1.47</b>                           | 2.24                      | <b>9425</b>           | 94.25                                  | 28.36                          |
|   | 50 : 45 : 5          | 240       | 1.12                                  | 2.41                      | 9178                  | 91.78                                  | 32.84                          |

Probele obținute la 30 de minute cu PET nefuncționalizat au înregistrat o rezistență mai scăzută în comparație cu Probele obținute în timp de 60 de minute de matrițare, evidențiind că, fără funcționalizare, timpul de 30 de minute de prelucrare nu sunt suficiente pentru dezvoltarea unor interfețe potrivite. Compozitele funcționalizate cu PET arată o creștere semnificativă a rezistenței la compresiune și a rezistenței la impact, păstrând totodată o bună rezistență la tracțiune. Interfața joacă un rol important în proprietățile mecanice ale acestor materiale compozite, deoarece aici are loc transferul de încărcare de la matrice la faza dispersată.

Compozitele cu PET funcționalizat au prezentat îmbunătățiri considerabile în proprietățile mecanice față de amestecurile cu PET nefuncționalizat, ca urmare a unei mai bune aderențe la utilizarea PET-ului funcționalizat. În plus, acest lucru poate fi rezultatul

unor procese de degradare oxidative mai puțin pronunțate care pot afecta atât componentele, cât și interfețele. Aceste probe au, de asemenea, valori mai mari ale modulului de elasticitate, deoarece PET-ul funcționalizat are un modul de elasticitate mai mare, care oferă mai puține mijloace de absorbție sau disipare a energiei. Probele de tip S, în special proba 2a-CS, au rezistență la compresiune și o bună rezistență la tracțiune și impact, fiind cele mai bune din seria de tip S (și cele mai bune din punct de vedere al rezistenței la compresiune), deoarece cauciucul își menține mai bine proprietățile elastomerice în timpul duratei mai scurte de prelucrare. În probele de tip P, rezistența mecanică este mai mică în comparație cu compozitele de tip S; totuși, în această serie, o cantitate de 45% PET a permis obținerea unei rezistențe mecanice mai mari, iar proba 2b-CP are, de asemenea, o valoare ridicată a modulului lui Young. Influența semnificativă a componentei funcționalizate susține presupunerea că SDS sau PEG este introdus între lanțurile macromoleculare, modificând nu numai sarcina de suprafață, ci și promovând relaxarea interfeței. Această presupunere este confirmată de rezistența mare la compresiune în comparație cu probele de referință (cu PET nefuncționalizat).

#### Compoziție și proprietăți structurale

Analiza structurii chimice, a interfeței legăturilor componente PET (nefuncționalizat și funcționalizat) și a compozitelor a fost investigată folosind Spectroscopia în Infraroșu cu Transformare Fourier. Spectrele FTIR ale compozitelor conțin mai multe benzi care aparțin componentelor de bază, dar noi benzi apar ca rezultat al adeziunii mecanice în timpul procesării, împreună cu legături fizice sau chimice formate între componente datorită afinității lor sau datorită proceselor oxidative, cu dezvoltarea de noi interfețe. Spectrele FTIR ale PET-ului nefuncționalizat și funcționalizat sunt prezentate în Figura 3a–c.

Spectrele FTIR ale PET-ului nefuncționalizat prezintă benzi specifice la  $1018\text{ cm}^{-1}$  și  $873\text{ cm}^{-1}$ , atribuite configurației gauche/amorfe. Banda puternică la  $1715\text{ cm}^{-1}$  indică cristalinizarea PET-ului, cu grupurile carbonil coplanare cu inelele de benzen. Deplasări ale benzilor, cum ar fi cea la  $944\text{ cm}^{-1}$ , confirmă cristalinizarea în PET.

PET-ul funcționalizat (PET-SDS și PET-PEG) prezintă deplasări ale benzilor, indicând o scădere a cristalinizării. Deplasări ale maximelor de reflectanță pentru anumite benzi indică modificări în vecinătatea dipolilor din polimeri. Spectrele PET-SDS arată schimbări structurale și conformaționale, evidențiate prin benzile specifice ale grupului  $-\text{SO}_3\text{H}$ . În spectrele compusilor PET-SDS și PET-PEG lipsesc benzi specifice PET-ului nefuncționalizat, indicând formarea de noi interfețe fizico-chimice. Apar benzi noi specifice degradării oxidative, evidențiind modificări în lanțurile macromoleculare.

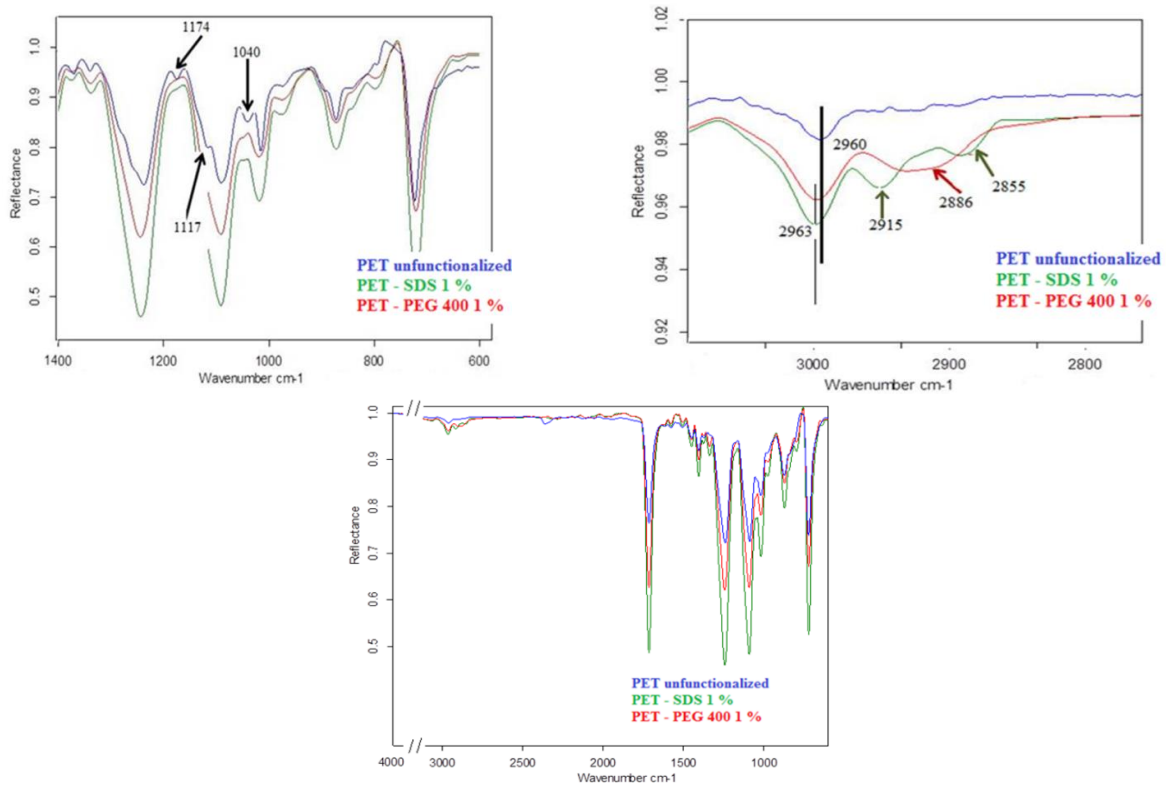
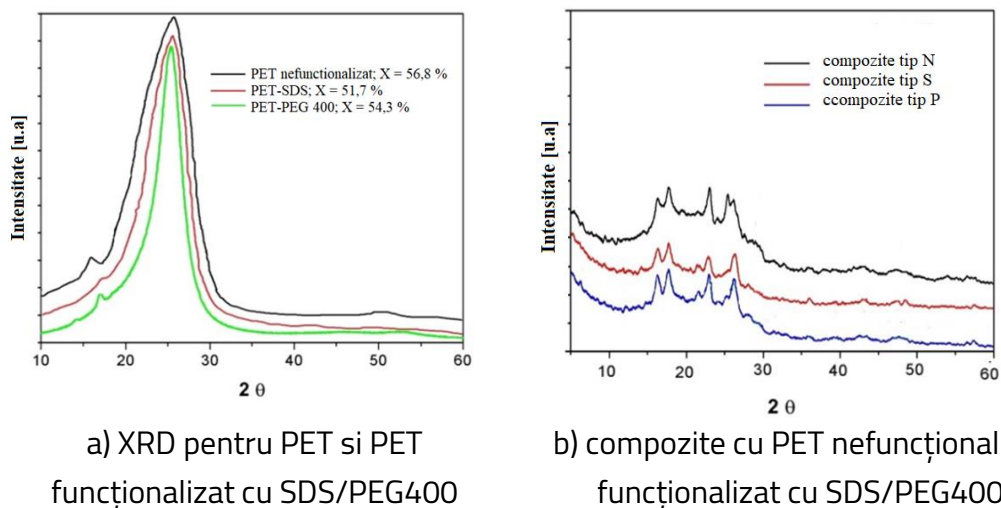


Figura 3. Spectre FTIR pentru PET nefuncționalizat, PET-SDS și PET-PEG (a-c)



a) XRD pentru PET și PET funcționalizat cu SDS/PEG400

b) compozite cu PET nefuncționalizat funcționalizat cu SDS/PEG400

Figura 4 Difracția XRD ale probelor analizate

Degradarea oxidativă (absența benzii  $2839\text{ cm}^{-1}$ ) are loc cu obținerea unui radical nou care inițiază reacții chimice în compozit, implicând grupele C=O sau -OH intramoleculare (banda  $2128\text{ cm}^{-1}$ ) și depolarizând suprafața. Benzile noi din spectrele PET funcționalizat ( $2915\text{ cm}^{-1}$  și  $2855\text{ cm}^{-1}$  pentru PET-SDS;  $2886\text{ cm}^{-1}$  pentru PET-PEG corespunzând

vibrațiilor  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) confirmă schimbările de suprafață în structura PET-ului, Figura 3. Spectrele FTIR ale probelor obținute la 30 de minute prezintă benzi similare cu probele obținute în 60 de minute, dar cu intensități mai mari.

În seria de compozite de tipul 1, probele 1b-BS și 1a-AP au înregistrat cele mai mari grade de cristalinizare (34,1% și 34,7%), conform prezentării din Tabelul 4 și Figura 4, în timp ce pentru probele de tipul 2 valorile scad ușor cu 1–1,5%. Datele din Tabelul 4 evidențiază că efectul SDS poate fi observat în mod clar la temperatura de prelucrare mai mare (240 °C) și la un procentaj mare de PET (40% și 45%), acționând ca un posibil plastifiant și producând structuri ordonate cu o cristalinizare crescută.

**Tabelul 4.** Valorile procentuale ale cristalinității compozitelor cauciuc-PET-HDPE

| Procentul de cristalinitate a probelor obținute în timp de 60 de minute |              |         |              |         |              |
|---|--------------|---------|--------------|---------|--------------|
| PET   | $\chi_c$ [%] | PET-SDS | $\chi_c$ [%] | PET-PEG | $\chi_c$ [%] |
| 1a - AN   | 28.8         | 1a - AS | 30.3         | 1a - AP | 34.7         |
| 1b - AN   | 27.5         | 1b - AS | 27.0         | 1b - AP | 27.1         |
| 1a - BN   | 27.2         | 1a - BS | 32.0         | 1a - BP | 29.1         |
| 1b - BN   | 29.2         | 1b - BS | 34.1         | 1b - BP | 33.4         |
| 1a - CN   | 25.6         | 1a - CS | 28.2         | 1a - CP | 25.7         |
| 1b - CN   | 23.4         | 1b - CS | 31.1         | 1b - CP | 28.4         |
| Procentul de cristalinitate a probelor obținute în timp de 30 de minute |              |         |              |         |              |
| PET   | $\chi_c$ [%] | PET-SDS | $\chi_c$ [%] | PET-PEG | $\chi_c$ [%] |
| 2a - AN   | 31.5         | 2a - AS | 32.7         | 2a - AP | 29.8         |
| 2b - AN   | 23.6         | 2b - AS | 26.6         | 2b - AP | 27.9         |
| 2a - BN   | 27.6         | 2a - BS | 30.5         | 2a - BP | 31.5         |
| 2b - BN   | 28.2         | 2b - BS | 33.7         | 2b - BP | 33.6         |
| 2a - CN   | 25.4         | 2a - CS | 24.7         | 2a - CP | 28.8         |

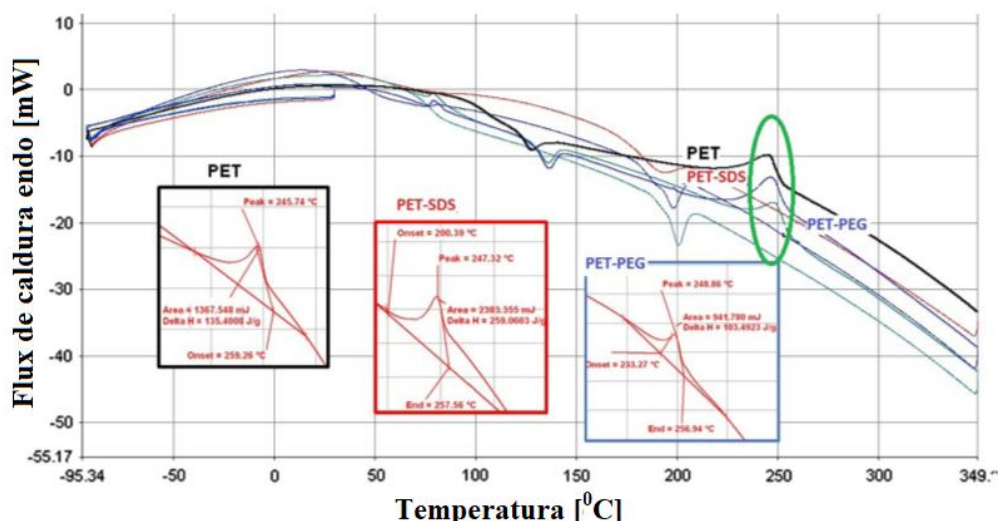
Conform rezultatelor experimentale, cristalinizarea compozitelor a fost sugerată a fi cauzată de funcționalizarea PET-ului (cu SDS și PEG 400) și migrația nucleelor la interfață sau mobilitatea lanțului modificată la interfață. Această modificare furnizează procese de nucleație pentru formarea cristalitelor, cu o creștere ulterioară a modulelor de tracțiune și a rezistenței mecanice a compuşilor. Creșterea conținutului de PET scade ușor gradul de cristalinizare și un efect similar este observat la perioade de prelucrare mai lungi. Pentru ambele perioade de prelucrare (60 și 30 de minute), cele mai mari grade de cristalinizare corespund probelor care conțin 40% PET obținute la 240°C, funcționalizate cu SDS (Probele 1b-BS, 2b-BS) și cu PEG (1b-BP și 2b-BP).

### Proprietățile termice

Analiza termică (DSC) este în concordanță cu rezultatele FTIR, sugerând o modificare a comportamentului termic al PET-ului datorită funcționalizării. Calorimetria cu scanare diferențială (analiza DSC) a arătat că proba PET-SDS a înregistrat cea mai scăzută temperatură de topire ( $T_m = 200,39 \text{ }^\circ\text{C}$ ), Tabel 5 și Figura 5. Temperaturile de tranziție reduse și entalpiile de topire ale PET-ului funcționalizat sugerează că aceste compozite pot fi obținute la temperaturi mai mici de  $240^\circ\text{C}$  (temperatură optimizată anterior pentru aceste tipuri de compozite cu conținut mai scăzut de PET).

**Tabel 5** Parametrii termofizici pentru PET, PET-SDS, PET-PEG

| Materials | $T_m$<br>[ $^\circ\text{C}$ ] | $\Delta H_m$ [J/g] | $T_{\text{crist}}$<br>[ $^\circ\text{C}$ ] | $\Delta H_m$<br>[J/g] | $T_g$<br>[ $^\circ\text{C}$ ] | $\Delta C_p$<br>[J/g $^\circ\text{C}$ ] |
|-----------|-------------------------------|--------------------|--|-----------------------|-------------------------------|---|
| PET       | <b>259.26</b>                 | 135.40             | 117.71                                     | -65.15                | 55.20                         | 1.83                                    |
| PET-SDS   | <b>200.39</b>                 | 259.06             | 147.97                                     | -33.66                | 44.72                         | 3.31                                    |
| PET-PEG   | <b>233.27</b>                 | 103.49             | 206.50                                     | -29.94                | 46.48                         | 3.55                                    |



**Figura 5** Calorimetrie diferențială de scanare pentru PET nefuncționalizat, PET-SDS și PET-PEG

### Proprietăți de suprafață

Prin adăugarea PET-ului funcționalizat în compozite, s-a urmărit controlul tensiunii interfaciale pentru a promova aderența între componentele amestecate, rezultând structuri mai dense în compozite. Cu toate acestea, funcționalizarea PET-ului va influența și suprafața compozitelor. Prin urmare, măsurătorile unghiului de contact au fost realizate pentru a evidenția natura schimbărilor și energia de suprafață a compozitelor. Într-o primă etapă, contribuțiile polare și dispersive ale energiilor de suprafață au fost calculate pentru componenta PET, pe baza valorilor inițiale ale unghiului de contact, datele fiind prezentate în Tabelul 6.

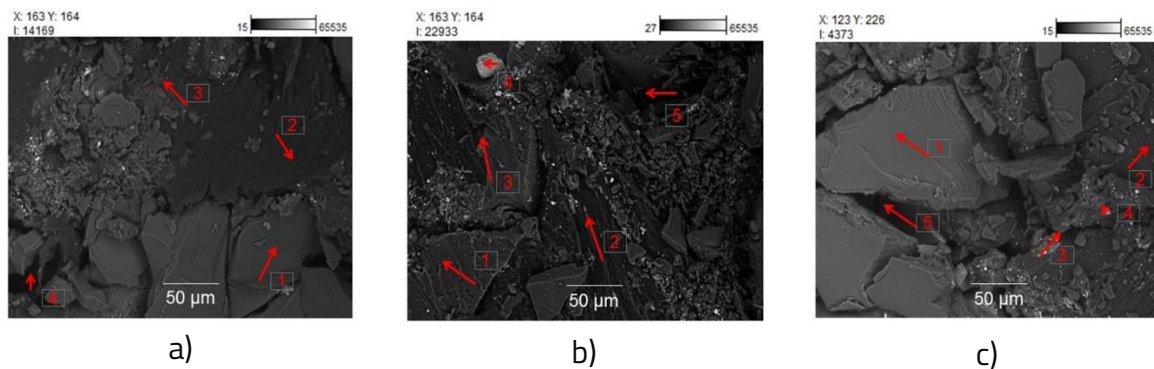
**Tabel 6** Valoarea unghiului de contact și a tensiunii superficiale

| Material | $\theta_{\text{apa}}$<br>[°] | $\theta_{\text{sare}}$<br>[°] | $\sigma_{SV}$<br>[mN/m] | $\sigma_{SV}^p$<br>[mN/m] | $\sigma_{SV}^d$<br>[mN/m] | Polarity<br>[%] |
|----------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
| PET      | 79                           | 85                            | 33.21                   | 11.05                     | 22.16                     | 33.27           |
| PET/SDS  | 72                           | 68                            | 45.41                   | 31.50                     | 13.19                     | 69.36           |
| PET/PEG  | 81                           | 87                            | 59.12                   | 37.23                     | 21.89                     | 62.97           |

Funcționalizarea PET-ului cu SDS și PEG 400, crește energia de suprafață, datorită dezvoltării unei zone dominate de componente polare, cu o creștere semnificativă a  $\sigma_{SV}^p$ . Acest lucru reprezintă peste 69,36% din energia totală de suprafață pentru PET–SDS și 62,97 % pentru PET–PEG. Astfel, proba de PET funcționalizat cu SDS prezintă cele mai bune proprietăți hidrofilice și poate fi umezită cel mai bine de soluțiile de NaCl, confirmând grupurile polare uniform distribuite la suprafață. Efectul opus, reprezentat de energii de suprafață scăzute (cu componenta predominant dispersivă), este înregistrat pentru probele cu PET nefuncționalizat. Pentru componenta PET–PEG, a fost înregistrată cea mai mare valoare a unghiului de contact; totuși, cea mai mare energie de suprafață a fost găsită pentru această probă (cu componentă polară predominantă, 37,23 mN/m, dată de cantitatea de oxigen prezentă în PEG), confirmând efectul PEG care promovează o mai mare omogenitate a sarcinii de suprafață. Aceste rezultate sunt în concordanță cu analiza FTIR și indică faptul că funcționalizarea poate fi un instrument pentru a controla hidrofilicitatea/hidrofobicitatea suprafețelor compozitelor.

Valorile corespunzătoare probelor obținute timp de 30 de minute arată un efect mai semnificativ al temperaturii de prelucrare, care conduce la o energie de suprafață mai mare pentru toate probele (cu excepția uneia, 2b\_AN). Acest lucru poate fi rezultatul oxidărilor mai rapide care, la durate de prelucrare mai lungi de procesare (60 de minute), pot promova în continuare legături interfaciale și o redistribuție a suprafeței componentelor. Această presupunere este de asemenea susținută de variația inversă a energiei de suprafață cu compoziția de PET, înregistrată pentru ambele serii de mostre de PET funcționalizate (Tip S și Tip P).

Datele de energie de suprafață evidențiază sensibilitatea compoziției și morfologiei suprafeței față de parametrii de prelucrare; prin urmare, s-au efectuat investigații suplimentare pe imagini SEM (morfologie) și analiză EDX (compoziție de suprafață), iar rezultatele sunt prezentate în Figura 6.



**Figura 6** Imagini SEM ale probelor: (a) 2b-AN; (b) 2a-CS; (c) 2a-BP

Analizele au fost realizate pe patru sau cinci zone diferite pentru a evidenția specificitățile componentelor compozitului. Componentele sub 0.5% în greutate nu au fost menționate, deoarece contribuția lor s-a distribuit în mod aleatoriu la suprafață. Datele colectate din trei probe reprezentative au indicat rezultate similare pentru toate probele de tipuri N, S și P, permițând distingerea fazelor și interfețelor în compozit și între componente. Analiza elementală a arătat că zonele compozitului conțin cauciuc și HDPE, cu o stabilitate la oxidare variată. Interfețele mecanice între cauciuc și HDPE au fost confirmate în zona de marcări și datele FTIR au arătat o implicare ușoară/nulă a PET-ului. Resturile de PET și efectele funcționalizării cu SDS au fost evidențiate într-o altă zonă, iar compozitul funcționalizat cu PET a prezentat goluri mai mari, sugerând o atracție mai bună între PET și componentele hidrocarburilor și o densitate mai mare a compozitului. Rezultatele au fost coroborate cu datele de energie de suprafață, confirmând influența compoziției și morfologiei suprafeței asupra stabilității la oxidare. Compozitul cu cea mai mare stabilitate dimensională a fost analizat pe suprafața fracturată după testul de tracțiune, folosind SEM.

## Concluzii

Compozitele cu PET funcționalizat au avut o rezistență mecanică mai mare în comparație cu cele cu PET nefuncționalizat, datorită unei mai bune aderențe la utilizarea PET-ului funcționalizat. Interfața joacă un rol esențial în aceste proprietăți, având loc transferul sarcinii de la matrice la faza dispersată. Aceste rezultate sugerează că funcționalizarea PET-ului poate îmbunătăți semnificativ proprietățile mecanice ale compozitelor, iar selecția agentului de funcționalizare ar trebui să fie determinată de aplicația finală dorită. De asemenea, se observă că procesarea compozitelor la o durată mai mică de 30 de minute poate afecta negativ interfețele, în timp ce funcționalizarea PET-ului poate contribui la o rezistență mai bună a acestora.

### 2.1.2. Efectul conținutului de deșeuri de PET asupra durabilității și proprietăților mecanice ale compozitelor polimerice [48]

Lucrarea investighează noi metode de reciclare a deșeurilor polimerice sub forma de materiale compozite bazate pe deșeuri de polietilen tereftalat (PET), cauciuc, polietilenă de înaltă densitate (HDPE) și lemn, având ca scop dezvoltarea de *materiale multifuncționale, prietenoase cu mediul*, pentru aplicații interioare și exterioare. Raportul cauciuc: polietilen tereftalat: polietilenă de înaltă densitate: lemn și temperaturile de obținere prin sintetizare în matricea a materialelor compozite sunt optimizate ținând cont de proprietățile mecanice de ieșire, concentrându-se pe creșterea conținutului de deșeuri de polietilen tereftalat.

O problemă importantă, abordată în această lucrare, este compatibilitatea limitată cauciuc-PET, astfel s-a pus accent pe dezvoltarea interfețelor mecanico-chimice sau chimice, pentru a obține proprietăți mecanice și de stabilitate bune.

O altă problemă discutată în această studiu este durabilitatea în condiții agresive de lucru. Astfel, compozitele stabile la apă, cu rezistențe bune la tracțiune și compresiune au fost expuse la sisteme de surfactant, ceață salină și radiații ultraviolete. Interfețele și volumul compozitelor au fost investigate prin analize XRD, FTIR, SEM, măsurători ale unghiului de contact, pentru a identifica proprietățile care influențează comportamentul mecanic și durabilitatea.

Materialele utilizate pentru obținerea compozitelor au fost deșeuri polimerice de tip: cauciuc, PET, HDPE și rumeguș de lemn (stejar) cu un conținut natural de umiditate de 5,28%. Materialele reciclate au fost măcinate în particule cu o dimensiune medie de 1 mm.

#### **Valorificarea deșeurilor solide prin obținere de materiale compozite**

Compozitele au fost obținute prin sintetizare în matrice aplicându-se o presiune de 15–20 bar timp de 60 min asupra amestecului de componente (*cauciucul care formează matrice, material de umplură PET și lemn, aditivi HDPE*). Tratatamentul termic s-a efectuat la trei temperaturi care au fost stabilite în funcție de temperaturile de tranziție ale deșeurilor utilizate. O probă optimizată anterior a fost stabilită ca referință [31], având raportul de greutate cauciuc: PET: HDPE: lemn = 80: 10: 5: 5; mai departe, cantitatea de PET introdusă în matricea de cauciuc a fost crescută cu un pas de 5% (procente de masă) pentru fiecare probă nouă, până la 40% PET, menținând în același timp constante cantitățile de HDPE și lemn, Tabel 7.



**Tabel 7.** Codul probelor testate, valorile parametrilor tehnologici/de compoziție

| Compozitia<br>cauciuc : PET : HDPE : lemn | cod proba<br>T=150 °C<br>p=15 bar | cod proba<br>T=160 °C<br>p=18 bar | cod proba<br>T=190 °C<br>p=20 bar |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 80 : 10 : 5 : 5                           | 1P-1                              | 2P-1                              | 3P-1                              |
| 75 : 15 : 5 : 5                           | 1P-2                              | 2P-2                              | 3P-2                              |
| 70 : 20 : 5 : 5                           | 1P-3                              | 2P-3                              | 3P-3                              |
| 65 : 25 : 5 : 5                           | 1P-4                              | 2P-4                              | 3P-4                              |
| 60 : 30 : 5 : 5                           | 1P-5                              | 2P-5                              | 3P-5                              |
| 55 : 35 : 5 : 5                           | 1P-6                              | 2P-6                              | 3P-6                              |

### Testarea si caracterizarea materialelor compozite

#### Teste de stabilitate

Compozitele care conțin lemn pot fi sensibile la apă și, prin urmare, stabilitatea după imersarea pe termen lung în apă a fost considerată o condiție prealabilă, în proiectarea lor ca materiale multifuncționale pentru aplicații interioare/exterioare [49].

În plus, pentru aplicații interioare și/sau exterioare, trebuie îndeplinită o bună stabilitate a proprietăților mecanice și durabilitate în contact cu sistemele de surfactanți (soluții de spălare), medii salină și sub radiații UV.

a) *Teste de stabilitate în apă.* Pentru a testa durabilitatea la imersie în apă, compozitele au fost scufundate în apă de la robinet timp de 120 de ore, apoi au fost uscate la temperatura ambiantă, urmate de măsurători de rezistență la tracțiune și compresiune. Cele mai bune probe rezistente la umiditate/apă au fost testate în continuare pentru a investiga stabilitatea lor în alte condiții agresive, după cum urmează:

b) *Teste de stabilitate în sisteme de surfactanți:* Probele au fost scufundate timp de 120 de ore în sisteme de surfactanți 0,01%: dodecilsulfat de sodiu (SDS 99%, Alfa Aesar) și bromură de dodeciltrimetilamoniu 0,01% (DTAB, 99%, Alfa Aesar).

c) *Teste de stabilitate în mediu salin:* Probele au fost expuse la teste de îmbătrânire accelerată într-o cameră climatică (VOTCH cu control al temperaturii), conform standardului EN 60068-2-52:2002, prin aplicarea a trei cicluri de pulverizare cu sare (aerosoli de 3,5% soluții de NaCl) într-un interval de temperatură de 15-35 °C timp de 2 ore. După fiecare ciclu, probele au fost păstrate timp de 22 ore la 40 °C±2 °C și umiditate relativă de 93%.

d) *Teste de stabilitate expuse la radiații UV:* Probele au fost iradiate cu UV timp de 120 de ore într-un fotoreactor cu trei tuburi de lumină neagră, (Philips, F18W/T8, UVA, de obicei 340–400 nm, cu max<sup>¼</sup>365 nm, flux de radiație intensitate 9 lx).

## a) Efectul conținutului de PET asupra stabilității apei și proprietăților mecanice

## Proprietăți mecanice

Aplicațiile obișnuite ca materiale de construcție supun compozitele la eforturi statice și, prin urmare, rezistențele la compresiune ( $R_c$ ) și la tracțiune ( $R_t$ ) au fost evaluate și utilizate ca proprietăți de control în optimizarea și selectarea celor mai bune compozite.

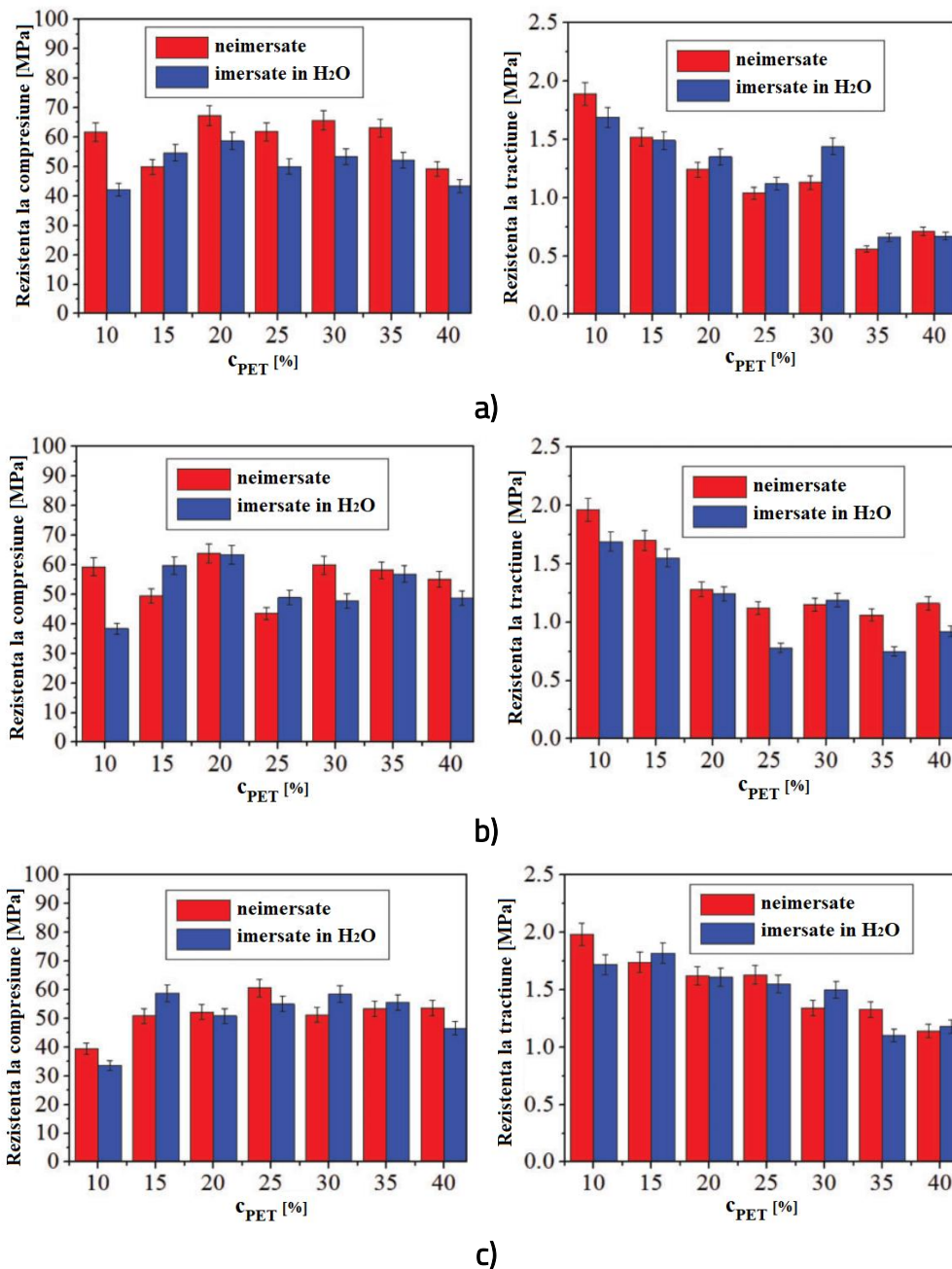
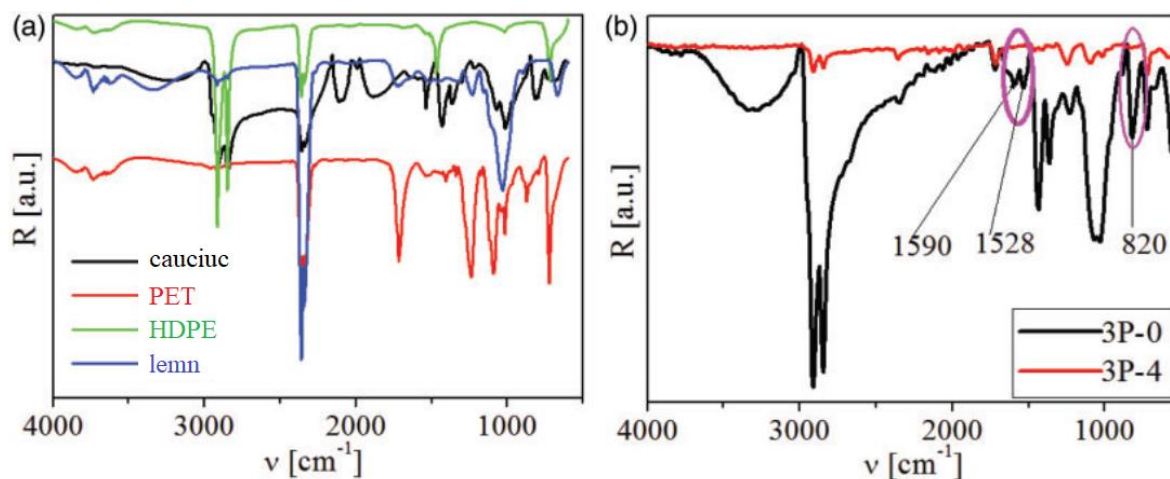


Figura 7. Proprietățile mecanice ale compozitelor înainte și după imersarea în apă: (a) 150 °C; (b) 160 °C; (c) 190 °C.

Rezultatele din Figura 7 arată că valorile rezistenței la tracțiune cresc cu temperaturile de prelucrare și scad la creșterea cantității de PET introdusă în amestecul polimeric. În consecință, cea mai scăzută rezistență la tracțiune a fost obținută pentru compozitul 1 P-6 (0,71 MPa) și cea mai mare valoare a fost înregistrată pentru 3 P-0 (1,98 MPa). Aceste rezultate arată că aderența/interfața PET cu celelalte componente este puternic dependentă de temperatură.

Temperatura de procesare a compozitului influențează aderența interfațială între componente și, implicit, proprietățile mecanice ale acestuia. La temperaturi mai ridicate, HDPE-ul acționează ca agent de compatibilitate, îmbunătățind aderența interfațială, în timp ce procesele de oxidare peste 160°C conduc la dezvoltarea grupărilor polare, Figura 8, ceea ce contribuie, de asemenea, la îmbunătățirea proprietăților mecanice ale compozitului.



**Figura 8.** Spectrele FTIR ale: (a) componentelor compozite; (b) probelor 3P-4 și 3P-0 imersate în apă.

Rezultatele dovedesc însă o anumită contribuție a PET-ului la interfețe, ca urmare a posibilelor degradări hidrolitice (la  $T > 100$  °C) promovate de moleculele de apă reziduală adsorbite din umiditatea din jur în microporii tuturor componentelor [50]. Temperaturile de prelucrare pot favoriza și degradarea oxidativă a unor componente ale lemnului, reducând aderența interfațială adusă de lemn în compozit [51].

În timpul imersiei, moleculele de apă pătrund în compozit urmând două mecanisme principale: absorbția, legată de caracterul hidrofil al lemnului (apa pătrunde în lumenii lemnului), și adsorbția în pori și defecte de suprafață/interfață. După imersarea în apă pe termen lung, rezistența la tracțiune pentru seria 1P are cea mai mare creștere, urmând o posibilă structură capilară ordonată care permite ca capacitatea de plastifiere a apei să fie mai pronunțată, așa cum s-a observat anterior [52]. Deoarece 150°C reprezintă

temperatura care afectează mai puțin lemnul, se poate concluziona că acest efect este în mare parte legat de această componentă.

Seria 3P prezintă cea mai mare stabilitate a apei. Acest comportament poate fi legat de o aderență interfacială crescută prin HDPE și cauciuc, conducând astfel la o structură mai compactă; în plus, chimia interfeței poate fi îmbunătățită, deoarece temperatura de procesare mai ridicată permite dezvoltarea de noi legături chimice între componentele lemnului oxidat (în special provenite din hemiceluloză) și PET-ul hidrolizat.

Având în vedere stabilitatea apei, proprietățile mecanice și scopul principal al acestei lucrări (de a crește procentul de greutate PET în matrice), 3P-4 a fost considerată proba optimă. Prin urmare, această probă a fost selectată pentru caracterizare extinsă în continuare și pentru teste de îmbătrânire accelerate în alte condiții agresive; din motive de comparație, au fost investigate și probele care conțin 30% PET obținute la celelalte două temperaturi (probele 1P-4 și 2P-4).

#### b) Teste de durabilitate în sistemele de surfactanți

##### Proprietăți mecanice

Testele de durabilitate au fost extinse și mai mult, luând în considerare contactul pe termen lung cu sistemele coloidale de surfactant ca tratament tipic în timpul spălării covoarelor sau plăcilor de podea, în aplicații interioare (de exemplu, în spălătorii).

Probele care au prezentat o stabilitate bună la imersie în apă (1P-4, 2P-4, 3P-4) au fost imersate, timp de 120 de ore, în două sisteme diferite de surfactanți, SDS 0,01% și DTAB 0,01%; aceste concentrații au fost alese ca fiind apropiate de cele obișnuite utilizate în timpul curățării.

Performanțele mecanice ale probelor după tratarea cu surfactant sunt rezumate în Tabelul 8.

**Tabel 8.** Proprietățile mecanice ale compozitelor după imersarea lor în sisteme tensioactive.

| Cod Probe | Sistem surfactant | E(MPa) imersat | R <sub>T</sub> (MPa) imersat | R <sub>C</sub> (MPa) imersat |
|-----------|-------------------|----------------|------------------------------|------------------------------|
| 1P-4      | SDS 0.01%         | 8.75           | 1.38                         | 63.16                        |
| 2P-4      |                   | 15.30          | 1.51                         | 62.90                        |
| 3P-4      |                   | 6.38           | 1.29                         | 63.77                        |
| 1P-4      | DTAB 0.01%        | 12.55          | 1.45                         | 57.09                        |
| 2P-4      |                   | 12.59          | 1.57                         | 64.51                        |
| 3P-4      |                   | 6.20           | 1.54                         | 65.84                        |

În general, proprietățile mecanice ale compozitelor cresc după imersarea în soluție de SDS și pot sugera că moleculele SDS adsorbite pot crește efectul de plastifiant al apei. SDS este un surfactant anionic cu o grupare sulfonică terminală, astfel încât ar putea dezvolta interacțiuni ion-dipol cu componentele compozite. Proba 2P-4 a înregistrat cea mai mare creștere a rezistenței la deformare, de 31,30% și un modul Young ridicat (15 MPa). Este de observat că rezistența la compresiune nu urmează această tendință, iar cea mai bună rezistență este observată pentru proba 3P-4, care are de fapt o rezistență la deformare aproape neafectată.

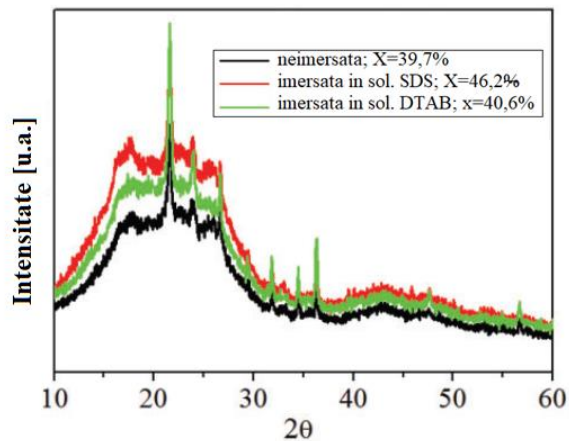
Un efect similar se observă pentru probele scufundate în soluție de DTAB; ca surfactant cationic, DTAB poate adsorbi folosind partea ionica (interacționând cu grupările carboxil încărcate negativ rezultate după oxidarea termică) sau partea hidrocarbonata, dovedind un efect de plastifiant similar ca SDS.

Pentru ambii agenți tensioactivi, proba 3P-4 prezintă cea mai scăzută rezistență la deformare și cea mai mare rezistență la compresiune, subliniind mai bine că această probă are o densitate și o rigiditate mai mare. Aceste efecte sunt de așteptat să dureze chiar dacă probele sunt supuse mai multor cicluri de imersie-uscarea, deoarece moleculele de surfactant adsorbite vor rămâne adsorbite în timpul uscării. Astfel, întrucât efectul de plastifiant este benefic, înainte de utilizare poate fi recomandată o etapă de condiționare, constând în imersarea compozitului într-un sistem surfactant (0,01% DTAB). Proba 2P-4 a arătat cea mai mare creștere a proprietăților mecanice, prin urmare a fost analizată în continuare pentru a sublinia factorii care au susținut acest efect.

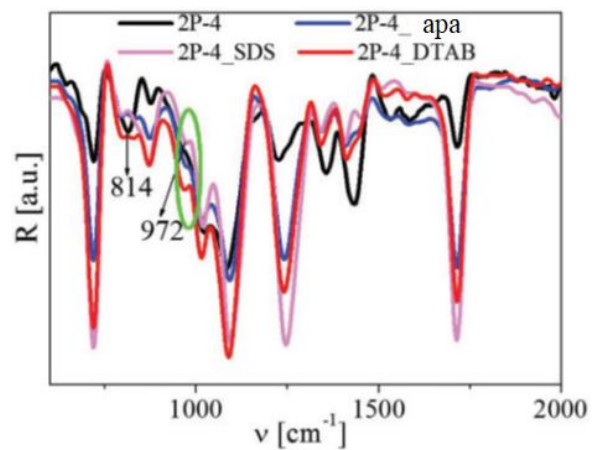
Rezultatele analizelor XRD indică faptul că imersia în soluții de agenți tensioactivi, a crescut gradul de cristalinitate, cu un efect mai semnificativ în cazul SDS-ului, Figura 8. Aceasta sugerează dezvoltarea cristalitelor, inclusiv compușii formați între părțile ionice ale compozitului și cationul de sodiu din molecula de surfactant. De asemenea, s-au observat interacțiuni între compozit și surfactant în urma analizelor FTIR, Figura 9. Mai precis, s-a constatat o creștere a intensității benzii la  $1082\text{ cm}^{-1}$ , sugerând interacțiunea dintre agenții tensioactivi și componentele compozitului. De asemenea, s-au observat modificări ale altor benzi specifice, precum cea de la  $1433\text{ cm}^{-1}$  și cea de la  $1714\text{ cm}^{-1}$ , indicând interacțiunile la interfața compozit-surfactant.

În ceea ce privește caracterizarea suprafeței, probele tratate cu surfactanți au prezentat mai puține și mai mici cavități, iar lemnul s-a legat mai bine de componentele polimerice, ceea ce sugerează o interfață întărită. Testele de rezistență la tracțiune și analizele SEM au confirmat aceste observații, indicând o îmbunătățire a proprietăților mecanice ale compozitului tratat cu surfactanți, în special cu DTAB. De asemenea, imersiunea în surfactanți a crescut energia de suprafață și capacitatea de udare a compozitului, cu rezultate mai semnificative pentru DTAB.

Astfel, compozitul 2P-4, tratat cu DTAB, ar putea fi recomandat pentru aplicații interioare, fiind necesară o etapă de condiționare prin imersiune în soluție DTAB 0.01% înainte de utilizare.



**Figura 8.** Difractogramele XRD și gradul de cristalinitate al probei 2P-4 înainte și după imersarea în sisteme de surfactant



**Figura 9.** Spectrele FTIR ale probelor de tip 2P-4 neimersata, imersata in apa si sol. SDS/DTAB

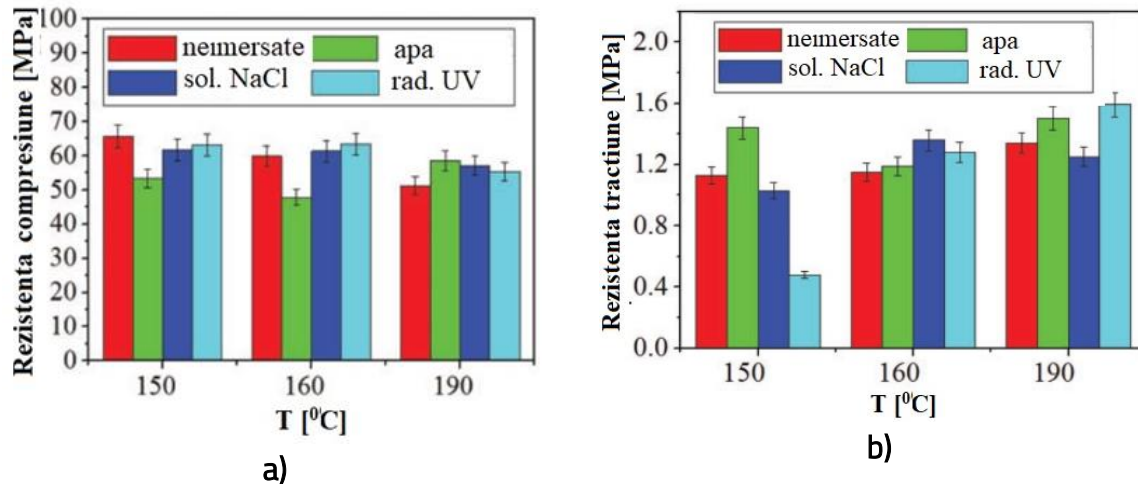
### c) Evaluarea durabilității sub iradiere UV și în ceață salină

#### Proprietăți mecanice

Având în vedere potențialele aplicații ale compozitelor cauciuc-PET-lemn-HDPE ca materiale multifuncționale, durabilitatea lor în condiții de exterior este importantă. De aceea, probele selectate în urma testelor de imersie în apă (cu 30% cantitate de PET) au fost expuse la teste de îmbătrânire accelerată, sub radiații UV și în ceață salină. Proprietățile mecanice ale compozitelor în urma acestor încercări au fost comparate cu cele corespunzătoare probelor așa cum sunt preparate; în plus, proprietățile mecanice ale probelor îmbătrânite au fost comparate cu valorile corespunzătoare ale compozitelor imersate în apă. Rezultatele din Figura 10 arată că rezistența la comprimare este mai puțin afectată datorită îmbătrânirii în mediile UV sau saline; mai mult, probele obținute la temperaturi de formare mai mari (160°C și 190°C) prezintă o creștere a rezistenței la compresiune ca posibilă consecință a densificării.

Proprietatea sensibilă la iradierea UV este rezistența la tracțiune, care prezintă o modificare semnificativă în special pentru proba 1P-4, cu interfețe de calitate inferioară. Probele obținute la temperaturi mai ridicate (2P-4 și 3P-4) prezintă o rezistență mai bună sau chiar o ușoară creștere a rezistenței la tracțiune după iradierea UV. Acest lucru permite concluzia că radiațiile UV afectează în principal moleculele care nu sunt implicate în interfețe și le oxidează. În plus, speciile oxidate pot interacționa în continuare în probele

obținute la temperaturi mai ridicate și pot dezvolta în continuare interfețe chimice [53,53,55].



**Figura 10.** Proprietățile mecanice ale compozitelor înainte și după scufundarea în apă, expunerea la UV și la ceață salină: **(a)** rezistența la compresiune și **(b)** rezistența la tracțiune.

Tratamentul cu ceață salină are efect limitat asupra rezistenței la deformare; sarea (NaCl) este probabil să precipite în timpul testelor de îmbătrânire, blocând golurile de pe suprafață și porii deschiși cu cristalite mici. Acestea cresc rigiditatea (rezistența la comprimare) și, în funcție de locurile în care apare aglomerarea cristalitelor, vor crește ușor rezistența la deformare (ca în cazul probauii 2P-4, unde granulele de NaCl ar putea fi poziționate departe de interfețe) sau o vor scădea ușor, cum este cazul probelor 1P-4 și 3P-4. În orice caz, mediul salin nu induce niciun efect de plasticizare, deoarece probele imerse în apă nu au valori similare ale deformării ca cele supuse aerosolilor de NaCl.

Cea mai bună stabilitate a proprietăților mecanice după iradierea UV și expunerea la ceață salină corespunde probelor 2P-4 și 3P-4. Aceste compozite au, de asemenea, cea mai bună stabilitate la apă și pot fi recomandate ca materiale de construcție pentru plăci de pavaj, pereți izolatori, acoperișuri absorbante fonice, etc.

Caracterizarea și discuțiile detaliate privind stabilitatea în mediile UV și saline s-a concentra, prin urmare, pe aceste probe.

Astfel, studiile DSC (Calorimetrie Diferențială cu Scanning) au relevat că expunerea la radiațiile UV a provocat o degradare a structurii cristaline a probei 3P-4, demonstrând formarea unor legături chimice mai puternice în compozit după iradiere. Aceste rezultate sunt în concordanță cu observația unei creșteri a rezistenței la tracțiune după expunerea la UV. Spectrele FTIR au evidențiat oxidarea grupurilor sensibile în compoziția probei 3P-4 după expunerea la UV, iar HDPE-ul parțial oxidat ar putea juca rolul de agent de

compatibilitate între interfețe, extinzând zona de interfață. Micrografiile SEM au arătat fisuri mai mari în structurile supuse iradierii UV, însă proba 3P-4 a evidențiat o macrohomogenitate generală mai bună comparativ cu 2P-4. Energiile de suprafață au indicat o creștere posibilă a cristalitelor de NaCl la suprafață, iar proba 3P-4 a înregistrat o scădere a componentei polare, sugerând neutralizarea grupurilor carboxilate cu cationi de sodiu în timpul testelor.

Aceste rezultate evidențiază impactul semnificativ al expunerii la UV asupra proprietăților compozitului, precum și potențialul de îmbunătățire a compatibilității interfațiale prin tratamente termice și chimice.

### Concluzii

Rezultatele arată că HDPE poate îndeplini rol de compatibilizare, chiar și atunci când crește conținutul de PET. Rezultatele au mai arătat că prin adăugarea unor cantități mici de rumeguș, temperatura de procesare poate fi scăzută de la 240 °C la 150 °C, 160 °C și 190 °C, deoarece adăugarea de lemn crește aderența la interfață, la fel ca și după cum au raportat și alte lucrări. Aceste trei temperaturi de procesare au fost considerate ca referință în această lucrare. Conținutul de PET a fost crescut cu până la 40 % în compozite și se formulează recomandări pentru aplicații la scară largă, în funcție de proprietățile mecanice și stabilitatea acestora în testele de îmbătrânire accelerată (în timpul contactului de lungă durată cu apa, sisteme tensioactive, ceață salină și la radiații ultraviolete UV).

Rezultatele demonstrează că imersarea surfactantului îmbunătățește interfețele și proprietățile mecanice și se recomandă o etapă de condiționare care implică surfactantul bromură de dodeciltrimetilamoniu, aplicare prealabilă. Compozitele care conțin 30 % tereftalat de polietilenă, obținute la 160 °C și 190 °C au o combinație bună de proprietăți mecanice și durabilitate care este sporită de efectul de plastifiant al apei și al agenților tensioactivi. Rezistența la compresiune a compozitului prelucrat la 190 °C a fost de 51,2 MPa și valoarea a crescut la 58,4 MPa după imersarea în apă. Expunerea la ultraviolete și soluție salină a diminuat ușor acest efect; totuși, testarea de lungă durată (120 h) a ajuns la valori mai mari decât cele corespunzătoare compozitului curat: 55,3 MPa după ultraviolete și 57,1 MPa după expunerea salină.

## 2.2. Valorificarea prin reciclare a deșeurilor polimerice și a deșeurilor de module fotovoltaice monocristaline [56]

În prezent, încălzirea globală, problemele energetice și preocupările privind mediul au determinat actorii din domeniul producției de energie să caute soluții noi cu emisii reduse dioxid de carbon. Tehnologiile fotovoltaice ca surse de energie regenerabilă reprezintă o



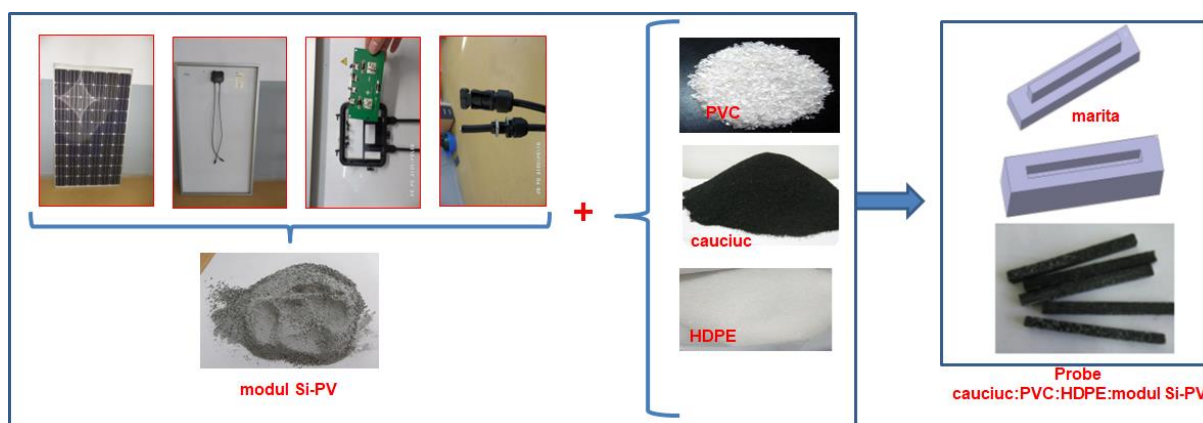
modalitate competitivă pentru tranziția de la combustibilii fosili convenționali către o economie a energiei regenerabile. Cea mai mare cotă de piață a sistemelor de energie regenerabilă (RES) se bazează pe fotovoltaicele din siliciu (Si-PV). Sistemele RES instalate s-au dezvoltat rapid în ultimele două decenii, dar, după încheierea duratei lor de viață utilă, acestea vor trebui valorificate prin reciclare.

Pe aceste principii, **valorificarea deșeurilor de module Si-PV** a prezentat interes pentru studiul prezentat în continuare, având în vedere influența caracteristicilor Si-PV asupra performanțelor mecanice și stabilității la apă a compozitelor hibride pe baza de deșuri.

### Valorificarea deșeurilor solide prin obtinere de materiale compozite

În acest studiu s-au dezvoltat, optimizat și caracterizat materiale compozite hibride pe baza de deșuri polimerice de tipul policlorură de vinil (PVC), polietilenă de înaltă densitate (HDPE) și cauciuc și deșuri provenite de la module Si-PV.

Demontarea modulelor Si-PV (module policristaline Si-PV) la sfârșitul duratei de viață s-a efectuat manual și s-a îndepărtat cadrul din aluminiu și cutia de jonctiune, Figura 11, pentru a fi trimise companiilor specializate în reciclare. Ulterior, panoul Si-PV a fost tăiat în părți mici, acestea fiind aduse la stadiul de pulbere cu dimensiunea particulelor de 1 mm folosind moara centrifugă ZM 200 (Retsch, Haan, Germania). Pulberea Si-PV rezultată a fost adăugată în amestecul de cauciuc-HDPE-PVC și prin sinteză termică în matrită s-au obținut materiale compozite. Etapele experimentale în dezvoltarea materialelor compozite hibride de deșuri sunt prezentate în Figura 11.



**Figura 11.** Pregătirea deșeurilor de pulbere de siliciu fotovoltaic (Si-PV) din modulul PV și toate compozitele hibride de deșuri.

### Testarea și caracterizarea materialelor compozite

Toate compozitele hibride obținute din deșuri dezvoltate prin încorporarea diferitelor dimensiuni de particule Si-PV au fost testate înainte și după imersia în apă, în ceea ce

privește rezistența mecanică, aderența interfațială, cristalinitatea și morfologia, prin analizele de microscopie electronică cu scanning (SEM).

Această cercetare reprezintă o extensie a studiului anterior privind compozitele polimerice pe bază de deșeuri Si-PV [57]. În prima etapă a studiului anterior, s-au efectuat verificări asupra efectului conținutului scăzut de pulbere Si-PV (între 0,5-3% în greutate), cu și fără componente de sticlă, asupra proprietăților mecanice/interfeței amestecurilor de polimer (cauciuc, PVC și HDPE). *Rezultatele studiului anterior indicaseră beneficiul în performanța mecanică la inserarea deșeurilor de modul Si-PV, adică prepararea compozitului prin inserarea întregului modul de siliciu măcinat (inclusiv sticla).* În acest studiu, particulele Si-PV nu fuseseră cernute, iar întrebarea ulterioară a fost: care este influența dimensiunii granulelor de Si-PV asupra interfeței și stabilității compozitelor polimerice pe bază de deșeuri Si-PV? De aceea, acest studiu s-a realizat pentru a examina *influența dimensiunii granulelor de Si-PV la nivelul interfeței compozitului*, luând în considerare deșeurile de modul Si-PV aduse la stadiul de pulbere (cu sticlă) și *stabilitatea la apă* a acestor compozite.

Pulberea de Si-PV a fost cernută la dimensiunile de 20, 40, 100 și 200 de micrometri înainte de a fi inserată în amestecul polimeric din deșeuri. Au fost pregătite patru serii de mostre utilizând pulberile de Si-PV obținute pe dimensiuni, urmată de inserarea acestora în amestecul de polimer deșeuri (PVC, cauciuc și HDPE), cu următoarea compoziție PVC:cauciuc:HDPE:Si-PV = 60:32:5:3, (% de masa). Fiecare serie de probe (cu pulbere Si-PV de 20, 40, 100 și 200 de micrometri) a fost replicată de trei ori. *Prima a fost testată ca atare, a doua - după imersiunea în apă timp de 500 de ore, iar a treia - după imersiunea în apă timp de 1000 de ore.*

Proprietățile mecanice ale materialelor compozite nou dezvoltate sunt prezentate în continuare. Evaluarea comportamentului materialului în condiții exterioare este de cea mai mare importanță atunci când sunt vizate aplicațiile în aer liber. Acest studiu a evaluat rezistența mecanică a noilor materiale compozite dezvoltate după imersiunea lor în apă.

Caracteristicile mecanice ale probei etalon (fără adăugarea Si-PV) înainte și după imersiunea în apă sunt prezentate în Tabelul 9 și Tabelul 10. În tabelele de mai jos, rezistența la tracțiune este denumită  $R_T$ , rezistența la compresiune este denumită  $R_C$ , iar modulele Young sunt denumite  $E$ . Toate datele sunt raportate cu deviația standard ( $S_d$ ).

Comparând proprietățile mecanice ale compozitelor polimerice fără conținut de Si-PV cu cele ale materialelor compozite cu conținut scăzut de Si-PV, înainte și după imersiunea în apă, se constată următoarele:

Înainte de imersiunea în apă, rezistența la tracțiune și compresiune a compozitelor neimersate sunt comparabile între compozitul fără Si-PV și cel cu 3% Si-PV. Totuși, rezistența la tracțiune a probei cu 2,5% Si-PV a scăzut semnificativ în comparație cu proba

fără Si-PV, probabil din cauza aglomerării parțiale a Si-PV. În schimb, modulul Young al compozitului cu 3% Si-PV este cu aproximativ 70% mai mare decât cel al compozitului fără Si-PV. De asemenea, s-a observat o creștere semnificativă a rezistenței la impact după adăugarea pulberii de Si-PV în amestecul polimeric, datorită rigidității mai mari a umpluturii anorganice, care contribuie la îmbunătățirea proprietăților mecanice și termice ale compozitelor. Aceste beneficii sunt asociate capacității umpluturii anorganice de a absorbi energia mecanică și termică.

**Tabel 9.** Caracteristicile mecanice ale probei fără conținut de Si-PV

| <b>PVC:cauciuc:HDPE:Si-PV<br/>60:35:5:0</b> | $R_T$ (MPa) | Sd (for<br>$R_T$ ) | $E$<br>(MPa) | $R_C$ (MPa)     | Sd (for<br>$R_T$ ) | $R_I$ (kJ/m <sup>2</sup> ) | Sd (for<br>$R_T$ ) |
|---|-------------|--------------------|--------------|-----------------|--------------------|----------------------------|--------------------|
| <b>Probe<br/>neimersate</b>                 | 2.4 ± 0.18  | 0.1848             | 10.91        | 29.36 ±<br>1.16 | 1.1574             | 10.72 ±<br>0.78            | 0.7800             |
| <b>Probe imersate<br/>timp: 500 ore</b>     | 2.62 ± 0.19 | 0.1873             | 20.08        | 50.46 ±<br>0.90 | 0.8950             | 11.2 ± 0.74                | 0.7371             |
| <b>Probe imersate<br/>timp: 1000 ore</b>    | 2.4 ± 0.25  | 0.2499             | 28.45        | 53.1 ± 2.02     | 2.0154             | 11.85 ±<br>0.43            | 0.4327             |

După imersia în apă a probelor, s-a constatat o tendință similară în ceea ce privește rezistența la tracțiune, rezistența la compresiune și modulul Young. Toate aceste proprietăți mecanice au fost îmbunătățite după imersiunea în apă. Cel mai semnificativ creștere s-a înregistrat în cadrul testelor de rezistență la compresiune, care au arătat o creștere de peste 75% după imersiunea în apă. Efectul plastifiant al apei ar putea explica această creștere remarcabilă a rezistenței la compresiune, confirmată și de studiile anterioare.

Efectul plastifiant al apei a fost mai intens atunci când mostrele au fost imersate pentru o perioadă mai lungă (pentru 1000 de ore în comparație cu 500 de ore), a se urmări Tabel 9 și 10, Figura 11 și 12.

În ambele cazuri, atât pentru compozitele fără Si-PV cât și pentru cele cu conținut scăzut de Si-PV, s-a observat o ușoară creștere a rezistenței la compresiune de la aproximativ 50 MPa după 500 de ore de imersiune în apă la aproximativ 53 MPa după 1000 de ore de imersiune în apă. Cu cât este mai mare cantitatea de apă care pătrunde în structura capilară a compozitului, cu atât este mai mare efectul plastifiant al apei și densitatea structurii compozitului.

Tabel 10. Proprietăți mecanice ale compozitelor polimerice cu conținut scăzut de Si-PV.

| Probe - timp de imersie în apă | Si-PV (wt %) | $R_T$ (MPa) | Sd (for $R_T$ ) | $E$ (MPa) | $R_C$ (MPa)  | Sd (for $R_C$ ) |
|--------------------------------|--------------|-------------|-----------------|-----------|--------------|-----------------|
| Probe neimersate               | 0.50         | 1.98 ± 0.19 | 0.1850          | 8.18      | 18.15 ± 0.91 | 0.9050          |
|                                | 1.00         | 2.13 ± 0.09 | 0.0917          | 10.72     | 22.85 ± 0.94 | 0.9425          |
|                                | 1.50         | 2.13 ± 0.21 | 0.2113          | 11.64     | 27.28 ± 2.04 | 2.0367          |
|                                | 2.00         | 2.4 ± 0.40  | 0.3993          | 15.62     | 27.46 ± 2.45 | 2.4492          |
|                                | 2.50         | 2.32 ± 0.45 | 0.4486          | 15.42     | 28.29 ± 0.87 | 0.8712          |
|                                | 3.00         | 2.39 ± 0.46 | 0.4572          | 16.86     | 28.54 ± 1.01 | 1.0076          |
| Probe imersate timp: 500 ore   | 0.50         | 2.35 ± 0.40 | 0.3998          | 29.64     | 51.65 ± 0.56 | 0.5565          |
|                                | 1.00         | 2.38 ± 0.34 | 0.3383          | 16.44     | 31.14 ± 1.43 | 1.4312          |
|                                | 1.50         | 1.82 ± 0.17 | 0.1701          | 13.25     | 30.95 ± 2.00 | 1.9952          |
|                                | 2.00         | 2.65 ± 0.26 | 0.2594          | 17.74     | 36.57 ± 1.08 | 1.0831          |
|                                | 2.50         | 2.05 ± 0.17 | 0.1710          | 24.91     | 37.24 ± 0.27 | 0.2651          |
|                                | 3.00         | 2.62 ± 0.41 | 0.4105          | 20.08     | 50.46 ± 1.03 | 1.0318          |
| Probe imersate timp: 1000 ore  | 0.50         | 2.76 ± 0.45 | 0.4521          | 19.54     | 51.95 ± 1.02 | 1.0200          |
|                                | 1.00         | 2.5 ± 0.45  | 0.4454          | 23.83     | 51.9 ± 1.95  | 1.9456          |
|                                | 1.50         | 2.28 ± 0.35 | 0.3493          | 10.50     | 42.48 ± 0.68 | 0.6843          |
|                                | 2.00         | 2.12 ± 0.27 | 0.2730          | 20.50     | 43.14 ± 1.41 | 1.4065          |
|                                | 2.50         | 2.1 ± 0.30  | 0.2955          | 21.42     | 37.79 ± 0.91 | 0.9106          |
|                                | 3.00         | 2.4 ± 0.25  | 0.2468          | 28.45     | 53.1 ± 1.33  | 1.3268          |

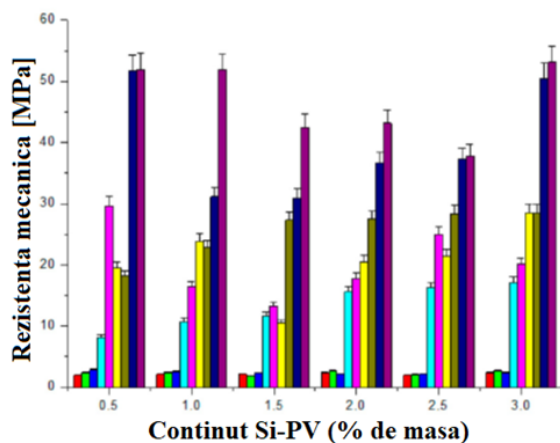


Figura 11. Influența mărimii granulelor Si-PV asupra proprietăților mecanice ale materialelor compozite hibride

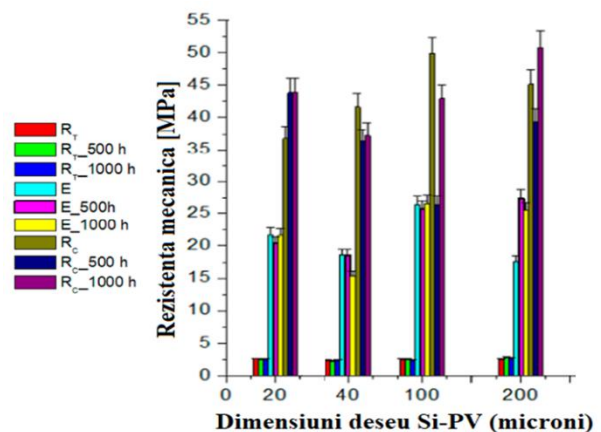


Figura 12. Rezistența mecanică a probelor imersate în apă (500 și 1000 h) în funcție de dimensiunea deșeurii

În continuare, s-a investigat influența dimensiunii granulelor de Si-PV asupra proprietăților mecanice ale materialelor compozite organice-anorganice, înainte și după imersiunea în apă. Proprietățile de ieșire ale materialelor compozite cu 3% Si-PV au fost determinate în termeni de rezistență la tracțiune, compresiune și rezistență la impact, înainte și după 500 și 1000 de ore de imersiune în apă, pentru toate cele patru serii de compozite (Si-PV de 20, 40, 100 și 200 microni), rezultatele fiind rezumate în Tabelul 11.

**Tabel 11** Influența mărimii granulelor Si-PV asupra proprietăților mecanice

| <b>PVC:cauciuc:HDPE:Si-PV<br/>60:32:5:3</b> | <b>PV Grain<br/>Size (μm)</b> | <b>R<sub>T</sub> (MPa)</b> | <b>Sd (for<br/>R<sub>T</sub>)</b> | <b>E<br/>(MPa)</b> | <b>R<sub>C</sub> (MPa)</b> | <b>Sd (for<br/>R<sub>C</sub>)</b> | <b>R<sub>I</sub> (kJ/m<sup>2</sup>)</b> | <b>Sd (for<br/>R<sub>I</sub>)</b> |
|---|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|--------------------|----------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| <b>Probe<br/>neimersate</b>                 | 20                            | 2.51 ± 0.20                | 0.1955                            | 21.75              | 36.75 ± 0.84               | 0.8351                            | 10.24 ± 0.97                            | 0.9729                            |
|   | 40                            | 2.33 ± 0.35                | 0.3477                            | 18.61              | 41.62 ± 1.19               | 1.1856                            | 11.43 ± 0.31                            | 0.3050                            |
|   | 100                           | 2.45 ± 0.23                | 0.2301                            | 26.40              | 49.91 ± 0.97               | 0.9711                            | 11.84 ± 0.87                            | 0.8651                            |
|   | 200                           | 2.44 ± 0.22                | 0.2194                            | 17.55              | 45.14 ± 0.06               | 0.0557                            | 13.54 ± 0.88                            | 0.8827                            |
|   | all                           | 2.36 ± 0.18                | 0.1758                            | 17.16              | 49.54 ± 0.88               | 0.8780                            | 12.89 ± 0.76                            | 0.7601                            |
| <b>Probe imersate<br/>timp: 500 ore</b>     | 20                            | 2.4 ± 0.48                 | 0.4800                            | 20.41              | 43.82 ± 1.21               | 1.2123                            | 23.59 ± 0.33                            | 0.3332                            |
|   | 40                            | 2.13 ± 0.42                | 0.4223                            | 18.58              | 36.34 ± 1.05               | 1.0512                            | 23.25 ± 0.46                            | 0.4565                            |
|   | 100                           | 2.42 ± 0.24                | 0.2390                            | 25.72              | 26.39 ± 1.36               | 1.3563                            | 23.25 ± 0.56                            | 0.5631                            |
|   | 200                           | 2.66 ± 0.29                | 0.2851                            | 27.33              | 39.4 ± 0.25                | 0.2498                            | 23.59 ± 0.36                            | 0.3568                            |
|   | all                           | 2.62 ± 0.46                | 0.4613                            | 20.08              | 50.46 ± 0.85               | 0.8455                            | 27.14 ± 0.18                            | 0.1779                            |
| <b>Probe imersate<br/>timp: 1000 ore</b>    | 20                            | 2.45 ± 0.45                | 0.4493                            | 21.67              | 43.94 ± 1.73               | 1.7266                            | 26.62 ± 0.53                            | 0.5250                            |
|   | 40                            | 2.26 ± 0.32                | 0.3205                            | 15.34              | 37.27 ± 0.90               | 0.8990                            | 23.25 ± 0.57                            | 0.5661                            |
|   | 100                           | 2.26 ± 0.41                | 0.4062                            | 26.51              | 42.94 ± 0.24               | 0.2386                            | 23.25 ± 0.38                            | 0.3751                            |
|   | 200                           | 2.58 ± 0.55                | 0.5468                            | 25.44              | 50.86 ± 0.61               | 0.6067                            | 23.92 ± 0.78                            | 0.7842                            |
|   | all                           | 2.4 ± 0.37                 | 0.3736                            | 28.45              | 53.1 ± 0.10                | 0.0950                            | 28.86 ± 0.87                            | 0.8652                            |

Probele neimersate ale compozitelor cu diferite dimensiuni de pulbere Si-PV au relevat următoarele concluzii:

- Rezistența la tracțiune a fost consistentă în toate compozitele, fiind comparabilă cu proba de control.
- Compresiunea a fost mai mare în compozitele cu dimensiuni mai mari de granule de Si-PV, în special cele de 100 și 200 de microni.
- Modulele Young au fost îmbunătățite semnificativ în compozitele cu pulbere de 100 de microni, cu o creștere de peste 100% față de proba de control.
- Adăugarea pulberii de Si-PV nu a influențat rezistența la interfață, dar a îmbunătățit rezistența la compresiune și modulele Young, în special în cazul conținutului scăzut de Si-PV.

Imersiunea în apă a determinat plastifierea compozitelor, crescându-le rigiditatea și afectând rezistența la tracțiune. Cele mai bune performanțe mecanice au fost înregistrate pentru compozitele cu Si-PV sitat, datorită constrângerilor exercitate de particulele anorganice asupra lanțurilor macromoleculare. Totuși, așteptările legate de îmbunătățirea interfeței nu au fost complet îndeplinite.

Pentru a evalua comportamentul compozitelor în condiții umede, probele au fost imersate în apă timp de 500 și 1000 de ore. Înainte de efectuarea măsurătorilor performanțelor mecanice, probele au fost uscate în aer liber în laborator. Imersia în apă a determinat plastifierea structurii compozitelor, conducând la o creștere a rigidității acestora. Rezistența la tracțiune a scăzut ușor după imersiune, confirmând structurile capilare specifice ale probelor compozite.

Comparând rezultatele testelor mecanice după imersiune timp de 500 și 1000 de ore, s-a observat că cea mai bună combinație a proprietăților mecanice a fost înregistrată pentru toate probele compozite cu Si-PV sitat. Acest lucru sugerează că toți constituenții deșeurilor de Si-PV contribuie la îmbunătățirea performanței mecanice a compozitelor organice-anorganice, Figura 12.

Inserarea în întregime a deșeurilor de Si-PV sitate a avut un beneficiu semnificativ, datorită compoziției sale versatile, care conține atât faze organice, cât și faze anorganice. Componentele de etilen-vinil acetat (EVA) au jucat un rol important în legarea fazei anorganice de cea organică.

Compoziția versatilă a deșeurilor de pulbere sitata Si-PV, participă la dezvoltarea legăturilor de interfață atât cu componentele polimerice, cât și cu constituenții anorganici din matricea de cauciuc. Aceste aspecte au fost investigate și prin analizele FTIR și XRD.

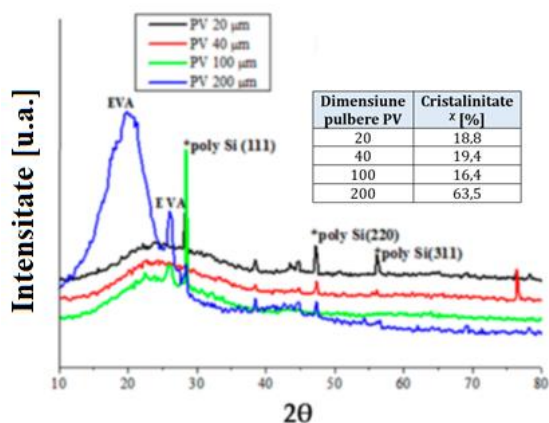


Figura 13. Diagrama XRD pentru pulberile de deșeu Si-PV cu diferite dimensiuni

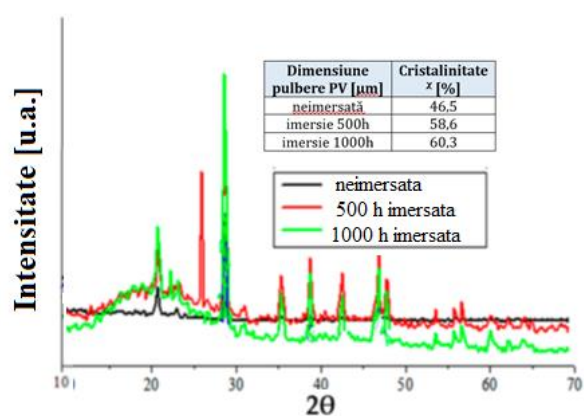


Figura 14. Difractograma XRD pentru proba cu 3% Si-PV sitat

Rezultatele măsurătorilor XRD ale pulberilor de deșeu Si-PV au relevat vârfuri cristaline asociate compușilor de siliciu și etilen-vinil acetat (EVA). Pulberea de Si-PV cernută de 200μm a înregistrat cea mai mare cristalinitate, atingând un procent de 63,5%, de trei ori mai mare decât celelalte dimensiuni, Figura 13. Această diferență se datorează unui vârf copolimer EVA mai distinct la această dimensiune [58,59].

Procentele cristaline ale compozitelor cu deșeu Si-PV sitat, utilizat ca atare, după 500 și 1000 de ore de imersie în apă, au fost evaluate prin XRD, Figura 14. Probele cu Si-PV sitat au prezentat cel mai înalt grad de cristalinitate, confirmând rezultatele testelor mecanice care au evidențiat cea mai mare rezistență la compresiune și impact, chiar și după imersia în apă (rezistență la compresiune de 53,10 MPa, rezistență la impact de 28,86 kJ/mm<sup>2</sup> după 1000 de ore de imersie în apă).

Proprietățile superioare ale probelor ce contin deșeu sitat de Si-PV, chiar și după imersia în apă și confirmate de măsurătorile XRD, ar putea fi explicate prin compoziția pulberii de Si-PV. Si-PV sitat poate conține o cantitate mai mare de silice, ceea ce contribuie la îmbunătățirea proprietăților mecanice și termice ale polimerilor elastomeri, datorită capacității sale ca agent de nucleere [60,61].

#### Compozite hibride cu conținut ridicat de deșeu tip modul fotovoltaic Si-PV

În această secțiune, au fost dezvoltate compozite hibride cu conținut ridicat de deșeu de modul fotovoltaic Si-PV, 10 – 45 %. Ținând cont de beneficiul ne-cernerii pulberii de Si-PV, compozitele cu conținut ridicat de Si-PV au fost obținute prin utilizarea pulberii de Si-PV sitate. Conținutul de pulbere de Si-PV sitata a fost crescut în amestecul cauciuc-plastic. Raportul compoziției componentelor a fost PVC:cauciuc:HDPE:Si-PV = (100 - 37 - x): 32:5:x, unde x = 10, 20, 30 și 40 % deșeu modul Si-PV (% de masa).

Cinci probe au fost testate pentru fiecare testare a proprietăților mecanice și valorile medii alături de abaterile standard sunt raportate în Tabelul 12. Prin creșterea cantității de Si-PV din amestecul polimeric, se așteaptă o creștere a rezistenței mecanice a tuturor compozitelor hibride deșeuri. Componenta Si-PV va contribui la extinderea aderenței la interfață deoarece conține faze polimerice alături de faze anorganice.

**Tabel 12.** Rezultatele testelor mecanice ale compozitelor cu conținut crescut de Si-PV

| Si-PV (wt %) | $R_T$ (MPa) | Sd (for $R_T$ ) | $E$ (MPa) | $R_C$ (MPa)  | Sd (for $R_C$ ) | $R_I$ (kJ/m <sup>2</sup> ) | Sd (for $R_I$ ) |
|--------------|-------------|-----------------|-----------|--------------|-----------------|----------------------------|-----------------|
| 10           | 1.92 ± 0.21 | 0.2117          | 12.25     | 48.63 ± 0.48 | 0.4770          | 23.25 ± 0.34               | 0.3395          |
| 20           | 1.25 ± 0.08 | 0.0781          | 5.78      | 37.74 ± 0.45 | 0.4479          | 22.86 ± 0.26               | 0.2566          |
| 30           | 2.02 ± 0.09 | 0.0872          | 2.84      | 30.81 ± 0.51 | 0.5069          | 25.06 ± 0.41               | 0.4095          |
| 40           | 0.63 ± 0.02 | 0.0153          | 0         | 34.34 ± 0.29 | 0.2862          | 23.42 ± 0.56               | 0.5565          |
| 45           | 0.5 ± 0.04  | 0.0361          | 0         | 32.99 ± 0.32 | 0.3219          | 23.58 ± 0.52               | 0.5179          |

Cea mai bună combinație de proprietăți mecanice a fost observată pentru compozitul cu 30 % Si-PV, cu o rezistență la tracțiune de 2,02 MPa, rezistență la impact de 25,06 kJ/m<sup>2</sup> și rezistență la compresiune de 31,90 MPa.

#### **Concluzii**

Rezultatele menționate anterior subliniază potențialul mai mare al pulberii de Si-PV sitata de a dezvolta interfețe hibride organice-anorganice extinse cu celelalte componente ale compozitului datorită conținutului său versatil și mai mare de materiale organice și anorganice. *Toate aceste aspecte recomandă reciclarea întregii pulberi de modul Si-PV fără sitare, ceea ce este benefic având în vedere consumul de energie în timpul procesului*

*de sitare*. Rezultatele au relevat performanțe mai bune ale acestor compozite Si-PV în comparație cu cele obținute prin sitarea pulberii, chiar și după o imersiune îndelungată în apă. Prin urmare, compozitele hibride cu conținut ridicat de Si-PV ar putea fi dezvoltate fără sitarea pulberii de Si-PV.

### **2.3. Valorificarea prin reciclare a deșeurilor polimerice sub forma de materiale compozite utilizând filleri anorganici**

#### **2.3.1. Efectul sinergic al umpluturii TiO<sub>2</sub> asupra proprietăților mecanice ale nanocompozite polimerice [62]**

Nanocompozitele cu matrice polimerică oferă oportunități excelente de a explora noi funcționalități dincolo de cele ale materialelor convenționale. TiO<sub>2</sub>, ca agent de întărire în nanocompozitele polimerice, reprezintă o strategie viabilă care îmbunătățește semnificativ proprietățile mecanice. Mărimea umpluturii joacă un rol esențial în determinarea proprietăților mecanice ale nanocompozitului. O caracteristică definitorie a nanocompozitelor polimerice este că dimensiunea mică a materialelor de umplură duce la o creștere a suprafeței interfeței în comparație cu compozitele tradiționale.

Materialele polimerice pot fi folosite ca matrici în nanocompozite datorită stabilității lor termice bune, rezistenței la mediu (durabilitate), și proprietăților electrice, chimice și mecanice [63]. Cu toate acestea, este bine cunoscut faptul că unii polimeri (de exemplu, rășini epoxidice) sunt foarte casante. Acest dezavantaj limitează aplicarea acestor polimeri în produsele care necesită o rezistență ridicată la solicitări mecanice. Adăugarea de umpluturi anorganice în matricea polimerică îmbunătățește performanța mecanică a nanocompozitelor polimerice. Nanoumpluturile au suprafețe mari, făcându-le chimic active și interacționând mai ușor cu matricea [64]. Există multe metode de întărire a polimerilor cu umpluturi rigide pentru a reduce costurile de producție, a atenua unele dintre limitările polimerilor și a extinde aplicațiile acestora [65]. Modul în care umpluturile influențează caracteristicile acestor polimeri depinde de natura polimerului și de proporția umpluturii. Umpluturile sunt folosite pentru a modifica multe proprietăți ale polimerilor, cum ar fi cele mecanice [66] (rezistența la încovoare, modulul de tracțiune, rezistența la tracțiune, rezistența la fractură și energia de impact), termice, electrice și magnetice [67,68]. Masa polimerului, structura chimică, semicristalinitatea, solubilitatea chimică și stabilitatea termică, și suprafața nanoparticulelor, structura chimică și dispersia sunt esențiale pentru obținerea nanocompozitelor polimerice și înțelegerea comportamentului acestora. Există mai multe metode de obținere a nanocompozitelor polimerice, cum ar fi



polimerizarea emulsiei modificate [69], polimerizările in situ [70,71], prin amestecare directă (amestec mecanic) [72,73] dispersia în soluție [74], metoda sol-gel și obținerea prin topire [75] procesul de sinterizare laser selectivă [76], și extruziune prin topire și matrițare [77,78]. Fiecare proces este specific, dar morfologia finală a nanocompozitelor joacă un rol important. Morfologia depinde nu numai de metoda de obținere a nanocompozitelor, ci și de interacțiunile polimerului-nanoparticule care promovează o bună dispersie și distribuție a nanoparticulelor în matricea polimerică [79,80].

Nanocompozitele polimerice au proprietăți mecanice și fizice superioare față de polimerii-gazdă, datorită suprafeței interfețiale mari dintre matricea polimerică și nanoumpluturi. Printre diferitele umpluturi utilizate, cum ar fi argilele, silicele, nanotuburile, compușii anorganici, etc., dioxidul de titan ( $\text{TiO}_2$ ) joacă un rol special în matricile polimerice, pentru a sintetiza rețele polimerice performante și maleabile (de exemplu, îmbunătățirea viscozității, obținerea filamentelor pentru imprimarea 3D) [81,82].  $\text{TiO}_2$  se găsește în multe aplicații datorită proprietăților sale fotocatalitice bune, motiv pentru care este utilizat în compoziții antiseptice și antibacteriene, descompunând contaminanții organici și germenii, ca material rezistent la UV; acest lucru se datorează proprietăților sale de inerție chimică, netoxicitate, cost redus, indice de refracție ridicat și alte proprietăți avantajoase ale suprafeței. În aceste aplicații,  $\text{TiO}_2$  este utilizat ca componentă a diferitelor tipuri de materiale nanocompozite cu proprietăți speciale, care deschid oportunități în diverse domenii de aplicabilitate: în producția de produse farmaceutice, cosmetice sau vopsele [83], sisteme de livrare a medicamentelor cu eliberare controlată [84], celule solare [85], detectare chimică, material luminescent și fotocatalizator [86]. De exemplu, ca materiale pentru obținerea membranelor pentru integrarea în aplicații ambientale, inclusiv tratarea apei sau reducerea umidificării [87]. Nanocompozitele polimerice găsesc aplicații în dezvoltarea dispozitivelor optice și electronice, senzori și biosenzori [88].

Încorporarea nanoparticulelor  $\text{TiO}_2$  în diferite tipuri de matrice polimerică poate produce efecte sinergice. Au fost efectuate studii privind efectul nanoparticulelor  $\text{TiO}_2$  asupra mai multor proprietăți ale compozitelor polimerice, în principal pentru a determina dacă aplicarea nanoparticulelor poate îmbunătăți performanța mecanică a compozitelor polimerice pentru aplicații în diverse domenii.

Această revizuire își propune să ofere linii directe privind corelațiile dintre structurile nanocompozitelor  $\text{TiO}_2$  cu matrice polimerică și proprietățile lor mecanice. Corelațiile au fost stabilite și explicate pe baza interfețelor realizate între matricea polimerică și umplutura anorganică. Lucrarea se concentrează pe influența parametrilor de compoziție (tip de matrice polimerică, umplutură de  $\text{TiO}_2$  cu suprafață modificată/nemodificată, aditivi) și a parametrilor tehnologici (metode de prelucrare,

temperatură, timp, presiune) asupra rezistenței mecanice a nanocompozitelor de  $\text{TiO}_2$  cu matricea polimerică, Figura 15.

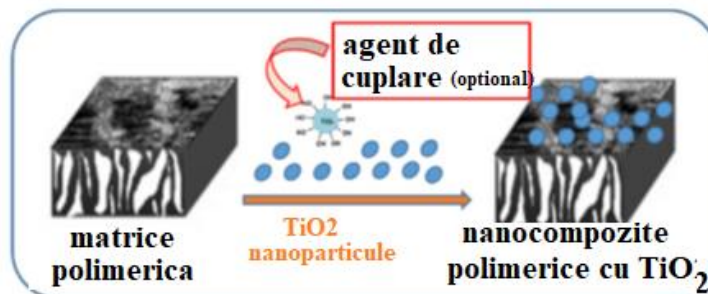


Figura 15. Obținerea nanocompozitelor cu  $\text{TiO}_2$

Materialele polimerice pot fi utilizate ca matrice în nanocompozitele de  $\text{TiO}_2$  datorită stabilității termice bune, rezistenței mediului (durabilitate) și proprietăților electrice, chimice și mecanice. Cu toate acestea, este bine cunoscut faptul că unii polimeri (de exemplu, rășină epoxidică, poliamide) sunt foarte fragili. Acest dezavantaj limitează aplicarea acestor polimeri în produse care necesită rezistență mare la impact și la rupere. Umplutura de  $\text{TiO}_2$  adăugată în matricea polimerică îmbunătățește performanța mecanică a nanocompozitelor polimerice față de compozitele polimerice convenționale.

### 2.3.2. Îmbătrânirea accelerată a compozitelor polimerice pe bază de deșeuri și $\text{TiO}_2$ [89]

Acest studiu a avut ca scop investigarea proprietăților compozitelor pe bază de deșeuri polimerice cu umplutură organică și anorganică, înainte și după îmbătrânirea accelerată, pentru aplicații de interior sau exterior. Compozitele au fost obținute prin sintetizare termică în matriță, din deșeuri: cauciuc de anvelope ca matrice, polietilen tereftalat (PET) și polietilenă de înaltă densitate (HDPE) ca umpluturi organice, nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  ca umplutură anorganică. Problema critică în asigurarea proprietăților mecanice bune este interfața dintre componentele compozitelor. Au fost evaluate efectele umidității, temperaturii, radiațiilor UV și ceață salină asupra proprietăților mecanice ale compozitelor. Modificările la nivel structural și molecular au fost evidențiate de modificări în spectrele FTIR și XRD, măsurători ale unghiului de contact și analize AFM.

#### Valorificarea deșeurilor solide prin obținere de materiale compozite

Studiile anterioare au demonstrat posibilitatea optimizării parametrilor de compoziție și a procesului de obținere a materialelor compozite prin sintetizare termică în matriță. Condițiile utilizate au fost următoarele:

- Raportul de compoziție cauciuc/PET/HDPE a fost de 60:35:5 (% masa).
- Temperatura de procesare a fost menținută în intervalul 220 până la 260 °C.
- Durata procesării a fost de 60 de minute.

În compozitele optimizate, nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  au fost integrate într-un raport de greutate specific, respectiv cauciuc-PET-HDPE- $\text{TiO}_2 = 59,75:10:5:0,25$ . Pentru obținerea acestor compozite, materialele au fost omogenizate prin amestecare manuală și ulterior sintetizate termic în matriță, folosind un cuptor termostatat de tip ECv 200-300. Presiunea aplicată în timpul procesului de obținere a fost menținută la  $20 \pm 3$  bari, iar durata procesului a fost de 1 oră la temperatura de  $220 \pm 15$  °C.

### Testarea și caracterizarea materialelor compozite

#### Teste de îmbătrânire accelerată

Materialele compozite obținute au fost supuse diferitelor teste de îmbătrânire pe o perioadă de 500 de ore, fiind expuse la diverși factori agresivi de mediu, apoi testate și caracterizate. Rezultatele au fost discutate comparativ cu rezultatele obținute pentru probele etalon.

##### *a) Radiații UV:*

Testele au fost efectuate într-un reactor fotocatalitic cu surse de lumină UV (lumina UVA, 340–400 nm) și surse de lumină VIS. Radiația UV + VIS (90% VIS + 10% UV) a simulat radiația solară la o iradianță mai mică ( $G = 34 \text{ W/m}^2$ ). Iradianța măsurată cu un dispozitiv Delta-T (tip BF3 piranometru) la o distanță de 20 cm de lampa de iluminare. Temperatura menținută la 50 °C în interiorul camerei de iradiere.

##### *b) mersie în apă:*

S-a utilizat apă de la robinet pentru a simula condiții de umiditate ridicată. Conductivitatea apei de la robinet a fost de aproximativ 0,0005 S/m la 21,4 °C, suportând variații în funcție de conținutul de ioni dizolvați.

##### *c) Imersie în soluție (NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):*

Soluția a inclus clorură de sodiu (NaCl 24,53 g/L) și sulfat de sodiu (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,09 g/L), conform specificațiilor ASTM D1141 pentru a imita apa oceanică.

##### *d) Expunerea în ceață salină:*

Testul a fost efectuat conform gradului de severitate 2, simulând mediul marin. Probele au fost expuse la perioade de pulverizare cu soluție salină alternând cu perioade de menținere în umiditate, la temperaturi și umidități specifice. Pulverizarea s-a realizat cu o soluție de NaCl 3,5% conform standardelor, pentru a simula condițiile marine.

##### *e) Expunerea la variații de temperatură:*

Probele au fost supuse la variații de temperatură între -10 și +50 °C, urmând a fi testate ulterior.

### Proprietățile mecanice

În funcție de aplicațiile vizate în medii exterioare, materialele compozite din cauciuc - PET-HDPE-TiO<sub>2</sub> ar trebui să îndeplinească cerințele de proprietăți mecanice precum rezistența la tracțiune, compresiune și impact, după expunerea la factorii de îmbătrânire (*radiația UV, variația temperaturii, imersiunea în apă/soluție sărată și ceață salină*). Comportamentul mecanic al materialelor compozite este puternic influențat de rezistența zonei de interfață. Aderența la interfață joacă un rol cheie care implică semnificativ proprietățile mecanice, termice și de durabilitate ale compozitului [90,91].

Prezența umpluturilor în structura nanocompozitelor polimerice crește stabilitatea termică a materialului [92,93]. Interacțiunile dintre polimer și materialele umplute anorganice cresc energia de coeziune moleculară și, implicit, energia termică necesară pentru a activa mecanismul de degradare termică. Atunci când sunt expuse la factorii de îmbătrânire, materialul compozit de tip cauciuc-PET-HDPE-TiO<sub>2</sub> poate suferi schimbări semnificative în timp.

### *Radiația UV*

Au fost testate mecanic, șapte serii de compozite (înainte și după îmbătrânire) și rezultatele sunt prezentate în Figura 15. Radiația UV cauzează în principal distrugerea lanțurilor macromoleculare ale cauciucului la suprafață, posibil eliberând produse volatile și formând pori. PET-ul este susceptibil la degradare sub influența radiației UV, ceea ce duce la deteriorarea proprietăților sale de compresiune. Rezistența la tracțiune și la impact a materialului compozit crește la 121 MPa și, respectiv, 11,9 kJ/m<sup>2</sup>, comparativ cu 110 MPa și 8,80 kJ/m<sup>2</sup> pentru probele înainte de îmbătrânire. La aceste schimbări se adaugă cele produse de materialele umplute cu TiO<sub>2</sub> nanoparticule.

### *Variația Temperaturii*

Degradarea oxidativă poate duce fie la întărire, fie la înmuiere, în funcție de microstructura deșeurilor de cauciuc. Cu creșterea temperaturii, se observă o creștere a valorilor rezistenței și a energiei de impact, particulele de TiO<sub>2</sub> acționând ca agenți de nucleere, ducând astfel la o scădere a dimensiunii sferulitelor și implicit la o creștere a compactării sistemului. Rezistența mecanică a crescut cu aproximativ 13-25 %, iar rezistența la impact cu 11-22 % față de probele înainte de testul de îmbătrânire.

### *Imersie în apă/soluție sărată.*

TiO<sub>2</sub> a fost adăugat într-o cantitate mică (până la 2%) pentru a evita formarea de agregate de TiO<sub>2</sub>, deoarece interacțiunile particulelor umplute sunt mai semnificative decât interacțiunile componentelor compozite la zona de interfață [94]. Nanoparticulele

de  $\text{TiO}_2$  pot acționa ca o barieră fizică împotriva penetrării moleculelor de apă. Imersiunea în soluție sărată a condus la o creștere cu 11-13% a rezistenței la compresiune și la impact față de cazul probelor etalon.

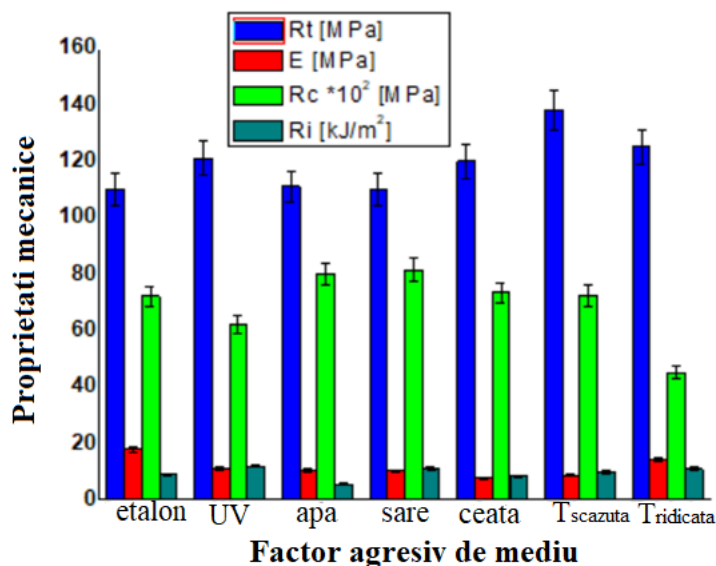


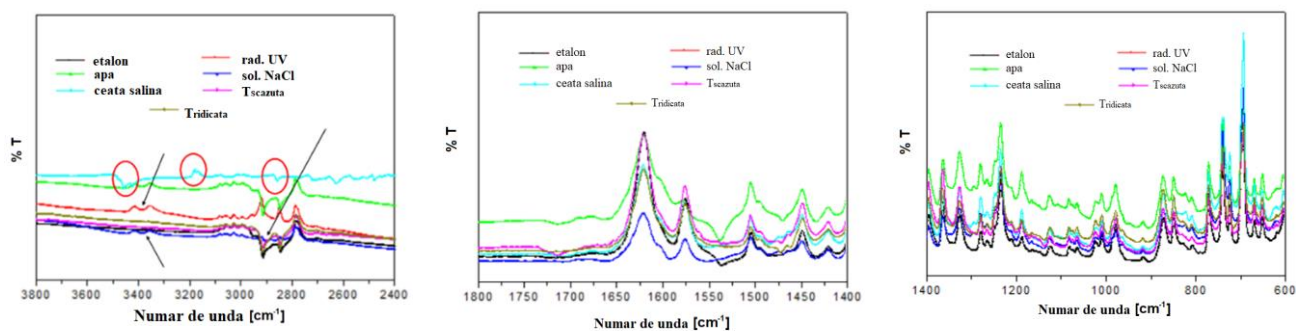
Figura 15 Parametrii mecanici ai probelor înainte și după îmbătrânirea accelerată

Pentru a înțelege comportamentul mecanic al compozitelor cauciuc-PET-HDPE- $\text{TiO}_2$  supuse factorilor de îmbătrânire, au fost efectuate o serie de analize pentru a determina compoziția, structura morfologică și natura suprafeței și interfeței:

#### Analiza FTIR

Spectrele FTIR ale compozitelor au fost analizate înainte și după îmbătrânire și au fost comparate cu cele ale componentelor individuale și ale probelor etalon, Figura 16. În spectrele compozitelor studiate, au fost înregistrate benzi specifice de grupuri funcționale/legături chimice specifice componentelor compozitului sau ca rezultat al interacțiunilor fizico-chimice în timpul procesării sau menținerii în medii agresive. Schimbările structurale apar nu doar în timpul procesării materialelor compozite, ci și în timpul expunerii la factori agresivi, conform rezultatelor analizei FTIR. De exemplu, în spectrul FTIR al cauciucului, apare o bandă la  $2360\text{ cm}^{-1}$ , care nu a mai fost înregistrată în spectrul probei înainte de îmbătrânire. În același timp, în spectrul compozitului înainte și după testul de îmbătrânire, apar două benzi caracteristice grupei carbonil la  $1458\text{ cm}^{-1}$  și grupei carboxil la  $1352\text{ cm}^{-1}$ . Aceasta poate fi datorată posibilei degradări oxidative a lanțurilor macromoleculare de cauciuc.

Pe lângă aceste variații, au fost observate modificări ale unor benzi pentru probele imersate în soluție de apă/sare, datorită absorbției apei și caracterului hidrofil al nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ . Aceste modificări înregistrate în spectrele FTIR indică reorganizări la nivelul interfeței, mai ales datorită efectului solventului (apă) și mai puțin a electrolitului (NaCl).



**Figura 16** Spectrele FTIR ale compozitelor înainte și după îmbătrânirea accelerată

După analiza FTIR, s-a constatat că spectrele probelor menținute în medii agresive prezintă aproximativ aceeași aparență ca cele înainte de procesul de îmbătrânire. Excepții fac compozitele menținute în soluție sărată, ceață salină și radiații UV, lanțurile polimerice fiind ușor degradate pentru aceste compozite. Astfel, factorii menționați pot iniția reacții de foto-reticulare sau foto-oxidative însoțite de o scădere a gradului de polimerizare, o creștere a polidispersității și formarea de structuri chimice reticulate capabile să modifice proprietățile mecanice ale compozitelor.

#### Măsurători de unghi de contact

Analiza unghiului de contact dintre o picătură de lichid și o suprafață solidă a evidențiat modificările energiei de suprafață și ale structurilor chimice și supramoleculare de pe suprafață. În contextul aplicațiilor exterioare ale compozitelor cauciuc-PET-HDPE- $\text{TiO}_2$ , comportamentul la umezire este deosebit de important deoarece poate influența procesul de îmbătrânire al compozitelor.

Energiile de suprafață ale compozitelor înainte și după testul de îmbătrânire au fost determinate prin măsurători ale unghiului de contact cu apă și soluție de NaCl 3,5% (timp de 10 min cu o viteză de 1  $\mu\text{L/s}$ ). Datele înregistrate sunt prezentate în Tabel 13, Figura 17.

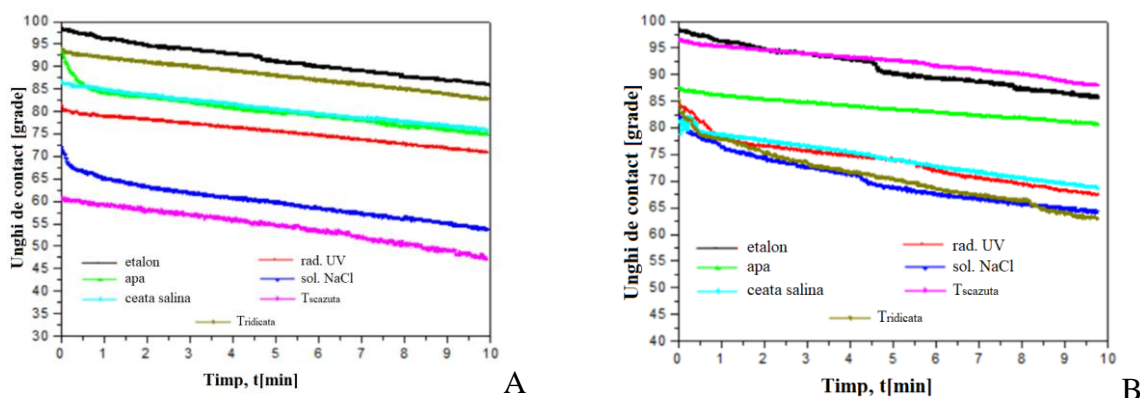


Figura 17. Variația unghiului  $\theta_{ap\grave{a}}$  (A) și  $\theta_{sarea}$  (B) în timp

Tabel 13. Valorile unghiurilor de contact și parametrii specifici dependenței liniare  $\theta_{ap\grave{a}}$  pentru probele menținute la factorii agresivi de mediu

| Compozite medii agresive             | $\theta_{water}$ [°] | $\theta_{salt}$ [°] | $\sigma$ [mN/m] | $\sigma^p$ [mN/m] | $\sigma^d$ [mN/m] | Pseudocinetică de ordinul întâi |                | Pseudocinetică de ordinul doi |            |                |
|--------------------------------------|----------------------|---------------------|-----------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|----------------|-------------------------------|------------|----------------|
|                                      |                      |                     |                 |                   |                   | k                               | R <sup>2</sup> | k <sub>2</sub>                | $\theta_e$ | R <sup>2</sup> |
| etalon                               | 99                   | 98                  | 19.92           | 2.69              | 17.24             | 0.0094                          | 0.9862         | 0.0866                        | 79         | 0.9996         |
| Rad. UV                              | 81                   | 84                  | 24.90           | 8.09              | 16.81             | 0.0121                          | 0.9985         | 0.0713                        | 71         | 0.9994         |
| apa                                  | 93                   | 87                  | 19.83           | 4.51              | 15.32             | 0.0074                          | 0.9971         | 0.1090                        | 81         | 0.9998         |
| NaCl+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 72                   | 82                  | 38.14           | 3.24              | 34.90             | 0.0217                          | 0.9884         | 0.0592                        | 54         | 0.9987         |
| ceata salina                         | 86                   | 81                  | 20.17           | 5.95              | 14.22             | 0.0126                          | 0.9981         | 0.0681                        | 76         | 0.9995         |
| T <sub>scazuta</sub> [°C]            | 61                   | 96                  | 68.81           | 0.65              | 63.16             | 0.0003                          | 0.9705         | 0.1030                        | 52         | 0.9983         |
| T <sub>ridicata</sub> [°C]           | 93                   | 85                  | 67.4            | 58.18             | 9.22              | 0.0117                          | 0.9986         | 0.0631                        | 83         | 0.9995         |

Structura chimică a suprafeței, morfologia și rugozitatea acesteia, precum și interacțiunea cu lichidul de testare, au influențat semnificativ aceste energii de suprafață. Compozitele menținute la temperaturi scăzute au înregistrat o viteză de adsorbție/absorbție mai mare și o energie de suprafață mai ridicată, fiind explicată prin gradul de porozitate al acestora.

În cazul imersiei în soluție de sare sau apă, au fost observate procese de adsorbție/absorbție și hidratare, care au dus la modificări ale naturii suprafeței. Cristalizarea soluției de NaCl 3,5% pe suprafața compozitelor a contribuit la dobândirea unor proprietăți mecanice remarcabile. Cristalele de sare rămase la suprafață au constituit o barieră pentru soluția lichid-sare de testat, modificând energia de suprafață și natura acesteia.

Compozitele înainte și după testul de îmbătrânire (scufundate în apă și cele ținute la T<sub>ridicata</sub>) au înregistrat valori ale  $\theta_{ap\grave{a}}$  peste 90°, ceea ce înseamnă că au prezentat o

suprafață hidrofobă, eventual rugoasă, cu valoarea unghiului în scădere când soluția de testat a fost NaCl 3,5%. Valori mai mari ale unghiului  $\theta_{sare}$  se obțin pentru compozite în urma testului de îmbătrânire la  $T_{scazuta}$ , radiații UV, imersie în soluție de sare, datorită modificărilor structurale. Aceste modificări structurale, combinate cu formarea de noi benzi specifice grupărilor -OH pe suprafața compozitelor (vezi analiza FTIR), explică rezistența mecanică ridicată a compozitelor menținute în aceste medii agresive (rezistența compozitelor la  $T_{low}$  a fost 138 MPa, respectiv, în ceață de sare și radiații UV, 120 și 121 MPa). Într-o oarecare măsură, umplutura de  $TiO_2$  contribuie și el la aceste modificări structurale. Nanoparticulele de  $TiO_2$  sunt ușor polarizabile și pot crea legături fizice dipol-dipol cu grupurile -OH nou formate în urma procesului de degradare oxidativă.

După cum s-a arătat mai înainte, umiditatea nu a afectat drastic energia de suprafață și rezistența la forfecare interfacială, arătând că proprietățile fizice și mecanice ale interfazei au rămas relativ stabile.

#### Analiza de microscopie de forță atomică (AFM)

Investigațiile AFM reflectă schimbările în morfologia compozitelor și dimensiunile agregatelor de  $TiO_2$  înainte și după îmbătrânirea într-un amestec polimeric pe bază de deșeuri. Aceste investigații au fost efectuate pe probe înainte de îmbătrânire; rezultatele sunt prezentate în Tabelul 14. Rugozitatea este consecința degradării inelelor de fenilen sau a oxidării legăturilor C-C care pot forma compuși volatili, lăsând goluri la suprafață; dar poate rezulta și din formarea de aglomerate polimerice în jurul nanoparticulelor/agregatelor de  $TiO_2$ . Rugozitatea suprafeței determină existența capilarității, un fenomen semnificativ. Capilaritatea apare dacă interstițiile sunt suficient de mici și sunt favorizate de rugozitatea mică a suprafețelor; pe suprafețele netede, capilaritatea este redusă și dispersia slabă, astfel că este recomandat ca suprafețele să aibă micile asperități. Creșterea rugozității suprafeței hidrofilice scade unghiul de contact al lichidului de testare. Unghiul de contact este mai mare pe o suprafață hidrofobă cu rugozitate decât pe o suprafață netedă. Din analiza comparativă a valorilor unghiurilor obținute înainte și după îmbătrânirea accelerată la radiațiile UV, s-au constatat și evidențiat schimbări în morfologia compozitelor prin scăderea rugozității cu aproximativ 60% (389.27 nm). S-a observat o bună distribuție a umpluturilor în amestecul polimeric și interfețele sunt bine definite. Nu s-a observat agregare a umpluturilor, cu excepția probelor păstrate la temperatura ridicată. Agregatele de  $TiO_2$  au fost de asemenea observate în anumite locații datorită naturii lor hidrofilice și a suprafeței specifice mai mari. Se observă o ușoară modificare a structurii microfazelor, cu o rugozitate apropiată ca valoare (658 nm/apă; 664 nm/ $T_{scazuta}$ ; 628 nm  $T_{ridicata}$ ) față de cea a compozitelor înainte de expunerea la medii agresive (699 nm). Acest lucru confirmă faptul că după menținerea



probele la temperaturi ridicate și cele scufundate în apă, lanțurile macromoleculare se pot rearanja în timp, formând o structură densă similară cu cel obținut înainte de procesul de îmbătrânire.

**Tabel 14.** Valorile rugozitatilor si cristalinitatii probelor testate

| Materiale compozite testate          | Rugozitate RMS [nm] | Cristalinitate $\chi$ [%] |
|--------------------------------------|---------------------|---------------------------|
| etalon                               | 699,54              | 68,27                     |
| Rad UV                               | 389,27              | 38,82                     |
| apa                                  | 658,90              | 46,79                     |
| NaCl+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 730,89              | 58,43                     |
| ceata salina                         | 534,20              | 62,43                     |
| T[°C] scazuta                        | 664,53              | 67,23                     |
| T[°C] ridicata                       | 628,90              | 62,43                     |

Analiza cu Raze X (XRD) a fost utilizată pentru a identifica domeniile cristaline și amorse ale compozitelor din cauciuc-PET-HDPE-TiO<sub>2</sub> și impactul lor asupra proprietăților mecanice, Tabel 14. Gradul de cristalinitate al compozitelor poate fi afectat de intensitatea îmbătrânirii accelerate. Înainte de testul de îmbătrânire, compozitele prezintă o cristalinitate ridicată datorită nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> și HDPE.

În urma expunerii la radiații UV, cristalinitatea scade din cauza fotodegradării nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>. Totuși, sub acțiunea altor factori de îmbătrânire, procentul de cristalinitate rămâne relativ stabil. În comparație cu probele etalon, compozitele scufundate în apă sau soluție salină prezintă modificări semnificative în difractogramă, sugestive pentru interacțiuni între componentele compozitului și mediul înconjurător. Cristalizarea compozitelor pare să fie influențată de migrația umpluturilor și de mobilitatea lanțurilor la interfață, ceea ce îmbunătățește proprietățile mecanice și rugozitatea compozitului.

Astfel, expunerea la îmbătrânirea accelerată timp de 500 de ore în anumite condiții ale compozitelor cauciuc-PET-HDPE-TiO<sub>2</sub> duce la o scădere semnificativă a valorilor modulelor de elasticitate, cu excepția probelor expuse la temperaturi ridicate.

În timpul imersiei probelor în diferite soluții, sistemul polimeric începe să ajungă la un stadiu metastabil apropiat de starea de echilibru a sistemului de absorbție/desorbtie. Valorile scăzute ale modulelor pentru probele imerse în apă și soluție NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pot fi asociate cu efectul distrugerii interfeței materialului cauciuc-plastic și cu o desorbție scăzută observată la perioade scurte. S-a constatat că probele imerse în soluții ionice

(NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) nu și-au schimbat semnificativ proprietățile de tracțiune deoarece ionii au fost imobilizați de componentele compozitului odată cu creșterea cristalinității.

Compozitele de cauciuc-PET-HDPE-TiO<sub>2</sub> pot absorbi umiditate într-un mediu umed și/sau, atunci când sunt imerse în soluție de apă/sare, suferă schimbări structurale în condiții de variații de temperatură sau expunere la radiații UV. Acest lucru afectează interfața fibră-matrice, conducând la eficiențe reduse în transferul de stres. Interacțiunile dintre polimer și TiO<sub>2</sub> cresc energia de coeziune moleculară și, implicit, energia termică necesară activării mecanismului de degradare termică, care este slab evidențiată datorită utilizării unui procent mic de TiO<sub>2</sub> (0,25% în greutate).

Caracteristicile specifice înregistrate în timpul stresului mecanic evidențiază rezistența la radiații UV, la temperaturi scăzute și la ceața sărată a compozitelor. Prin urmare, acestea sunt recomandate pentru dezvoltarea produselor destinate exterioare, precum plăcile de pavaj sau covorașele antișoc pentru parcuri.

### Concluzii

Studiul a investigat efectul factorilor de îmbătrânire asupra proprietăților mecanice ale compozitelor de cauciuc și plastic. S-au făcut corelații între structură și proprietăți pentru compozitele cauciuc-PET-HDPE-TiO<sub>2</sub>, înainte și după teste de îmbătrânire. Caracteristicile compozitelor sunt modificate sub acțiunea factorilor fizici, chimici și mecanici din mediu, la nivel microscopic și macroscopic. Compozitele suferă schimbări ale morfologiei suprafeței și ale proprietăților mecanice după îmbătrânirea accelerată. Testele au evidențiat o scădere semnificativă a modulelor de elasticitate, cu excepția probelor expuse la temperaturi ridicate. Interacțiunile dintre polimer și TiO<sub>2</sub> influențează comportamentul compozitelor în condiții umede, de temperatură sau expunere la UV. Materialele compozite rezistente la radiații UV și la săruri pot fi recomandate pentru utilizări exterioare, precum pavaje sau covorașe antișoc pentru parcuri.

### 2.3.3. Influența temperaturii asupra performanței compozitelor pe bază de deșeurii cu diferite umpluturi anorganice [95]

Scopul acestui studiu a fost valorificarea prin reciclare a deșeurilor polimerice de tip cauciuc și mase plastice cu obținerea de noi compozite multifuncționale cu proprietăți de interfață controlate, pentru produse dedicate mediului construit durabil. Compozitele au fost obținute din materiale reciclate: cauciuc utilizat ca matrice, polietilen tereftalat (PET) ca material de umplutura și polietilenă de înaltă densitate (HDPE) ca agent de compatibilizare.

Compoziția compozitelor a fost variată prin utilizarea *pulberilor ceramice* ( $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ , *cenusa*) ca *umpluturi* anorganice. S-a utilizat un procent scăzut de umpluturi anorganice pentru a crește performanța mecanică, ca urmare a îmbunătățirii proprietăților interfețelor dintre deșeurile de cauciuc și PET. Proprietățile de interfață ale compozitelor PET - cauciuc cu diferite umpluturi de oxid au fost investigate după ce probele au fost păstrate în două domenii de temperatură, selectate în funcție de aplicațiile în exterior ale acestor materiale. Domeniile de testare au fost:  $+10\text{ }^{\circ}C/+50\text{ }^{\circ}C$  (seria I) și  $-40\text{ }^{\circ}C/-10\text{ }^{\circ}C$  (seria II). Proprietățile compozitelor sunt puternic influențate de tipul componentelor și de interfața dintre particulele de oxid și matricea polimerică. Microscopia cu forță atomică (AFM) a fost utilizată pentru a evalua morfologia suprafeței. Variațiile energiei de suprafață și proprietățile interfeței au fost evaluate folosind măsurători ale unghiului de contact, în timp ce structura cristalină a fost studiată prin difracție de raze X (XRD) și interacțiunile chimic/fizice prin spectroscopie cu infraroșu cu transformată Fourier (FTIR).

Performanța compozitelor polimerice poate fi modificată prin adăugarea umpluturilor anorganice precum talcul, carbonatul de calciu, mica și fibrele de sticlă sau de carbon. Umpluturile anorganice utilizate în compozitele polimerice conferă rigiditate și rezistență la temperatură [96,97]. Mai multe cercetări [98,99,100] au investigat efectul umpluturilor anorganice ca agent de cuplare și/sau nucleare asupra proprietăților mecanice și a morfologiei compozitelor polimerice.

Până la momentul publicării prezentei lucrări, nu existau rapoarte privind stabilitatea performanței mecanice a compozitelor de cauciuc-HDPE-PET expuse la o gamă de temperaturi, simulând condițiile exterioare. Astfel, noutatea acestui articol a constat în reciclarea, într-un mod durabil, a deșeurilor de cauciuc și PET în noi compozite și îmbunătățirea proprietăților acestora pe o plajă largă de temperaturi, prin adăugarea diferitelor umpluturi de oxid ( $ZnO$ ,  $CaO$ ,  $TiO_2$  și *cenusa*).

### **Valorificarea deșeurilor solide prin obtinere de materiale compozite**

Tipurile de deșeuri polimerice valorificate prin reciclare au fost:

- cauciuc reciclat din anvelope de camion cu granulație de 1 mm,
- deșeuri plastice, PET și HDPE (1 mm),
- cenușă de termocentrală care conține ca principale componente:  $SiO_2$  (53%),  $Al_2O_3$  (22%) și  $Fe_2O_3$  (9%). Cenușa a fost spălată în apă ultrapură (sub agitare) timp de 48 de ore, pentru a îndepărta componentele hidrofile. Apoi a fost tratată timp de 48 de ore în mediu alcalin (NaOH 2N), uscată (timp de 2 ore la  $120\text{ }^{\circ}C$ ) și clătită cu apă ultrapură pentru a atinge un pH constant; uscarea pulberii de cenușă

Ca si materiale de umplutură anorganică s-au mai utilizat: nanoparticule de  $TiO_2$  (Degussa P25), cu o dimensiune medie a particulelor primare de 21 nm și o suprafață specifică de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ; compoziția fazelor cristaline a nanoparticulelor de  $TiO_2$  este: 80% anatasă și 20% rutil; nanoparticule de CaO cu granulație  $<100 \text{ nm}$ ; nanoparticule de ZnO cu granulație  $< 50 \text{ nm}$ .

Compozitele pe bază de deșeuri au fost obținute prin sintetizare termică în matriță, temperatura de obținere a fost setată la  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  timp de 1 ora [31,35] în raport masic cauciuc:PET:HDPE:oxizi = 59,75:35:5:0,25 cu umpluturi anorganice: oxizi metalici ( $TiO_2$ , CaO, ZnO) și cenușă. Două serii de probe similare au fost păstrate, timp de 500 de ore, în două domenii diferite de temperatură:  $+10 \text{ }^\circ\text{C}/+ 50 \text{ }^\circ\text{C}$  (seria I) și  $- 40 \text{ }^\circ\text{C}/- 10 \text{ }^\circ\text{C}$  (seria II). Valorile raportate reprezintă media a cinci probe reprezentative.

### Testarea și caracterizarea materialelor compozite

Proprietăți mecanice. Au fost testate cinci probe din fiecare serie și valorile medii sunt prezentate în Tabelul 14.

**Tabel 14.** Proprietățile mecanice ale compozitelor etalon și a celor de la  $T_{\text{scazuta}}$  și  $T_{\text{ridicata}}$

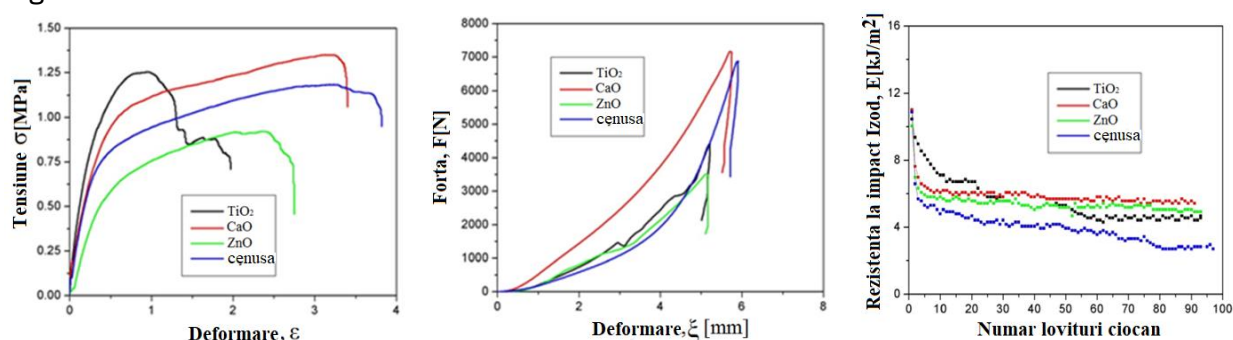
| Tipul de material compozit  | Tipul de oxid | $\sigma_{tr}$<br>[N/mm <sup>2</sup> ] | E<br>[N/mm <sup>2</sup> ] | $R_c$<br>[N/mm <sup>2</sup> ] | $E_{\text{impact}}$<br>[kJ/m <sup>2</sup> ] |
|---|---------------|---------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---|
| cauciuc:PET:HDPE:oxid= 60:35:5  | 0             | 1.57                                  | 2.56                      | 69.66                         | 7.12  |
| <b>probe etalon</b><br>cauciuc:PET:HDPE: oxid                                     | $TiO_2$       | 1.10                                  | 17.86                     | 72.14                         | 8.70  |
|   | CaO           | 1.12                                  | 11.73                     | 70.41                         | 11.42                                       |
|   | ZnO           | 0.92                                  | 20.89                     | 82.41                         | 10.58                                       |
|   | cenușă        | 1.29                                  | 25.27                     | 82.67                         | 12.14                                       |
| <b>Probe tinute la <math>T_{\text{ridicata}}</math></b><br>cauciuc:PET:HDPE: oxid | $TiO_2$       | 1.25                                  | 14.08                     | 43.72                         | 10.46                                       |
|   | CaO           | 1.35                                  | 21.58                     | 71.91                         | 11.02                                       |
|   | ZnO           | 0.82                                  | 3.15                      | 35.15                         | 10.05                                       |
|   | cenușă        | 0.96                                  | 6.23                      | 68.80                         | 10.88                                       |
| <b>Probe tinute la <math>T_{\text{scazuta}}</math></b><br>cauciuc:PET:HDPE: oxid  | $TiO_2$       | 1.38                                  | 8.56                      | 74.59                         | 9.78  |
|   | CaO           | 1.04                                  | 4.03                      | 70.19                         | 9.51  |
|   | ZnO           | 1.08                                  | 7.59                      | 86.47                         | 12.26                                       |
|   | cenușă        | 1.70                                  | 9.77                      | 80.15                         | 9.92  |

Prin compararea rezistenței compozitelor organice-inorganice cu cea a compozitelor de tip cauciuc: PET: HDPE = 60:35:5, devine evident că rezistența compozitului crește odată cu adăugarea umpluturilor anorganice [101]. Cea mai bună combinație de proprietăți mecanice a seriei de compozite etalon este prezentată de probele care conțin cenușă ca umplutură, conform Tabelului 14, cu o rezistență la tracțiune de 1.29 MPa și o

rezistență la compresiune de 82.67 MPa. Aceste rezultate pot fi explicate de dispersia adecvată a cenușii zburătoare în matricea polimerică, datorită formei particulei (microsfere) și compoziției chimice. Componenta principală din cenușa ( $\text{SiO}_2$ ) întărește în mod semnificativ interacțiunea cauciuc/HDPE/cenușa și, implicit, rezistența mecanică a compozitelor polimerice [102].

Este bine cunoscut faptul că cenușa, ca un amestec de oxizi ceramici, adăugată în matricea polimerică, duce la îmbunătățirea proprietăților fizice și mecanice. Probele care conțin oxizi metalici  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , respectiv  $\text{CaO}$ , se disting prin gradul lor scăzut de ionicitate. Se observă că probele cu legături ionice prezintă proprietăți mecanice reduse ca rezultat al imobilizării ionice în componentele compozitului cauciuc-PET-HDPE, care, odată cu scăderea temperaturii, încep să cristalizeze. Cauciucul are cea mai mare rată de cristalizare la  $-25^\circ\text{C}$ . În acest studiu, cauciucul provenit de la anvelope a suferit deja degradare prin măcinare parțială a legăturilor disulfurice, astfel încât cristalizarea la temperaturi ridicate este posibilă.

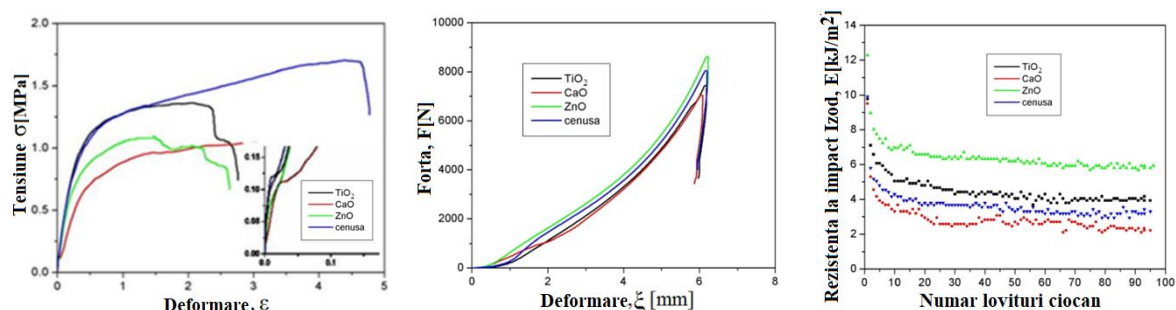
Comparând rezultatele testelor mecanice ale seriei de compozite polimerice menținute la temperaturi ridicate, se poate observa că temperatura înaltă a avut un efect negativ asupra compozitelor polimerice cu cenușa și  $\text{ZnO}$ . Valori scăzute ale deformării pentru probele  $\text{ZnO}$  confirmă comportamentul lor fragil datorat aderenței slabe între componente și umplutură, mai ales la temperaturi ridicate, Figura 20. Forța de compresiune a probelor  $\text{ZnO}$  scade cu 58%, iar pentru probele  $\text{TiO}_2$  scade cu 39.4%, comparativ cu probele etalon, Figura 21.



**Figura 20.** Probele tinute la  $T_{ridicata}$ : a) curba tensiune-deformare; b) rezistența la compresiune; c) rezistența la impact

Probele  $\text{CaO}$  prezintă proprietăți mecanice bune evidențiate de valori ridicate ale rezistenței la tracțiune (1.35 MPa) și a rezistenței la compresiune (71.91 MPa). Cele mai rezistente la impact sunt probele cu  $\text{CaO}$  (oxid cu grad ridicat de ionicitate), cu o rezistență la impact de 11.02 kJ/m<sup>2</sup> și un modul de elasticitate de 21.58 MPa, cele mai puțin rezistente fiind probele cu  $\text{ZnO}$  (rezistență la impact de 10.05 kJ/m<sup>2</sup>) Figura 20. Se poate

observa că au fost înregistrate valori mai scăzute de rezistență (4.1% și 9.3%) pentru probele cu CaO și cenusa, în timp ce probele cu TiO<sub>2</sub> prezintă valori mai mari (aproximativ 15.8%), comparativ cu probele etalon.



**Figura 21.** Probele tinute la  $T_{scazuta}$  : **a)** curba tensiune-deformare; **b)** rezistența la compresiune; **c)** rezistența la impact

Temperaturile negative au avut un efect de rigidizare asupra compozitelor polimerice, aspect confirmat de valorile rezistenței la compresiune pentru toate tipurile de probe. Acest efect este mai pronunțat în cazul probelor cu cenusa și ZnO și este explicat de cristalizarea componentelor. Pentru proba ZnO, s-a înregistrat o rezistență la compresiune de 85.67 MPa comparativ cu 82.00 MPa pentru proba etalon. În plus, datorită golurilor de pe suprafața cenușii, temperaturile negative promovează interacțiunile între sistemul polimer-cenușă, întărirea interfeței și asigurarea transferului de sarcină de la matrice la umplutură. Analiza comparativă a curbelor de stres-deformare pentru probele etalon și probele din seria II demonstrează reducerea domeniului elastic. Se poate observa o scădere considerabilă (aproximativ 65%) a proprietăților mecanice ale probelor CaO din seria II comparativ cu probele etalon. Probleme similare sunt întâlnite și în testele de compresiune și impact.

Proba ce conține ZnO s-a remarcat cu o rezistență de 12.28 kJ/m<sup>2</sup>. Se observă un comportament aproape identic al tuturor probelor și o scădere a rezistenței până la a 25-a lovitură de ciocan, urmată de stabilizare. Rezistențele probelor ZnO sunt proporționale cu cele înregistrate pentru proba cu TiO<sub>2</sub>, cu o scădere a rezistenței de aproximativ 47 %. Acest lucru este accentuat în cazul compușilor mai ionici (CaO), cu aproape 73 %. Probele au rezistat aproximativ la 90-100 de lovituri sau chiar mai mult, demonstrând că materialul compozit se comportă bine în condiții de deformare ridicată și prezintă o omogenitate structurală și o bună rezistență la impact în condiții de temperaturi scăzute.

Se poate concluziona că proba cea mai rezistentă în condiții de temperaturi scăzute este cea care conține cenusa în compoziție. Acest material compozit poate fi utilizat ca

material de construcție, cum ar fi plăci/dale/amestecuri pentru pavaje în aplicații umede în exterior.

Analiza DSC (Differential Scanning Calorimetry) este o metodă esențială în caracterizarea compozitelor polimerice, oferind informații valoroase despre comportamentul termic al acestora. În cazul substanțelor chimice compozite, această analiză este deosebit de utilă pentru evaluarea performanțelor mecanice, selectarea optimă a umpluturii și îmbunătățirea interfețelor între componentele organice și cele anorganice.

Probele cu cea mai mare rezistență mecanică, respectiv cele cu CaO din seria I, Figura 22 și cele cu cenusa din seria II, Figura 23, au fost supuse analizei termice. Analiza termică relevă că umpluturile anorganice au un efect favorabil asupra stabilității termo-oxidative a compozitelor. Aceasta este influențată de temperatura de tranziție sticloasă a cauciucului și de procesele endoterme asociate cu cristalizarea la rece și topirea PET-ului. Adăugarea umpluturilor, cum ar fi CaO, îmbunătățește stabilitatea termică a materialului compozit.

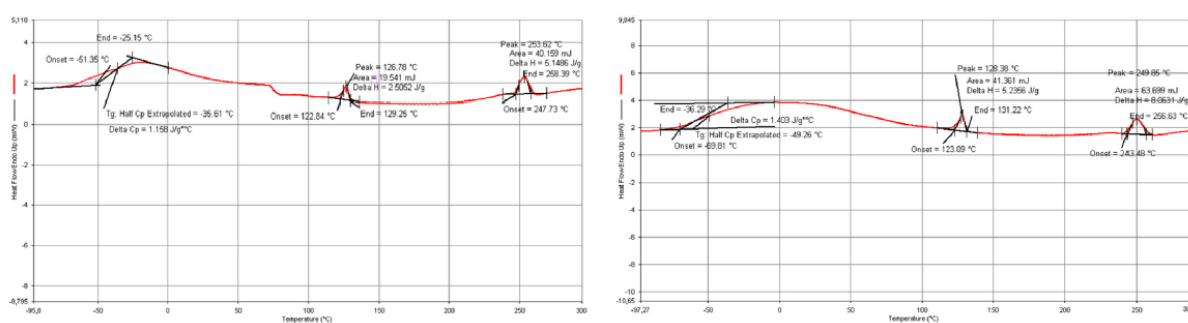


Figura 22. Termograme pentru probele de CaO: a) etalon; b) probe CaO, seria I.

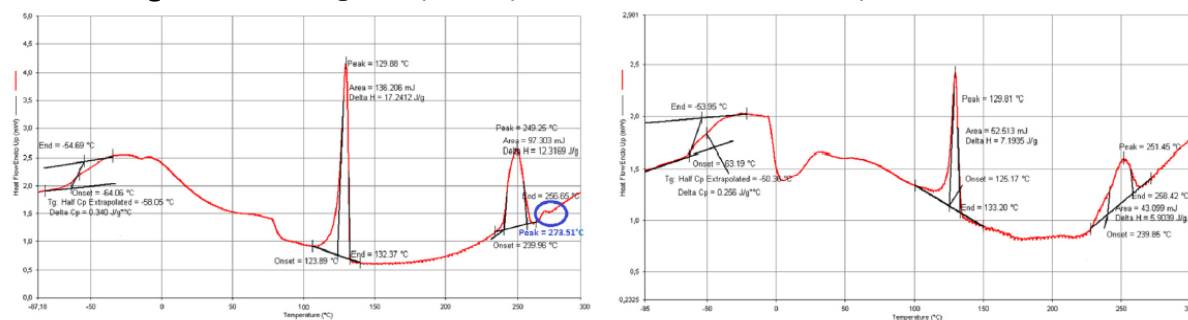


Figura 23. Termograme pentru probele cu cenură: a) etalon; b) probe cenură seria II

În studiul prezentat, au fost examinate termic probele care au demonstrat cea mai mare rezistență mecanică, în special probele ce conțin CaO din seria I și probele cu cenură și ZnO din seria II. Prin compararea termogramelor acestor probe cu cele ale probelor neîmbătrânite, au fost înregistrate parametrii termofizici relevanți precum temperatura de topire ( $T_m$ ), temperatura de tranziție sticloasă ( $T_g$ ) și variația entalpiei ( $\Delta H$ ).

Interesant este faptul că atât proba cu CaO considerată etalon (fără îmbătrânire), cât și cea expusă la temperatură, au prezentat etape și vârfuri endotermice distincte în curbele DSC. Aceste fenomene sunt asociate cu tranziția vitroasă a cauciucului și cu procesele de cristalizare și topire ale PET (polietilenetereftalatului), precum și cu temperaturile acestor procese. De asemenea, s-a observat o scădere a temperaturii de tranziție sticloasă a cauciucului, influențată de cristalizarea lanțurilor macromoleculare scurte și de umplutura CaO, care acționează ca agent de nucleare [103].

Proprietățile termice superioare ale umpluturilor anorganice, cum ar fi CaO, în comparație cu cele ale componentelor polimerice, contribuie la o mai bună stabilitate termică a compozitului. De exemplu, proba de CaO expusă la temperatură a evidențiat o creștere a flexibilității și a rezistenței la tracțiune în comparație cu proba neîmbătrânită, fenomen explicat prin rearanjarea lanțurilor macromoleculare cristaline în condiții termice specifice [104]. Analiza termică a probelor de cenușă a relevat, de asemenea, fenomene interesante, cum ar fi formarea de vârfuri multiple și creșterea temperaturii de topire, care sugerează interacțiuni chimice puternice între componente și dezvoltarea unor interfețe chimice robuste. Aceste aspecte contribuie la o rezistență mecanică îmbunătățită a compozitului [105].

Prin analiza FTIR s-a investigat comportamentele probelor etalon cu CaO, ZnO și cenusa, precum și probele cu CaO din seria I, Figura 24 și cele cu ZnO/cenusa din seria II, Figura 25. Pentru probele etalon cu CaO, spectrele IR arată o bandă intensă și largă în jurul a  $1537\text{ cm}^{-1}$  (pentru legăturile C=C) și benzi corespunzătoare întinderii carboxilului la  $1740\text{ cm}^{-1}$  și întinderii grupei -OH primar la  $3375\text{ cm}^{-1}$ . Absența acestor benzi în probele cu CaO din seria I sugerează interacțiuni fizico-chimice mai puternice, rezultând interfețe mai puternice și o rezistență mecanică mai mare. Pentru probele cu ZnO din seria II, lipsa benzii la  $1710\text{ cm}^{-1}$  indică formarea unor noi interfețe fizico-chimice între componente, conducând la o rezistență mecanică crescută.

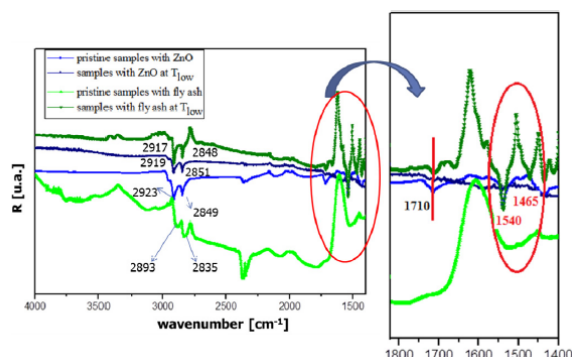
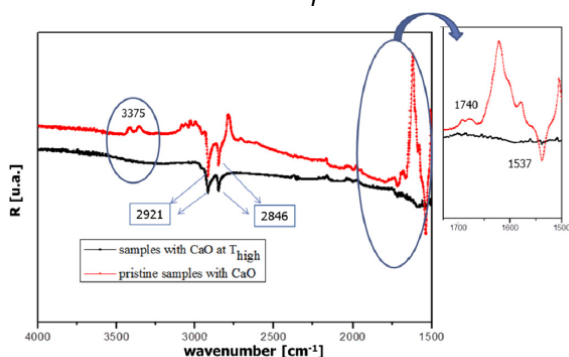


Figura 24. Spectre FTIR pentru probe din seria I

Figura 25. Spectre FTIR pentru probe din seria II

Măsurătorile unghiului de contact au fost efectuate pentru a investiga energiile de suprafață, umectarea și aderența în compozite, oferind o înțelegere a proprietăților



suprafeței și a influenței cristalinității și morfologiei asupra acestora. Comportamentul de udare în compozitele anorganice-organice este esențial pentru controlul îmbătrânirii și pentru aplicațiile specifice. Variația unghiului de contact în timp a fost analizată pentru probele cu proprietăți mecanice bune, cum ar fi cele fără îmbătrânire și cele din seria I și II, în care s-au inclus umpluturile CaO/ZnO/cenușă.

Pentru probele serie I, unghiurile de contact cu apa au prezentat o dependență liniară cu timpul, cu valori ridicate și o mică pantă negativă. Temperaturile ridicate au determinat rearanjarea lanțurilor macromoleculare și migrația particulelor de CaO în compozit, rezultând suprafețe nepolare. În schimb, la temperaturi scăzute, compozitele cu cenușă au arătat proprietăți hidrofobe ridicate, susținând ideea că temperaturile joase pot influența reconfigurarea suprafețelor. Probele cu cenușă au prezentat cele mai bune proprietăți hidrofiliice, în timp ce cele cu ZnO din seria II au arătat o hidrofilitate mai mare, Tabel 15. Interacțiunile compozitelor cu lichidele pot fi determinate prin procese de adsorbție, iar cinetica acestora poate fi evaluată utilizând ecuațiile pseudo-cinetice de ordin I și II.

**Tabel 15** Valorile energiei de suprafață ale compozitelor

| Tip de compozit           | $\theta_{\text{apa}}$ [grade] | $\theta_{\text{sare}}$ [grade] | $\sigma_{SV}$ [mN/m] | $\sigma_{SV}^p$ [mN/m] | $\sigma_{SV}^d$ [mN/m] | $\chi$ [%] |
|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|------------|
| etalon                    | 84.84                         | 79.50                          | 25.61                | 8.05                   | 17.56                  | 21.25      |
| cauciuc :PET:HDPE:CaO     | 94.82                         | 89.80                          | 100.56               | 2.32                   | 98.25                  | 20.52      |
| <b>Probe seria I</b>      |                               |                                |                      |                        |                        |            |
| cauciuc :PET:HDPE:CaO     | 93.39                         | 84.21                          | 23.13                | 3.68                   | 19.45                  | 23.41      |
| cauciuc :PET:HDPE:ZnO     | 78.71                         | 98.45                          | 16.21                | 11.92                  | 4.29                   | 26.45      |
| <b>Probe seria II</b>     |                               |                                |                      |                        |                        |            |
| cauciuc :PET:HDPE:ZnO     | 96.76                         | 75.45                          | 45.91                | 6.11                   | 39.8                   | 30.02      |
| cauciuc :PET:HDPE: cenusa | 92.96                         | 86.23                          | 66.28                | 0.95                   | 65.32                  | 34.47      |

Potrivit rezultatelor experimentale, cristalizarea compozitelor a fost sugerată a fi rezultatul migrației umpluturilor la interfață sau modificării mobilității lanțurilor la interfață. Această modificare furnizează site-uri de nucleare pentru formarea cristalelor, cu o consecventă creștere a modulului de rezistență la tracțiune și a rezistenței mecanice a compozitelor.

Cristalinitatea poate fi indusă de nuclee heterogene inițiate de umpluturi. Acest lucru implică adăugarea unei faze străine care prezintă o nouă suprafață pe care poate avea loc creșterea cristalelor. Această fază străină ia forma unui agent de nucleare proiectat să aibă o potrivire epitaxială bună cu creșterea cristalului polimeric.

Gradul global de cristalinitate al compozitelor cu cele mai bune proprietăți mecanice este prezentat în Tabelul 15. Difractograma XRD este similară pentru probele etalon, arătând halo-ul tipic al fazei amorfe corespunzătoare matricei polimerice Figura 26.

Expunerea probelor la temperaturi ridicate duce la o scădere a gradului de cristalinitate și viceversa. Rata de creștere a cristalelor depinde de temperatură, dar este influențată și de prezența cenușii ca agent de nucleare. Potrivit analizei FTIR și termice, probele de cenușă cu un grad mai mare de cristalinitate prezintă o bună rezistență mecanică. Astfel, acest compozit poate fi utilizat în aplicații exterioare, cum ar fi plăcile de pavaj, covorașe pentru zonele de joacă pentru copii etc.

Multe cercetări au arătat că nucleerea cristalelor este accelerată prin amestecarea a doua lungimi de lanț; în special acele segmente puternic întinse, care sunt bogate în polimeri cu lanțuri scurte. În studiul nostru, polimerii scurți pot fi obținuți ca rezultat al degradării mecanice și a degradării oxidative a cauciucului/PET/HDPE (prin oxidarea legăturii C=C și grupurilor -OH).

Compozitele care conțin cenușă ca umplutură pot duce la formarea unei noi zone cristaline, care îmbunătățește ordinea la interfață. Acest aspect este foarte dorit pentru stabilitatea dimensională a acestui tip de compozite, care conțin cenușă ca componentă hidrofilă.

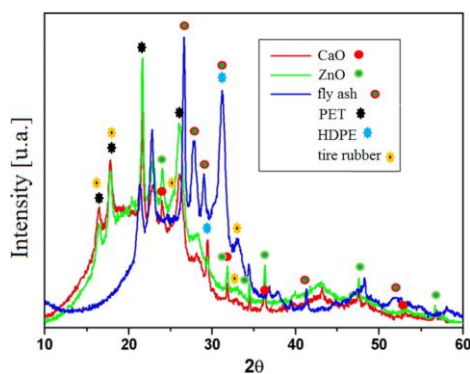


Figura 26. Spectre XRD pentru componentele compozitelor

## Concluzii

Reciclarea deșeurilor polimerice, cum ar fi cauciucul și masele plastice, poate fi realizată într-un mod valoros, generând noi compozite multifuncționale cu control asupra proprietăților interfeței. Aceste compozite sunt destinate să contribuie la mediul construit durabil. Rezultatele structurale se aliniază cu testele mecanice, evidențiind o îmbunătățire a proprietăților interfeței prin adăugarea diferitelor oxizi metalici și a cenușii ca materiale de umplutură în compozit. S-a constatat că cele mai bune performanțe sunt obținute când materiale de tip cauciuc:PET:HDPE:cenușa sunt utilizate pentru aplicații la temperaturi scăzute, în timp ce materiale de tip cauciuc:PET:HDPE:CaO sunt eficiente pentru aplicații la temperaturi înalte.

### 2.3.4. Interfețe și proprietăți mecanice ale compozitelor cauciuc-poliolen tereftalat-lemn-CaO [106]

Această lucrare își propune să evalueze impactul adăugării nanoparticulelor de CaO în amestecul de deseuri cauciuc-PET-HDPE-lemn asupra stabilității acestuia în contact cu apa, având în vedere implicațiile în ingineria mediului. Comportamentul tensiune-deformare și proprietățile de compresie ale compozitelor au fost evaluate experimental. Analiza s-a axat pe comportamentul de umectare, identificarea legăturilor chimice, structura cristalină și morfologia compozitelor.

#### Valorificarea deșeurilor solide prin obținere de materiale compozite

Deșeurile polimerice utilizate în acest studiu au fost cauciucul provenit din anvelope uzate, PET, HDPE și rumeguș de lemn (98-99% fag și 1-2% brad) cu o conținut natural de umiditate de 5,28%. Toate materialele au fost măcinate în particule de 1 mm. S-a mai utilizat ca material de umplutura pulbere de CaO. Aceste deșeuri au fost valorificate prin reciclare cu obținere de materiale compozite de tip cauciuc-PET-HDPE-lemn prin presare la cald folosind un cuptor termostat (tip ECv 200-300), timp de 1 oră, la temperaturile 150°C (serie A), 160°C (serie B) și 190°C (serie C).

Pentru a testa efectul adității de CaO, au fost pregătite două serii de compozite, având compoziția polimerului optimizată anterior [31]:

- cauciuc: PET: HDPE: lemn: CaO = 80:10:5:5:0, Probele A-1, B-1 și C-1;
- cauciuc: PET: HDPE: lemn: CaO = (80-x):10:5:5:x, procentul de greutate al CaO:
  - x = 0,5 (Probele A-2, B-2 și C-2);
  - x = 1 (Probele A-3, B-3 și C-3);
  - x = 1,5 (Probele A-4, B-4 și C-4);
  - x = 2 (Probele A-5, B-5 și C-5).

#### Testarea și caracterizarea materialelor compozite

##### Proprietăți mecanice

Studiile anterioare asupra amestecurilor de deseuri de cauciuc-PET-HDPE-rumeguș de lemn au indicat temperaturile optime de obținere la 150°C, 160°C și 190°C. Aceste studii s-au concentrat pe optimizarea temperaturii de obținere a amestecului de cauciuc, PET, HDPE și lemn, în vederea obținerii unei performanțe mecanice optime [107].

Experimentele au arătat că temperaturile mai ridicate de procesare duc la descompunerea componentelor de lemn, ceea ce diminuează sau poate chiar elimina efectul său de legare. Lemnul conține celuloză cristalină, care s-a dovedit deja că contribuie la creșterea performanței mecanice a compozitelor pe bază de cauciuc și

plastic, însă acest efect este disponibil pentru temperaturi de procesare mai mici de 200°C [108,109,110].

Au fost investigate două serii de compozite cu conținut variabil de CaO:

- prima serie de compozite a fost păstrată la temperatura camerei;
- a doua serie de compozite a fost imersată în apă (timp de 120 de ore), apoi uscată la aer liber.

Aceste două serii de compozite au fost testate mecanic și rezultatele sunt prezentate în Figura 27. Comparând cele trei seturi inițiale de compozite (A, B și C), s-a constatat că rezistența la tracțiune crește odată cu temperatură de procesare și scade odată cu creșterea cantității de CaO adăugate. Figura 27 ilustrează aceste constatări, cu cea mai mică rezistență la tracțiune înregistrată pentru compozitul A-5 și cea mai mare rezistență în cazul probei C-2. În ceea ce privește rezistența la compresiune, proba C-4 a prezentat o rezistență excepțională, atribuită posibilei aglomerări a nanoparticulelor de CaO, ce a condus la o creștere a rigidității.

Cantitatea mai mare de CaO poate favoriza aglomerarea nanoparticulelor anorganice, care acționează ca bariere la transmiterea stresului de la matricea polimerică la fibrele de lemn, explicând pierderea în performanța mecanică în compozitele cu o cantitate mai mare de umplutură anorganică [111,112].

Creșterea temperaturii de procesare influențează comportamentul mecanic al compozitelor. Cauciucul și HDPE-ul devin fluid-viscoase la temperaturile de 150°C și 160°C, în timp ce PET-ul rămâne stabil și lemnul începe să se degradeze, reducând gradul hidrofili. Aceste schimbări favorizează formarea interfețelor lemn-cauciuc și lemn-HDPE, în timp ce PET-ul își menține structura.

Imersia în apă a compozitelor susține absorbția apei și poate induce rearanjarea lanțurilor macromoleculare, creând interfețe între nanoparticulele de CaO și celelalte componente ale compozitului. Rezistența la tracțiune a probelor imersate în apă este, în general, mai mică decât a celor neimersate, cu excepții precum A-3, A-5 și C-5.

Utilizarea umpluturii de CaO ca agent de stabilitate dimensională în compozitele pe bază de lemn s-a dovedit a fi o soluție economică și sustenabilă. Rezultatele indică faptul că temperatura optimă de obținere și o cantitate adecvată de CaO sunt factori critici pentru obținerea compozitelor cu proprietăți mecanice stabile, cel mai bun set de proprietăți mecanice fiind obținut la 150°C cu 1% CaO în greutate.

Aceste concluzii sunt susținute de analizele fizico-chimice ce au fost realizate în continuare.

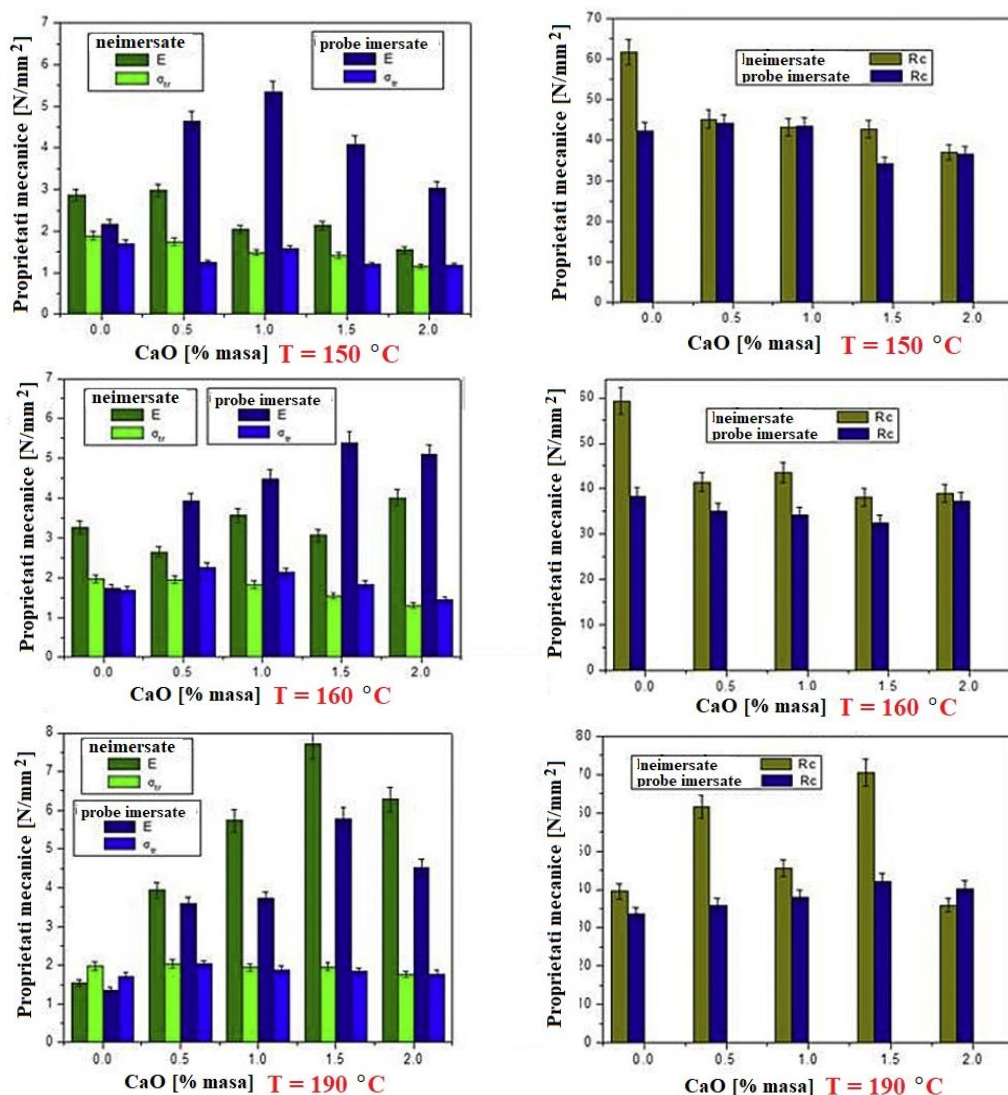


Figura 27. Proprietăți mecanice ale cauciucului: PET-HDPE-lemn cu nanoparticule de CaO

### Măsurătorile unghiului de contact

Comportamentul de udare în compozitele anorganice-organice este esențial pentru gestionarea îmbătrânirii și pentru asigurarea performanței optime în diverse aplicații. În acest studiu, măsurările unghiului de contact au fost utilizate pentru a investiga influența cristalinității și morfologiei asupra proprietăților compozitelor de cauciuc: PET: HDPE: lemn cu adăugare de CaO. Rezultatele au fost prezentate în Tabelul 16 unde proba inițială, notată A-3, a înregistrat cea mai mică energie de suprafață, reflectând o structură compactă.

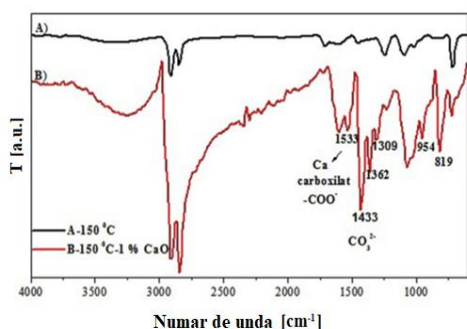
După imersia în apă, compozitul A-3 a înregistrat o creștere semnificativă a energiei de suprafață, sugerând adsorbția mineralelor la suprafață. Variații minime ale energiilor de suprafață au fost observate pentru compozitele B-2 și C-2, indicând stabilitatea lor la apă și rezistența la tracțiune inițială. În contrast, proba C-5 a prezentat o scădere a energiei de

suprafață după imersia în apă, semnificând o posibilă compactare a suprafeței. Acest rezultat a fost confirmat de testele mecanice, care au indicat o rigiditate crescută și o rezistență îmbunătățită la comprimare după imersia în apă.

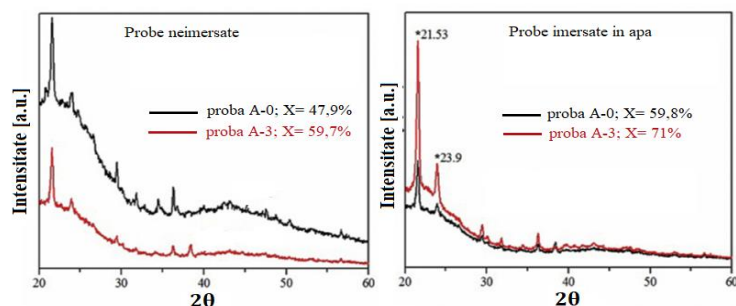
**Tabel 17** Valori ale unghiului de contact și ale energiilor libere de suprafață pentru probele testate

| Cod probe | Probe neimersate               |                                     |                             |                               |                               | Probe imersate in apa          |                                     |                             |                               |                               |
|-----------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|           | $\Theta_{\text{apa}} [^\circ]$ | $\Theta_{\text{glicerol}} [^\circ]$ | $\sigma_{SV} [\text{mN/m}]$ | $\sigma_{SV}^d [\text{mN/m}]$ | $\sigma_{SV}^e [\text{mN/m}]$ | $\Theta_{\text{apa}} [^\circ]$ | $\Theta_{\text{glicerol}} [^\circ]$ | $\sigma_{SV} [\text{mN/m}]$ | $\sigma_{SV}^d [\text{mN/m}]$ | $\sigma_{SV}^e [\text{mN/m}]$ |
| A-1       | 78.40                          | 91.26                               | 81.27                       | 11.43                         | 69.83                         | 95.97                          | 88.33                               | 18.80                       | 14.56                         | 4.24                          |
| A-2       | 84.9                           | 101.2                               | 96.93                       | 21.94                         | 74.99                         | 84.83                          | 81.03                               | 21.62                       | 6.88                          | 14.74                         |
| A-3       | 92.36                          | 91.63                               | 17.87                       | 1.85                          | 16.02                         | 65.9                           | 85.19                               | 140.15                      | 27.06                         | 113.09                        |
| A-4       | 89.96                          | 79.96                               | 48.23                       | 47.93                         | 0.29                          | 66                             | 103.76                              | 369.00                      | 142.08                        | 226.91                        |
| A-5       | 83.23                          | 83.53                               | 25.80                       | 1.36                          | 24.44                         | 73.66                          | 98.83                               | 193.51                      | 58.71                         | 134.80                        |
| B-1       | 102.70                         | 94.65                               | 16.63                       | 14.45                         | 2.18                          | 88.84                          | 73.47                               | 32.60                       | 28.39                         | 4.20                          |
| B-2       | 73.23                          | 82.00                               | 61.83                       | 2.77                          | 59.06                         | 85.26                          | 96.95                               | 66.08                       | 9.23                          | 56.85                         |
| B-3       | 78.03                          | 80.2                                | 33.73                       | 0.36                          | 33.38                         | 90.26                          | 81.33                               | 24.08                       | 19.30                         | 4.78                          |
| B-4       | 91.60                          | 95.42                               | 26.69                       | 0.08                          | 26.61                         | 95.56                          | 76.46                               | 64.02                       | 63.59                         | 0.42                          |
| B-5       | 93.00                          | 79.00                               | 38.79                       | 38.21                         | 0.58                          | 85.6                           | 93.73                               | 47.37                       | 3.05                          | 44.32                         |
| C-1       | 86.37                          | 113.61                              | 183.50                      | 66.45                         | 117.06                        | 113.3                          | 100.01                              | 28.72                       | 28.53                         | 0.19                          |
| C-2       | 89.98                          | 89.95                               | 20.27                       | 1.33                          | 18.94                         | 89.36                          | 92.4                                | 26.44                       | 0                             | 26.44                         |
| C-3       | 69.43                          | 92.29                               | 172.44                      | 44.48                         | 127.96                        | 71.06                          | 80.13                               | 65.23                       | 2.90                          | 62.33                         |
| C-4       | 100.08                         | 90.37                               | 21.63                       | 20.05                         | 1.59                          | 88.38                          | 100.17                              | 63.35                       | 25.45                         | 37.90                         |
| C-5       | 92.40                          | 70.76                               | 79.88                       | 78.94                         | 0.94                          | 65.16                          | 71.7                                | 59.03                       | 0.37                          | 58.66                         |

Analiza spectrelor FTIR. În timpul procesării termice a amestecului polimeric cu umplutură anorganică, interacțiunile dintre componente pot duce la formarea legăturilor fizice sau chimice. Aceste interacțiuni au fost investigate utilizând analiza FTIR, Figura 28. Spectrele FT-IR ale compoziției optime a compozitelor cu și fără adăugarea de CaO au fost comparate. Adăugarea de CaO a dus la apariția unor benzi noi în spectrele FTIR, indicând modificări în structura compozitului. De exemplu, formarea de compuși insolubili în apă, cum ar fi  $\text{CaCO}_3$ , a fost evidențiată prin apariția unei benzi puternice la  $1433 \text{ cm}^{-1}$ . De asemenea, s-au observat schimbări în benzile atribuite componentelor individuale ale compozitului, sugerând interacțiuni chimice între PET, lemn și oxid de calciu. Analiza FTIR a relevat o creștere a numărului de benzi după adăugarea de umplutură anorganică, indicând o nouă interacțiune chimică între componentele compozitului polimeric (PET, lemn și cauciuc) și umplutura anorganică (CaO). Aceste rezultate susțin rezultatele testelor mecanice.



**Figura 28.** Spectrele FTIR ale compozitelor curate fără și cu CaO 1%



**Figura 29.** Difracții XRD ale compozitelor  $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$  cu și fără adaos de CaO 1%, probe neimersate/imersate in apa

Structura cristalină a compozitelor și investigarea noilor compuși cristalini formați datorită adăugării de CaO a fost realizată prin analiza XRD. Compararea difractogramelor compozitelor fără și cu 1% CaO obținute la aceeași temperatură de 150 °C sunt prezentate în Figura 29.

Adăugarea de umplutura de CaO în amestecul pe baza de deseuri de cauciuc, PET, HDPE și lemn, evidențiază formarea de noi faze cristaline și o creștere semnificativă a procentajului de fază cristalină comparativ cu compozitele fără CaO. Aceasta creștere este explicată de apariția unor vârfuri caracteristice CaCO<sub>3</sub>. De asemenea, imersia compozitelor în apă a generat o creștere suplimentară a procentajului cristalin, ca urmare a creșterii ordinii în timpul difuziei apei prin capilaritatea compozitului. Acest fenomen a determinat rearanjamente ale lanțurilor macromoleculare, conducând la o cristalinitate crescută. De asemenea, procesul a dus la eliminarea compușilor amorfii prin spălare.

Datele XRD au relevat modificări semnificative pentru compozitul A-3 după imersia în apă. Aceste rezultate au fost susținute de analiza FTIR și de testele mecanice. Intensitatea mai mare a vârfului la  $2\theta = 21,53^\circ$  al compozitului imersat a demonstrat o creștere a gradului de cristalinitate al HDPE după contactul cu apa. Acest fenomen poate fi atribuit rearanjamentelor lanțurilor polimerice și rolului lemnului ca agent de nucleere pentru cristalizare în compozitele lemn-plastic.

Analizele SEM și EDX au fost efectuate pentru proba imersată în apă care a prezentat cea mai bună rezistență mecanică și care a fost obținută cu un consum energetic scăzut (150 °C). Analizele EDX au fost efectuate pentru unele zone selectate de pe suprafața acestei probe, pentru a confirma formarea compușilor insolubili în apă, cum ar fi CaCO<sub>3</sub> și, poate, a compușilor de carboxilat de calciu. Rezultatele din Figura 30 confirmă că se formează compuși insolubili în apă, cum ar fi CaCO<sub>3</sub>, și sunt în acord cu datele XRD și FTIR și care susțin rezultatele testelor mecanice.

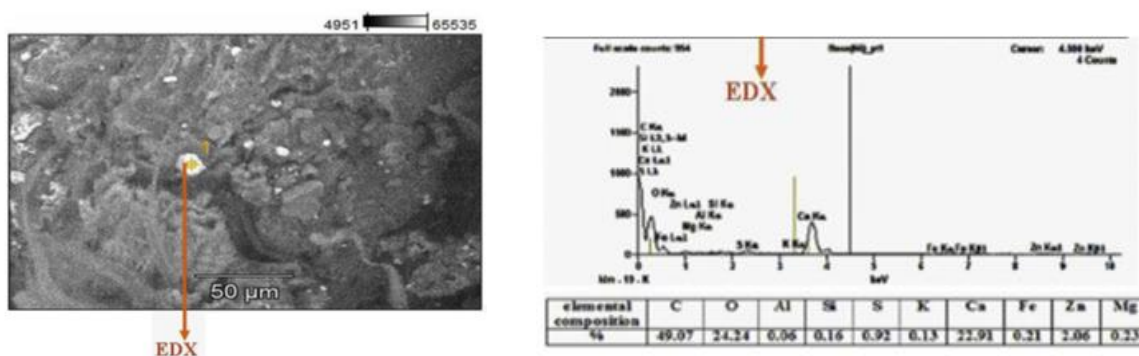


Figura 30. Micrografie SEM și compoziția elementală a compozitului tip A - 3 (1% CaO-150 °C)

## Concluzii

Studiul s-a concentrat pe reciclarea deșeurilor și dezvoltarea de materiale compozite cu un cost redus, bazate pe deșeuri de cauciuc, plastic și lemn, cu o performanță mecanică bună. Adăugarea rumegușului de lemn la compozitele pe bază de cauciuc și PET a îmbunătățit semnificativ proprietățile mecanice, în special rezistența la compresiune. Această îmbunătățire se datorează dezvoltării unor noi interfețe între componentele compozitului, cu rumegușul de lemn acționând ca un agent de cuplare.

Pentru a conferi compozitelor o bună rezistență la apă, s-au utilizat nanoparticule de CaO ca umpluturi dispersate pentru a absorbi umiditatea și aciditatea lemnului. Beneficiul economic al adăugării nanoparticulelor de CaO constă în faptul că nu este necesară o uscare suplimentară a rumegușului de lemn. Studiul a demonstrat că adăugarea a 1% CaO pentru o temperatură de procesare de 150 °C a condus la o bună stabilitate dimensională și rezistență la compresiune, recomandând aceste compozite drept materiale potrivite pentru aplicații exterioare.

### 2.3.5. Influența deșeurii de tip cenușă asupra proprietăților compozitelor obținute pe baza de deșeuri

Acest studiu face referire la reciclarea cauciucului de la anvelope, polietilentereftalat (PET), polietilenă de înaltă densitate (HDPE), rumeguș de lemn și cenușă de termocentrală cu obținere de noi materiale compozite. Scopul lucrării este de a evalua efectul cenușii de termocentrală asupra proprietăților mecanice și stabilității la apă a noilor compozite din deșeuri, luând în considerare aplicațiile acestora ca produse exterioare. Proprietățile mecanice statice (comportamentul efort-deformație) și proprietățile de compresiune ale compozitelor au fost testate. Compozitele cu cenușă de termocentrală au fost caracterizate în termeni de comportament de udare și energii de suprafață (măsurători de unghi de contact); structura chimică a noii interfețe dezvoltate între componentele compozitului (analiză FTIR), structura cristalină (analiză XRD), morfologia și topografia suprafeței (SEM, AFM).

#### Valorificarea deșeurilor solide prin obținere de materiale compozite

Compozitele au fost obținute prin sintetizare termică în matriță, utilizând un cuptor cu termostat (tip ECv 200–300). Durata de prelucrare termică a fost de o oră la 150 ± 5 °C (probele tip 1S), 160 ± 5 °C (probele tip 2S) și 190 ± 5 °C (probele tip 3S), temperaturi optimizate în lucrările noastre anterioare. Raportul masic al componentelor compozitului, anterior optimizat, și codurile probelor fără cenușă de termocentrală (FA) sunt:



- cauciuc:PET:HDPE:lemn = 80:10:5:5, probele 1S (obținute la 150 °C), 2S (obținute la 160 °C) și 3S (obținute la 190 °C);
- cauciuc:PET:HDPE:lemn:FA = (80 - x):10:5:5:x, cu procentul de masă al cenușei de termocentrală variind între 0,5 și 2% cu un pas de 0,5 % (procente masice), Tabelul 18.

Au fost pregătite două seturi de probe din fiecare serie: seria S (fără FA) și seria S-FA (cu FA) obținute la temperaturile optimizate anterior de 150 °C, 160 °C și 190 °C [113]. Cate un set de probe din fiecare serie (S și respectiv S-FA) au fost păstrate timp de trei zile în mediu ambiant al laboratorului, în timp ce cel de-al doilea set din fiecare serie de probe a fost imers în apă de la robinet timp de 5 zile (cu Duritate Totală = 14,5 dGH) și apoi a fost uscat în aer liber în laborator, înainte de a fi caracterizat. Cinci mostre reprezentative din fiecare serie au fost testate mecanic.

**Tabelul 18.** Codul probelor ce au fost testate și caracterizate

| Compozitia probelor [wt%]                                     | T [°C] | FA [%] | Cod probe |
|---|--------|--------|-----------|
| cauciuc : PET : HDPE : lemn : FA<br>= (80-X) : 10 : 5 : 5 : X | 150    | 0.5    | 1S_FA—1   |
|   |        | 1      | 1S_FA—2   |
|   |        | 1.5    | 1S_FA—3   |
|   |        | 2      | 1S_FA—4   |
|   | 160    | 0.5    | 2S_FA—1   |
|   |        | 1      | 2S_FA—2   |
|   |        | 1.5    | 2S_FA—3   |
|   |        | 2      | 2S_FA—4   |
|   | 190    | 0.5    | 3S_FA—1   |
|   |        | 1      | 3S_FA—2   |
|   |        | 1.5    | 3S_FA—3   |
|   |        | 2      | 3S_FA—4   |

## Testarea și caracterizarea materialelor compozite

### Proprietăți mecanice

O cantitate mică de cenușă (până la 2 %) a fost adăugată pentru a evita formarea de aglomerate de cenușă, deoarece interacțiunile particulelor de umplutură sunt mai mari decât interacțiunile componentelor compozitului în zona de interfață. Legătura dintre cenușa și matricea polimerică este necesară pentru rezistența mecanică a compozitului.

Studiul a evaluat rezistența mecanică înainte și după imersia în apă a noilor compozite hibride. Seriile de compozite au fost testate mecanic, iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 19. Adăugarea rumegușului de lemn influențează semnificativ proprietățile mecanice ale compozitelor de cauciuc-plastic.

Prin compararea seriei de compozite inițiale tratate la 150 °C, 160 °C și 190 °C, rezistența la tracțiune a crescut odată cu creșterea temperaturii de obținere, în timp ce s-a înregistrat o tendință de scădere odată cu creșterea cantității de FA incorporată în amestecul de cauciuc-plastic-lemn. Prin urmare, cea mai mică rezistență la tracțiune corespunde unei probe cu 2 % FA obținută la 150 °C (1S\_FA—4), iar cea mai mare rezistență a fost înregistrată pentru proba cu 0,5 % FA obținută la 190 °C (3S\_FA—1), Tabel 19.

Compozitul cauciuc-plastic-lemn obținut la 160 °C prezintă o creștere particulară a rezistenței la compresiune atunci când sunt adăugate umpluturi anorganice. Explicația este legată de densificarea compozitului atunci când particulele de FA intră în amestecul de cauciuc-plastic-lemn, reducând mobilitatea lanțurilor macromoleculare și contribuind în mod semnificativ la creșterea rigidității compozitului.

Compozitul obținut la 190 °C, a înregistrat cea mai bună rezistență la tracțiune, iar comportamentul s-ar putea datora creșterii densității interfeței. Temperatura de procesare de 190°C față de cele inferioare asigură un contact strâns între componentele compozitului, favorizând astfel lărgirea zonei de interfață. Tranzițiile termice ale cauciucului, HDPE și PET alături de cantitatea crescută de componente hidrofile din lemn degradate favorizează dezvoltarea interfețelor cauciuc-PET/HDPE-lemn/-cauciuc-HDPE/cauciuc-FA urmând mecanisme de legare fizico-chimică și adeziune mecanică. Interfața compozitului este investigată în continuare în secțiunea de analiză FTIR.

**Tabel 19.** Proprietăți mecanice ale compozitelor cauciuc:PET:HDPE:lemn:cenușă, înainte și după imersarea în apă.

| T<br>[°C] | Sample<br>Code | $\sigma_t$<br>[N/mm <sup>2</sup> ]<br>Inițial | $\sigma_t$<br>[N/mm <sup>2</sup> ]<br>imersat | R <sub>c</sub><br>[N/mm <sup>2</sup> ]<br>Inițial | R <sub>c</sub><br>[N/mm <sup>2</sup> ]<br>imersat |
|-----------|----------------|---|---|---|---|
| 150       | 1S_FA—1        | 1.66  | 1.68  | 63.62   | 58.67   |
|           | 1S_FA—2        | 1.51  | 1.52  | 50.34   | 62.80   |
|           | 1S_FA—3        | 1.52  | 1.69  | 55.08   | 50.91   |
|           | 1S_FA—4        | 1.39  | 1.46  | 62.19   | 63.16   |
| 160       | 2S_FA—1        | 1.88  | 1.73  | 52.35   | 62.28   |
|           | 2S_FA—2        | 1.68  | 1.84  | 66.60   | 58.01   |
|           | 2S_FA—3        | 1.63  | 1.72  | 68.69   | 50.05   |
|           | 2S_FA—4        | 1.58  | 1.68  | 66.55   | 53.12   |
| 190       | 3S_FA—1        | 2.09  | 2.07  | 57.42   | 56.52   |
|           | 3S_FA—2        | 1.86  | 1.87  | 55.20   | 57.25   |
|           | 3S_FA—3        | 1.89  | 1.87  | 61.16   | 51.67   |
|           | 3S_FA—4        | 1.71  | 1.94  | 62.78   | 53.37   |

Mecanismul de absorbție/desorbție a moleculelor de apă care intră în structura capilară, apoi microfisurile și, în final, difuzia apei explică acest comportament. 1S\_FA—2 prezintă o bună stabilitate în rezistența mecanică chiar și după imersia în apă, Figura 31. Stabilitatea apei este determinată de comportamentul particular al moleculelor de apă, care acționează ca un agent de plastificare atunci când intră în structura capilarității compozitului. Apa plastifiantă alături de componentele din lemn, care acționează ca un liant în compozitul cu deșuri de cauciuc și HDPE, sporește rezistența interfeței între componentele compozitului.

Proba tratată la 160 °C a înregistrat cea mai mare creștere la compresiune după adăugarea de cenușă. Compusul cauciuc-plastic-lemn produs la 160 °C a prezentat o creștere specială a rezistenței la compresiune când s-au adăugat materiale de umplură anorganice. Compozitele produse la 190 °C fără cenușă au prezentat o rezistență la compresiune cu 50 % mai mică decât cele întărite la 150 °C și 160 °C. Scăderea rezistenței mecanice este legată direct de degradarea parțială a lemnului și a pierderii corespunzătoare a rezistenței mecanice a compozitului. Introducerea cenușii a condus la o creștere semnificativă a rezistenței la compresiune, datorită densității și afinității acestora pentru matricea de cauciuc. Imersia în apă a dus la o scădere ușoară a rezistenței la compresiune, dar probele cu 1% și 0,5% cenușă au înregistrat creșteri semnificative ale rezistenței după imersie. Aceste rezultate sugerează că compozitele ar putea fi utile pentru aplicații în exterior, deoarece matricea poate proteja componentele din lemn împotriva umidității și a umflării.

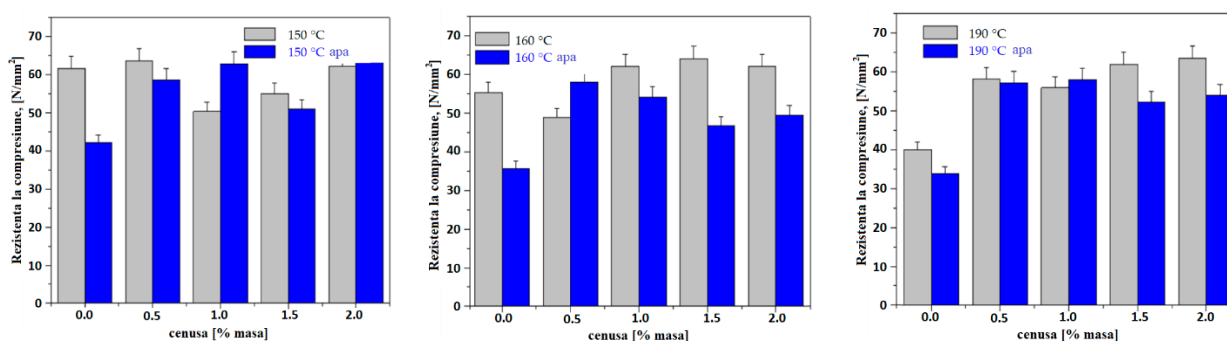


Figura 31. Rezistența la compresiune a compozitelor testate înainte și după imersia în apă

Având în vedere aplicațiile în aer liber ale compozitului dezvoltat pe bază de faze organice și anorganice, comportamentul la umezire este de cea mai mare importanță datorită influența asupra îmbătrânirii. Energiile de suprafață ale compozitelor de cenușă în comparație cu cele fără FA au fost determinate pe baza măsurătorilor unghiului de contact. Natura hidrofobă a materialelor polimerice cu polaritatea lor slabă duce la o valoare scăzută a unghiului de contact. Probele cu cenușă care urmează să fie utilizate în

produsele de exterior trebuie să fie rezistente la medii umede pentru a-și păstra rezistența interfeței și, respectiv, caracteristicile mecanice. Unghiurile de contact ale suprafeței probei solide cu lichid de testare (apa, glicerol) și energiile de suprafață  $\sigma_{SV}$  cu componentele lor dispersive și polare, înainte și după imersarea în apă sunt rezumate în Tabelul 20.

Rezultatele măsurătorilor unghiului de contact confirma rezultatele testelor mecanice, care au înregistrat o bună rezistență la compresiune, demonstrând astfel efectul de rigidizare al cenușii legat de conținutul său ridicat de oxizi. Energiile de suprafață și unghiurile de contact (cu apă și glicerol) ale compozitelor cu cenusa imersate în apă au arătat o tendință similară cu cele neimersate conturând astfel caracterul hidrofob al compozitelor cu cenusa. Valorile ridicate ale unghiului de contact și valoarea redusă a componentelor polare susțin hidrofobicitatea compozitului cu cenușă; astfel, acesta are un mare potențial pentru aplicare în produsele destinate mediilor umede din exterior.

**Tabel 20.** Valorile unghiului de contact și valoarea componentelor polare și dispersive, pentru probe neimersate și imersate

| Cod probe | Probe neimersate            |                                |                      |                        |                        | Probe imersate în apă       |                                |                      |                        |                        |
|-----------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
|           | $\Theta_{\text{water}}$ [°] | $\Theta_{\text{glycerol}}$ [°] | $\sigma_{SV}$ [mN/m] | $\sigma_{SV}^d$ [mN/m] | $\sigma_{SV}^p$ [mN/m] | $\Theta_{\text{water}}$ [°] | $\Theta_{\text{glycerol}}$ [°] | $\sigma_{SV}$ [mN/m] | $\sigma_{SV}^d$ [mN/m] | $\sigma_{SV}^p$ [mN/m] |
| 1S        | 78.40                       | 91.26                          | 81.27                | 11.43                  | 2.56                   | 95.97                       | 88.33                          | 18.80                | 14.56                  | 4.24                   |
| 1S_FA—1   | 104.8                       | 97.9                           | 13.68                | 11.2                   | 2.48                   | 70.26                       | 85.43                          | 43.61                | 40.13                  | 3.48                   |
| 1S_FA—2   | 78.93                       | 103                            | 18.30                | 17.8                   | 0.05                   | 75.6                        | 94.06                          | 55.28                | 47.87                  | 7.41                   |
| 1S_FA—3   | 88.3                        | 103.1                          | 82.51                | 64.75                  | 17.76                  | 96.66                       | 90.83                          | 15.83                | 9.84                   | 5.98                   |
| 1S_FA—4   | 108.1                       | 110.3                          | 12.34                | 0                      | 12.34                  | 94.86                       | 107.96                         | 63.55                | 50.24                  | 13.31                  |
| 2S        | 102.70                      | 94.65                          | 16.63                | 14.45                  | 2.18                   | 88.84                       | 73.47                          | 32.60                | 28.39                  | 4.20                   |
| 2S_FA—1   | 108                         | 99.3                           | 16.06                | 15.14                  | 0.92                   | 82.3                        | 96.16                          | 82.86                | 68.66                  | 14.21                  |
| 2S_FA—2   | 91.2                        | 95.6                           | 12.88                | 12.27                  | 0.61                   | 82.33                       | 86.43                          | 35.16                | 0.04                   | 35.14                  |
| 2S_FA—3   | 107.3                       | 101                            | 11.72                | 9.22                   | 2.51                   | 93.5                        | 96.73                          | 23.73                | 23.72                  | 0.01                   |
| 2S_FA—4   | 108.1                       | 102.2                          | 10.92                | 8.3                    | 2.62                   | 96.06                       | 105.4                          | 42.85                | 37.39                  | 5.46                   |
| 3S        | 86.37                       | 113.61                         | 13.50                | 12.45                  | 1.05                   | 113.3                       | 100.01                         | 28.72                | 28.53                  | 0.19                   |
| 1S_FA—1   | 100.2                       | 90.7                           | 20.94                | 19.22                  | 1.73                   | 95.7                        | 100.36                         | 25.85                | 0.44                   | 25.41                  |
| 1S_FA—2   | 104.2                       | 92                             | 27.83                | 27.68                  | 0.15                   | 92.03                       | 94.53                          | 23.14                | 0.03                   | 23.11                  |
| 1S_FA—3   | 110.7                       | 93.7                           | 47.86                | 46.63                  | 1.43                   | 88.36                       | 94.4                           | 36.39                | 35.31                  | 1.08                   |
| 1S_FA—4   | 111.7                       | 100.8                          | 20.41                | 20.35                  | 0.06                   | 83.7                        | 101.03                         | 52.81                | 52.39                  | 0.42                   |

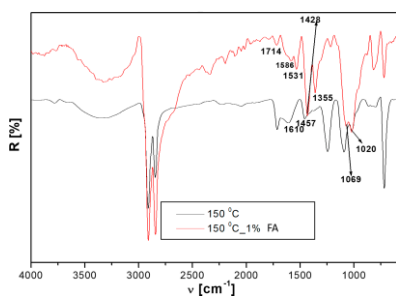
**Analiza FTIR.** În timpul prelucrării termice a amestecului polimeric cu cenușă, ca rezultat al proceselor oxidative sau a afinității reciproce împreună cu aderența mecanică, legături fizice și/sau chimice ar putea fi stabilite între componentele compozitului.

Benzile FTIR ale probelor cu cea mai bună rezistență mecanică (1S\_FA—2) au fost investigate și comparate cu cele fără cenușă. Adăugarea de cenușă la amestecul de cauciuc-plastic-lemn a adus schimbări semnificative în spectrul FTIR, așa cum se poate

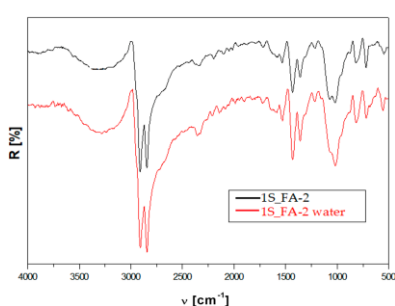
vedea în Figura 32-33: banda de la  $1610\text{ cm}^{-1}$  atribuită lui C=C (cauciuc) sau vibrației de deformare a apei din lemn a dispărut și în schimb au apărut două benzi, la  $1586$  și  $1531\text{ cm}^{-1}$ . Prima corespunde ligninei din lemn și a doua grupului carboxilat ( $-\text{COO}-$ ), sau C=C din cauciuc. deplasarea benzii de la  $1458\text{ cm}^{-1}$  (C=C din cauciuc) și  $1245\text{ cm}^{-1}$  (C–O–C din PET sau lemn) la numere de undă mai mici, respectiv  $1428$  și  $1215\text{ cm}^{-1}$ ; o bandă nouă la  $1355\text{ cm}^{-1}$  între cele anterioare a apărut și a fost atribuită constituenților lemnului ( $-\text{CH}_3$  din lignină/hemiceluloză/polizaharide  $-\text{OH}$ ). Aceste rezultate indică posibile interacțiuni chimice între cauciuc, PET, HDPE, lemn și compușii de cenușă. Deplasarea acestor benzi către numere de undă mai mici ar putea explica flexibilizarea interfeței.

Apariția de benzi noi la  $1115$  (cu intensitate mare) și  $537\text{ cm}^{-1}$  au fost atribuite silicei și altor oxizi din cenușă, așa cum se vede în Figura 32. Apariția acestor benzi noi corespunde posibilelor interacțiuni chimice între matrice și compușii prevalenți de silice din cenușă. Aceste rezultate susțin rezultatele testelor mecanice, care au indicat o creștere a rezistenței mecanice a compozitului cu cenușă în comparație cu cele fără cenușă.

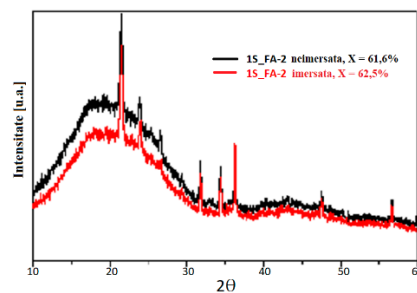
Aceste schimbări ar putea fi explicate prin formarea interfeței hibride prin legături chimice între cauciuc, lemn și cenușă.



**Figura 32.** Spectrele FTIR ale probelor obținute la  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  cu și fără FA, cod 1S\_FA-2 și 1S



**Figura 33.** Spectrele FTIR ale probelor 1S\_FA—2 înainte și după imersarea în apă



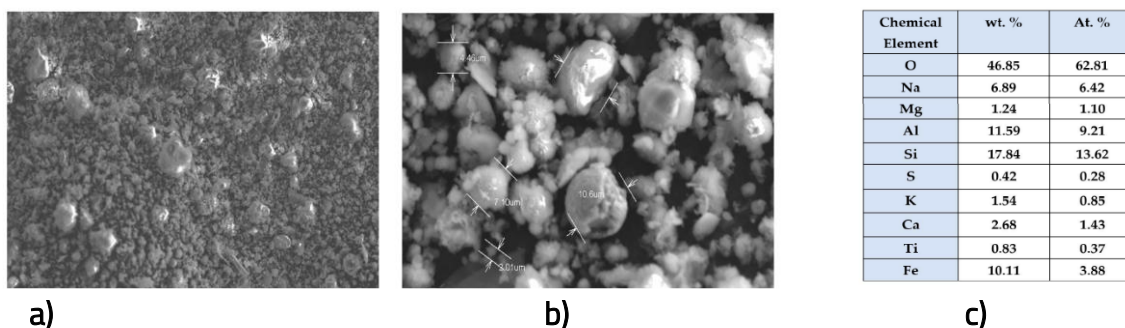
**Figura 34.** Difractograme XRD ale probei 1S\_FA—2 neimersate și imersate

Compoziția cristalină a acestui tip de compozit este influențată de două componente principale: lemnul cu celuloză cristalină, care acționează ca agent de nucleere, și umplutura anorganică. Există cercetări care evidențiază rolul de nucleere al PET-ului în compozitele pe bază de lemn și HDPE. Mai mult, creșterea cristalinizării compozitului FA în comparație cu compozitele 1S se datorează ordinii sporite a lanțurilor macromoleculare ale polimerului, rezultând din rearanjarea acestora. Prin contactul strâns cu lanțurile macromoleculare ale cauciucului, cenușă asigură o creștere a cristalinizării, reducând mobilitatea lanțurilor și contribuind la o interfață hibridă puternică. Observăm o ușoară creștere a cristalinizării pentru compozitul 1S\_FA—2 imersat în apă, sugerând o posibilă

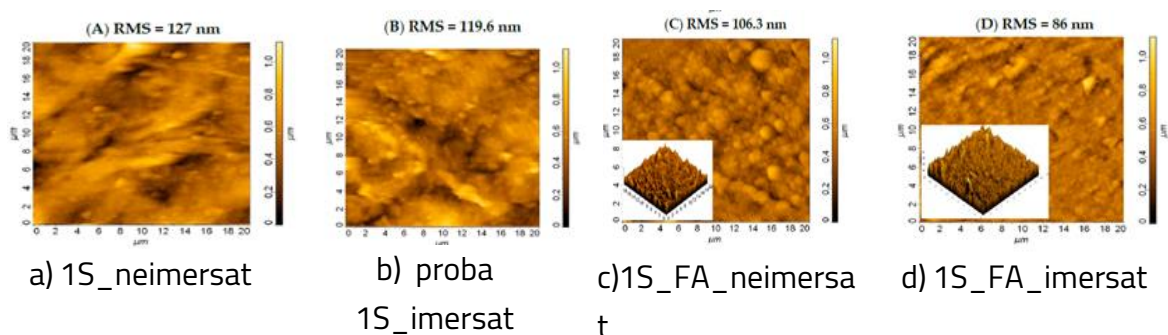
rearanjare a lanțurilor macromoleculare în urma penetrării moleculelor de apă în structura compozitului, Figura 34. Aceste constatări sunt confirmate de rezultatele testelor FTIR și mecanice, care indică formarea de noi legături chimice și o rezistență mecanică stabilă chiar și după imersie în apă. Astfel, gradul de cristalinizare joacă un rol crucial în susținerea rezistenței compozitului la acțiunea apei, asigurând o matrice rigidă și stabilă.

Microscopia SEM și AFM s-a efectuat pentru a investiga calitatea morfologiei suprafeței și a structurii. Prin urmare, suprafața cu rugozitate scăzută prezintă o legătură bună între componentele compozite și o rezistență bună a interfeței. Imaginile AFM au fost preluate pe o suprafață de 50X50 m<sup>2</sup> a probelor cu cenușă, cu cele mai bune proprietăți mecanice (1S\_FA—2) în comparație cu cea fără FA (1S). Gradul de cristalinitate pentru ambele probe, a înregistrat valori similare. Aceste rezultate XRD confirmă în mod clar interfața hibridă puternică dintre componentele compozitului. Aceste rezultate se potrivesc cu rezultatele testelor FTIR și mecanice, care au relevat pentru 1S\_FA—2, formarea de noi legături chimice și o bună stabilitate a rezistenței mecanice chiar și după imersarea în apă.

Imaginile de morfologie SEM obținute de electronii secundari ai cenușii de termocentrala au evidențiat structura lor cenosferă cu o suprafață specifică ridicată, Figura 35. Cenospherele FA sunt eficiente în umplerea structurii capilare a compozitului, sporind astfel densitatea acestora. Rezultatele analizei EDS au evidențiat compoziția bogată în polioxizi a FA cu pondere predominantă de silice. Aceste rezultate sunt în acord cu testele mecanice și cu rezultatele FTIR. S-a înregistrat creșterea rezistenței compozitului prin densificarea structurii compozite datorată adăugării cenospherelelor FA, iar rezultatele FTIR au arătat că posibila formare a interfeței hibride de tip cauciuc-FA s-a datorat afinității mari pentru silice față de matricea cauciucului.



**Figure 35.** Morfologia SEM a cenușii (a,b) cu compoziția sa elementară chimică (c).



**Figura 36.** Imagini AFM ale probelor 1S si 1S\_FA—2 înainte și după imersarea în apă

Rezultatele AFM au relevat o scădere a rugozității (RMS = 106,3 nm) pentru compozitul FA curat (1S\_FA—2) în comparație cu compozitul fără FA (1S. RMS = 127 nm), Figura 36a,c. Compozitul FA cu cenosfere de cenusa care umple structura capilarității compozitului a condus la o structură mai compactă și mai omogenă pentru 1S\_FA-2 în comparație cu 1S, așa cum se poate vedea în Figura 36a,c.

Morfologia suprafeței mai netede a compozitului FA în comparație cu cele fără FA poate fi explicată prin distribuția bună a cenosferei de cenusa în matrice. Acest comportament se datorează afinității mari dintre particulele de silice și matricea polimerică (cauciuc), confirmată de valorile scăzute ale rugozității, așa cum se poate observa în Figura 36c în comparație cu compozitul fără FA din Figura 36a. Compozitul FA imersat în apă prezintă o scădere semnificativă a rugozității, aproximativ 20%, comparativ cu cea dinainte de scufundare, Figura 36c,d.

Scăderea rugozității la 1S\_FA—2 scufundat în apă față de cel neimersat susține rezultatele XRD, care au înregistrat o creștere a gradului de cristalizare, și testele mecanice, care au înregistrat o creștere a rezistenței la compresiune, Figura 36e.

## Concluzii

Adăugarea cenușii de termocentrală a promovat dezvoltarea interfețelor hibride în noile compozite, ceea ce, la rândul său, a îmbunătățit în mod considerabil rezistența mecanică inclusiv la imersia în apă. În general, rezultatele studiului au relevat că cenușa de termocentrală a îmbunătățit rezistența mecanică și stabilitatea la apă a compozitelor prin formarea unor interfețe hibride puternice. Rezultatele obținute arată o stabilitate optimă la apă și rezistență la tracțiune pentru compozitele cu 0.5% cenușă de termocentrală întărite la 190 °C și o rezistență la compresiune optimă cu o bună stabilitate la apă pentru compozitul cu 1% cenușă de termocentrală întărit la 150 °C.

### 2.3.6. Studiul asupra rezistenței la radiațiile ultraviolete a compozitelor pe baza de deșeuri, cauciuc-PET-HDPE-lemn și filleri anorganici CaO, cenușă de termocentrală

Acest studiu face referire la efectul expunerii la radiațiile ultraviolete (UV) asupra proprietăților materialelor compozite care conțin deșeuri de tip cauciuc, PET, HDPE, lemn și umplutură anorganică (CaO și cenușă). Proprietățile mecanice, fotodegradarea, structura cristalină și modificările morfologice ale suprafeței compozitelor au fost evaluate înainte și după expunerea lor la lumină UV simulată.

#### Valorificarea deșeurilor solide prin obținere de materiale compozite

Deșeurile polimerice de tipul cauciuc, PET, HDPE, lemn au fost reciclate prin sintetizare termică în matriță sub forma de materiale compozite. S-au utilizat ca materiale de umplutură anorganice, CaO și cenușă de termocentrală. Deșeurile polimerice au fost măcinate obținându-se pulberi de diametru 1 mm. Nu a fost adăugat niciun agent compatibilizator, deoarece studiul nostru anterior [114] a subliniat efectul sinergic al atât HDPE cât și al lemnului, pentru a realiza interfete între componentele compozitei. Ca atare, amestecul de cauciuc, HDPE, PET și lemn este nemiscibil, dar prin oxidarea lor (prin tratare termică, tratamente UV etc) poliolefina și o parte din componenta de cauciuc pot fi oxidate și pot acționa ca agent de compatibilitate în WPC [115].

Parametrii de compoziție și tehnologici au fost optimizați pentru a obține performanțe mecanice bune, ca și în lucrarea anterioară [114]. Compozițiile optimizate au fost apoi supuse testelor de imersie în apă. Ulterior, a fost selectat cel mai bun material compozit de performanță mecanică din deșeurile polimerice amintite anterior, cu sau fără umplutură anorganică, cu cantitate crescută de PET încorporată în matricea de cauciuc. Probele selectate sunt prezentate în Tabelul 21, codurile probelor și parametrii de compoziție. Pentru fiecare test mecanic au fost fabricate un număr de cinci probe și sunt raportate valorile medii.

Tabel 21 Compoziția și codul probelor testate

| Cod proba | T [°C] | cauciuc | PET | HDPE | lemn | CaO | Cenușa |
|-----------|--------|---------|-----|------|------|-----|--------|
| S1        | 150    | 80      | 10  | 5    | 5    | –   | –      |
| S2        | 150    | 79      | 10  | 5    | 5    | 1   | –      |
| S3        | 160    | 79.5    | 10  | 5    | 5    | 0.5 | –      |
| S4        | 190    | 78.5    | 10  | 5    | 5    | 1.5 | –      |
| S5        | 150    | 79.5    | 10  | 5    | 5    | –   | 0.5    |
| S6        | 150    | 79      | 10  | 5    | 5    | –   | 1      |
| S7        | 150    | 60      | 30  | 5    | 5    | –   | –      |
| S8        | 160    | 60      | 30  | 5    | 5    | –   | –      |
| S9        | 190    | 60      | 30  | 5    | 5    | –   | –      |
| S10       | 190    | 50      | 40  | 5    | 5    | –   | –      |



### Teste de îmbătrânire UV

Testul de îmbătrânire UV a fost efectuat folosind un fotoreactor echipat cu trei lămpi UV (F18W-P8 Philips) dispuse în formă de inel. Lungimea de undă maximă a lămpii UV, intensitatea radiației și densitatea de energie au fost setate la  $L=365$  nm,  $3Lx$  (Mavolux5032C/BUSM) și  $846$  W/m<sup>2</sup>, la o temperatură de  $50$  °C. Înainte de expunerea la UV, compozitele au fost imersate în apă timp de 120 de ore, apoi lăsate în aer liber timp de 1 zi, urmate de cântărire. Absorbția de apă a compozitului a fost neglijabilă ( $<0,3\%$ ), deoarece aşchiile de lemn erau bine încapsulate de fazele polimerice. Toate compozitele care au trecut testul de stabilitate la apă așa cum au fost confirmate în studiile anterioare [114,116,117] au fost selectate pentru a fi supuse îmbătrânirii UV timp de 120 de ore (echivalentul a aproximativ 30 de ore de expunere la soare) în această cercetare.

### Proprietăți mecanice

Rezultatele testelor mecanice ale compozitelor bazate pe deșeuri, incluzând cauciuc, PET, lemn și HDPE, cu adăugarea opțională a unei cantități mici de umplutura anorganică (CaO sau cenușă), înainte și după expunerea la radiațiile UV, sunt prezentate în Figura 37.

PET-ul are cea mai mare influență asupra modulului lui Young în aceste compozite, iar creșterea acestuia după expunerea la UV este atribuită creșterii cantității de faza cristalină, contribuind la creșterea rigidității. Toate compozițiile optimizate au înregistrat o creștere a rezistenței la compresiune după expunerea la UV, cu cele mai semnificative creșteri în cazul compozițiilor care conțin CaO obținute la  $150$  °C și  $160$  °C. Aceste creșteri sunt asociate cu îmbătrânirea HDPE-ului și PET-ului, care determină o creștere a fazei cristaline în compozite și o scădere a mobilității lanțurilor polimerice, conducând la îmbunătățirea rigidității probei și la o scădere a alungirii la rupere a materialelor compozite. Aceste constatări sunt în concordanță cu studiile anterioare privind comportamentul PET-ului sub îmbătrânirea termo-oxidativă [118].

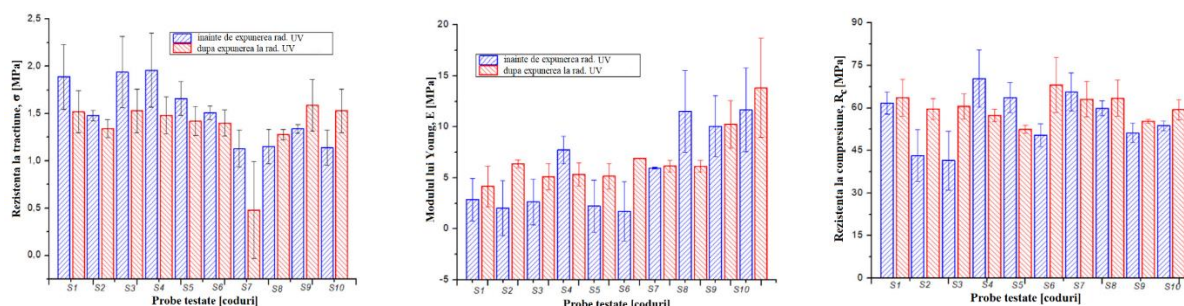


Figura 37. Rezistența mecanică: (A) tractiune; (B) modulul lui Young; (C) compresiune

Partea din acțiunea de îmbătrânire UV asupra compozitelor polimerice ar putea fi atenuată de materialele de umplură anorganice, care acționează ca o barieră împotriva radiațiilor UV și reduc astfel degradarea lanțurilor macromoleculare polimerice. Această reducere a degradării UV poate duce la formarea unor cantități reduse de grupuri polare, care întăresc interfețele compozitului prin interacțiuni fizice și/sau chimice. Toate aceste efecte pot îmbunătăți semnificativ rezistența mecanică a compozitelor, prin extinderea zonelor de interfață.

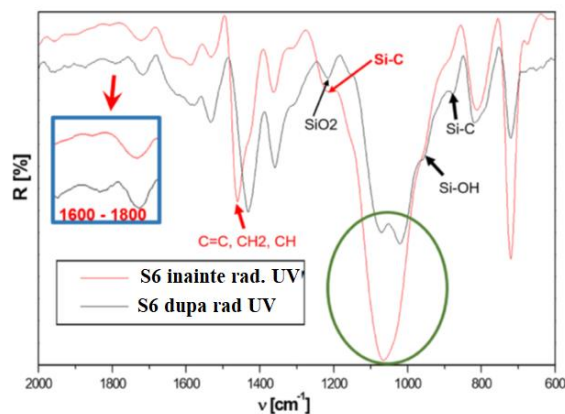
În special, compozițiile cu cenușă au înregistrat o creștere semnificativă a rezistenței mecanice, datorată conținutului lor bogat în oxizi anorganici și conținutului ridicat de SiO<sub>2</sub>, care poate îmbunătăți interacțiunea cu matricea de cauciuc. De asemenea, compozițiile cu conținut ridicat de PET, obținute la temperaturi mai mari, au prezentat o rezistență mai mare la tracțiune după expunerea la UV, datorită încapsulării mai bune a componentelor compozite în matricea polimerică fluidă. Aceste constatări indică faptul că compozitele bazate pe deșuri, în special cele cu cenușă și cu un conținut ridicat de PET, ar putea fi potrivite pentru aplicații în medii exterioare unde sunt necesare proprietăți mecanice stabile în timp și rezistență la radiațiile UV.

Modificările în structura chimică a compozitului și formarea de noi legături de interfață în urma expunerii la radiațiile UV au fost analizate prin spectroscopie în infraroșu.

Expunerea la radiațiile UV a contribuit la creșterea rezistenței la tracțiune pentru proba S10, de la 1,14 MPa înainte de expunerea la UV la 1,53 MPa după expunere. În plus, observăm o stabilitate bună a componentelor compozite, evidențiată de lipsa modificărilor legate de banda C=O la 1714 cm<sup>-1</sup> înainte de expunerea la UV și de asocierea benzilor la 1065 cm<sup>-1</sup> după expunere. Această bandă reflectă nivelul de îmbătrânire oxidativă al probei expuse la un factor de îmbătrânire termo-oxidativ. Prin urmare, aceasta indică o bună stabilitate a acestor componente compozite și se datorează agenților de stabilitate prezenți în compoziția deșeurilor PET.

Expunerea la UV a probei S6 determină deplasări la numere de undă mai mari, Figura 38, ale benzilor atribuite grupelor chimice C=C, CH<sub>2</sub>, CH din cauciuc, HDPE, PET și lemn. Acest comportament apare mai probabil din cauza reticularii lanțurilor macromoleculare prin acțiunea energiei radiațiilor UV, ceea ce duce la creșterea atât a rigidizării, cât și a structurii compacte a probei S6. Dezvoltarea grupărilor chimice polare și interacțiunea lor poate avea loc, de asemenea, susținând astfel extinderea zonei interfaciale prin interacțiuni fizico-chimice puternice între componentele compozite, cenușă-cauciuc-lemn, PET-lemn, HDPE-PET și în final cenușă-cauciuc-HDPE-PET-lemn. În timpul îmbătrânirii UV, cristalinitatea PET a crescut și a apărut o cantitate mai mare de compuși polari. Unele studii au raportat îmbătrânirea UV a polimerilor precum polietilena (LDPE și HDPE) și PP și dezvăluie modificări ale spectrelor FTIR în intervalul 1610–1800 cm<sup>-1</sup>

(C=C),  $>C=O$  de acizi, esteri și cetone), demonstrând formarea de noi grupări chimice ca urmare a descompunerii structurii poliolefinelor [119,120].



**Figura 38.** Spectrele FTIR ale probei S6 înainte și după expunerea la UV

O altă modificare semnificativă observată pentru **S6** în spectrele sale FTIR după expunerea la UV a fost asocierea și transformarea a trei benzi ( $874$ ,  $1020$  și  $1069$   $\text{cm}^{-1}$ ) într-o singură la  $1065$   $\text{cm}^{-1}$ , care susțin lărgirea zonei de adeziune interfacială prin noi interacțiuni fizico-chimice ale deșeurilor cauciuc–PET–HDPE–lemn. Slăbirea benzii de Si-C de la  $874$   $\text{cm}^{-1}$  și asocierea sa cu  $1020$   $\text{cm}^{-1}$  și  $1069$   $\text{cm}^{-1}$  demonstrează în mod clar interacțiunea mai profundă a cenușii cu matricea de cauciuc alături de C–O–C din lemn și PET [121]. Rezultate similare legate de benzile atribuite legăturii intermoleculare –C–O–C– de celuloză vibrații au fost găsite recent de Croitoru și colab. [122] și Lin și colab. [123]. La aproximativ  $920$   $\text{cm}^{-1}$  banda corespunzătoare la Si-OH (cenușa) după expunerea la UV are loc mult mai slab decât înainte de îmbătrânirea UV a S6. Motivul este că partea din Si-OH este înlocuită cu Si-CH<sub>3</sub>, susținând astfel extinderea zonei de interfață, așa cum este subliniat în Figura 38. Zhang și colab. [124] și Roni și colab. [125] au raportat constatări similare. Prin urmare, compozitul preparat folosind deșeuri de cauciuc, PET, HDPE, lemn și o cantitate mică de probă de cenușă prezintă rezistență la radiațiile UV. Acest comportament este mai probabil din cauza stabilizatorilor deja conținuți în fiecare componentă a deșeurilor, pe de o parte și de cealaltă parte, această rezistență bună la îmbătrânire sub expunerea la UV se datorează cu siguranță și particulelor de carbon negru din matricea de cauciuc care absorb în mod semnificativ radicalii liberi. În timpul radiațiilor UV (mărește astfel densitatea de reticulare a matricei de cauciuc), [126,127].

## Concluzii

Rezultatele experimentale au arătat că expunerea la UV a condus la creșterea modulelor Young, rezistenței la compresiune și tracțiunii pentru probele cu conținut ridicat

de PET. S-au înregistrat rezistențe mecanice semnificative chiar și după imersia în apă și expunerea la UV pentru compozitele cauciuc–PET–HDPE–lemn–cenusa, cu o rezistență la compresiune de aproximativ 70 MPa și pentru compozitele cu 40% în greutate PET, cu module Young de aproximativ 15 MPa. Prin urmare, tratamentul cu UV pe termen scurt ar putea fi folosit pentru a îmbunătăți rezistența interfeței compozitului, având în vedere aplicațiile lor în aer liber.

#### **2.4. Valorificarea prin reciclare a deșeurilor provenite din categoria deșeurilor din construcții și demolări**

La nivel mondial, încălzirea globală a devenit una dintre cele mai presante probleme în ultimele decenii, dând naștere unor dezastre naturale cu care omenirea trebuie să se confrunte. Unul dintre sectoarele de activitate cu impact major, peste 25 %, asupra emisiilor globale de gaze cu efect de seră este domeniul construcțiilor [128,129]. Nevoia crescândă de materiale de construcție generează o presiune enormă asupra resurselor naturale, cu peste 20 de miliarde de tone de beton utilizate anual. Industria construcțiilor consumă aproximativ 32% din resursele naturale globale și generează cantități masive de deșeuri, din care doar 75% sunt considerate a avea o valoare reziduală, dar rămân nereciclate din lipsa unui sistem adecvat de gestionare a deșeurilor [130].

Impactul industriei construcțiilor asupra mediului este evident, având în vedere consumul ridicat de resurse naturale, consumul ridicat de energie și generarea de cantități mari de deșeuri pe tot parcursul ciclului de viață al clădirilor [131,132]. Aceste impacturi asupra mediului sunt atribuite în principal unui cadru economic liniar după modelul „a lua, a face și a elimina”, care utilizează procese consumatoare de energie pentru a extrage materii prime din resursele naturale și a le transforma în materiale de construcție, iar apoi deșeurile sunt trimise la depozitele de gunoi sau la instalații de incinerare [133]. Implementarea unei Economii Circulare în cadrul managementului deșeurilor C&D ar rezolva această problemă.

Politicile internaționale, cum ar fi Green Deal-ul, au ca scop crearea unei industrii europene durabile până în 2050, prin reducerea extracției de resurse și a emisiilor de gaze cu efect de seră [133]. Reciclarea deșeurilor de construcții și demolări, care reprezintă peste 33% din totalul deșeurilor produse în Uniunea Europeană, este esențială pentru atingerea acestui obiectiv. Aceste deșeuri includ o gamă variată de materiale, de la beton și cărămizi până la lemn, sticlă, metale și materiale plastice, și provin din construcția, demolarea și întreținerea structurilor și infrastructurii [134].

Studiile evidențiază fezabilitatea utilizării materialelor demolate, cum ar fi cauciucul, lemnul și materialele plastice, pentru a înlocui o parte semnificativă din resursele naturale, având impact asupra caracteristicilor ingineresti cum ar fi performanța ușoară, mecanică, termică și de izolare fonică [135-138]. Cărămida, considerată una dintre cele mai valoroase deșeuri de construcții și demolări (C&D), este un candidat important pentru proprietățile sale mecanice și termice superioare [139]. Reciclarea cărămizii poate fi realizată prin păstrarea în starea inițială sau prin utilizarea pulberii de cărămidă ca supliment viabil, care poate înlocui cimentul [140]. Aceste practici contribuie la o economie circulară și la o gestionare mai eficientă a deșeurilor C&D [141].

Utilizarea pulberii de cărămidă ca înlocuitor pentru ciment a fost susținută de mai multe studii, care au arătat îmbunătățiri în durabilitatea betonului și a mortarului [142,143,144]. Pulberea de cărămidă a fost folosită și în producerea de materiale activate cu alcalii și în producerea de blocuri stabilizate cu ciment [145,146,147]. Înlocuirea calcarului cu pulbere de cărămidă reciclată a dus la reducerea emisiilor de carbon în producția de ciment reciclat [148]. De asemenea, utilizarea simultană a pulberii reciclate și a agregatului reciclat în producția de beton a demonstrat îmbunătățiri semnificative în performanța betonului reciclat [149].

Există cercetări care explorează potențialul utilizării cărămizii zdrobite și a altor agregate reciclate, cum ar fi deșeurile municipale de plastic, pentru construcții durabile de straturi de pavaj și sub-bază [150-154]. Pe baza cunoștințelor noastre actuale, până în prezent, nu au fost dezvoltate materiale compozite din deșeuri C&D, cum ar fi cauciuc, plastic și cărămidă. Aceste compozite au potențialul de a oferi o soluție durabilă prin reutilizarea materialelor reziduale în materiale de construcție valoroase. Prin investigarea proprietăților și durabilității acestor compozite prin teste de imersare, ne propunem să oferim informații despre adecvarea lor pentru diverse aplicații în industria construcțiilor și a construcțiilor. Astfel, noi proprietăți eco-versatile și durabile ale materialelor compozite ar putea fi adaptate prin amestecarea cauciucului, HDPE, PS și cărămizi de stabilitate structurală potrivite pentru aplicații în construcții, cum ar fi plăci de pavaj, acoperiri izolatoare de pereți, elemente de margine, componente utilizate pentru decorarea locurilor de joacă, etc.

### **2.3.1. Compozite durabile cu combinații sinergice de deșeuri de construcții și demolari: cauciuc, HDPE, PS și cărămidă [155]**

Acest studiu prezintă dezvoltarea compozitelor durabile folosind un amestec unic de deșeuri C&D: cauciuc, polietilenă de înaltă densitate (HDPE), polistiren (PS) și cărămizi. Au

fost efectuate încercări mecanice pentru a determina integritatea lor structurală și adecvarea pentru aplicații în construcții. Compozitele au fost supuse în continuare imersiei în apă pentru a evalua rezistența lor la factorii de mediu. În plus, au fost efectuate analize de spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), microscopie electronică cu scanare (SEM) și analize de difracție de raze X (XRD) pentru a obține informații despre proprietățile chimice și morfologice ale compozitelor. Sinergia obținută prin combinarea materialelor reziduale C&D a dus la compozite care au prezentat proprietăți mecanice remarcabile.

### Valorificarea deșeurilor solide prin obtinere de materiale compozite

Au fost realizate două seturi de materiale compozite de tip cauciuc:PS:HDPE:cărămidă, un set a fost considerat etalon și unul a fost imersat în apă. Fiecare set conține opt recepturi de materiale compozite. Testele pe materiale compozite după imersarea în apă sunt esențiale pentru a asigura siguranța, durabilitatea și performanța acestor materiale în diverse aplicații și medii de utilizare.

În faza preliminară s-a urmărit utilizarea unui procent mare de deșuri anorganice C&D, într-o matrice de deșuri de cauciuc și umplutură organică (HDPE+PS). O serie de probe au fost dezvoltate la o temperatură de 180 °C cu un timp de formare de 15 minute cu următoarele compoziții (% greutate):

- cauciuc:PS:HDPE:cărămidă = 67:15:15:3
- cauciuc:PS:HDPE:cărămidă = 65:15:15:5
- cauciuc:PS:HDPE:cărămidă = 62:15:15:8

După optimizarea procentului de material de umplutură anorganic, a fost optimizat procentul de material de umplutură organic, realizând probele conform compozițiilor din Tabelul 22.

**Tabel 22** Tipul probelor analizate și parametrii de obținere

| Cod probe | Parametrii                                  |   |
|-----------|---|---|
|           | de compozitie<br>rubber : PS : HDPE : brick | tehnologici   |
| P1        | 67:15:15:3                                  | T = 180 °C; t = 15 min;                                   |
| P2        | 67:15:15:3                                  | T = 200 °C; t = 15 min;<br>t <sub>imersie</sub> = 21 zile |
| P3        | 65:15:15:5                                  |   |
| P4        | 55:20:20:5                                  |   |
| P5        | 45:25:25:5                                  |   |
| P6        | 35:30:30:5                                  |   |
| P7        | 25:35:35:5                                  |   |
| P8        | 15:40:40:5                                  |   |

Nu a fost folosit niciun agent de compatibilizare suplimentar; Lucrările noastre anterioare [156] arată o aderență interfacială semnificativă dezvoltată atunci când se utilizează deșeuri de cauciuc cu HDPE și alte materiale polimerice precum PET, PP și PVC și amestecarea împreună prin tehnica de sintetizare termică în matriță.

Pentru a determina rezistența la umiditate și aplicabilitatea ca material de hidroizolație, mai multe dintre probele obținute au fost imersate în apă timp de 21 de zile. Probele au fost cântărite periodic cu ajutorul unei balanțe analitice și a fost monitorizată influența apei asupra comportamentului lor. Probele imersate în apă au fost apoi comparate cu probele etalon.

#### Proprietăți mecanice

Analizele mecanice au inclus teste pentru rezistența la tracțiune, compresiune și impact pe probe neimersate și pe cele imersate în apă. Valorile înregistrate în urma încercărilor efectuate pot fi găsite în Tabel 23.

Prima etapă a vizat optimizarea temperaturii de procesare și a conținutului de cărămidă din noul material compozit, folosind 3% cărămidă ca material de umplură anorganic pentru o temperatură de întărire de 180 °C. Probele obținute la 200°C s-au dovedit a fi mai rezistente mecanic. Pentru a observa dacă creșterea temperaturii de lucru ar permite un procent mai mare de material de umplură anorganic, s-a decis creșterea procentului de cărămidă la 5% și ulterior la 8%. Odată cu creșterea procentului de cărămidă (8%) și a temperaturii de prelucrare (200°C), s-a observat că materialele au devenit neomogene, prezentând un aspect fragil și astfel nu au putut fi testate. Se știe că adăugarea de umplură anorganică în cantități mari duce la formarea de aglomerate. La o temperatură de 200 °C, cu o durată de procesare de 15 minute și un conținut de cărămidă de 5 %, s-au obținut probe care au putut fi supuse testelor atât înainte, cât și după imersarea în apă.

În următoarea etapă, s-a avut în vedere scăderea masei de cauciuc și creșterea conținutului de PS și HDPE în scopul obținerii de materiale compozite de înaltă rezistență.

S-a observat o creștere a rezistenței la compresiune a probelor imersate în apă. Astfel, mobilitatea lanțurilor macromoleculare este posibilă, cristalinitatea crește, iar probele devin rezistente mecanic. Conform testelor, s-a păstrat 5 % material de umplură anorganic și s-a optimizat procentul de material de umplură organic (HDPE+PS). Astfel, s-au obținut compozițiile enumerate în Tabelul 23.

Tabel 23. Proprietățile mecanice ale materialelor compozite

| cod | Compozite (% masa)<br>cauciuc:PS:<br>HDPE:caramida | Compozite obtinute la 180 °C, t = 15 min |                  |                                |                  |                                 |
|-----|--|--|------------------|--------------------------------|------------------|---------------------------------|
|     |  | Probe                                    | Rt ± Er<br>[MPa] | E <sub>mod</sub> ± Er<br>[MPa] | Rc ± Er<br>[MPa] | Ei ± Er<br>[kJ/m <sup>2</sup> ] |
| P1  | 67 : 15 : 15 : 3                                   | neimersate                               | 1.34 ± 0.067     | 5.76 ± 0.288                   | 94.86 ± 4.743    | 31.45 ± 1.572                   |
|     |  | imersate                                 | 2.25 ± 0.112     | 12.76 ± 0.638                  | 87.46 ± 4.373    | 37.85 ± 1.892                   |
|     | cauciuc:PS:HDPE:caramida                           | Compozite obtinute la 200 °C, t = 15 min |                  |                                |                  |                                 |
| P2  | 67 : 15 : 15 : 3                                   | neimersate                               | 2.75 ± 0.137     | 8.31 ± 0.415                   | 84.4 ± 4.220     | 38.21 ± 1.910                   |
|     |  | imersate                                 | 2.73 ± 0.136     | 11.09 ± 0.554                  | 97.56 ± 4.878    | 30.4 ± 1.502                    |
| P3  | 65 : 15 : 15 : 5                                   | neimersate                               | 3.07 ± 0.153     | 12.46 ± 0.623                  | 93.83 ± 4.691    | 47.09 ± 2.354                   |
|     |  | imersate                                 | 2.64 ± 0.132     | 14.0 ± 0.701                   | 117.35 ± 5.867   | 44.46 ± 2.223                   |
| P4  | 55 : 20 : 20 : 5                                   | neimersate                               | 3.93 ± 0.196     | 12.5 ± 0.625                   | 135.05 ± 6.752   | 39.3 ± 1.965                    |
|     |  | imersate                                 | 3.81 ± 0.191     | 14.13 ± 0.706                  | 155.94 ± 7.797   | 44.46 ± 2.241                   |
| P5  | 45 : 25 : 25 : 5                                   | neimersate                               | 5.31 ± 0.265     | 14.64 ± 0.732                  | 121.6 ± 6.080    | 30.06 ± 1.503                   |
|     |  | imersate                                 | 5.57 ± 0.278     | 28.68 ± 1.434                  | 153.41 ± 7.671   | 36.05 ± 1.802                   |
| P6  | 35 : 30 : 30 : 5                                   | neimersate                               | 5.75 ± 0.287     | 18.5 ± 0.925                   | 160.91 ± 8.045   | 37.85 ± 1.892                   |
|     |  | imersate                                 | 6.62 ± 0.331     | 38 ± 1.901                     | 144.38 ± 7.219   | 44.83 ± 2.241                   |
| P7  | 25 : 35 : 35 : 5                                   | neimersate                               | 7.58 ± 0.379     | 18.48 ± 0.924                  | 147.98 ± 7.399   | 35.33 ± 1.766                   |
|     |  | imersate                                 | 7.97 ± 0.398     | 29.74 ± 1.487                  | 132.44 ± 6.622   | 34.62 ± 1.731                   |
| P8  | 15 : 40 : 40 : 5                                   | neimersate                               | 10.1 ± 0.505     | 24.27 ± 1.213                  | 183.09 ± 9.154   | 32.5 ± 1.602                    |
|     |  | imersate                                 | 11.5 ± 0.578     | 34.44 ± 1.722                  | 146.51 ± 7.325   | 36.05 ± 1.802                   |

Comparând probele P1 și P2, s-a remarcat că temperatura de obținere influențează semnificativ proprietățile mecanice ale materialelor compozite. Probele obținute la 200 °C au evidențiat rezultate superioare în ceea ce privește rezistența la tracțiune și modulul elastic față de cele obținute la 180 °C. Aceste constatări sunt ilustrate și în Figura 39. Creșterea temperaturii de procesare a facilitat o interacțiune mai eficientă între componentele sistemului, favorizând dezvoltarea interfețelor chimice. În plus, creșterea procentului de cărămidă în compoziție a dus la îmbunătățirea rezistenței la tracțiune a materialelor compozite. Aceste constatări subliniază importanța temperaturii de procesare și a proporției de materiale în obținerea proprietăților mecanice dorite în materialele compozite, așa cum este prezentat și în Figurile 40 și 41.

Probele imersate în apă au prezentat o rezistență mecanică mai bună decât cele neimersate. La testul de impact, toate probele imersate în apă au evidențiat rezultate superioare în majoritatea cazurilor, cu un procent cuprins între 10-20 % mai mare decât cele neimersate.



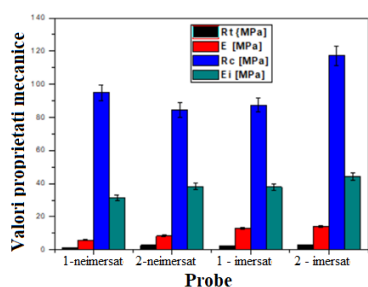


Figura 39. Rezultatele testelor mecanice între P1 și P2

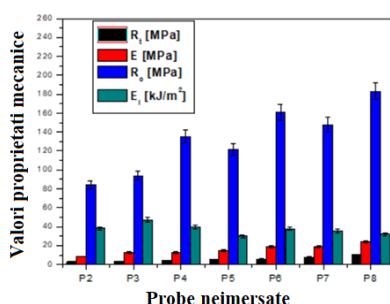


Figura 40. Rezultatele încercărilor mecanice pentru probele neimersate P2-P8

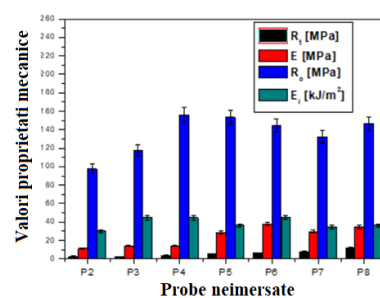


Figura 41. Rezultatele încercărilor mecanice pentru probele imersate în apă P2-P8

În ceea ce privește rezistența la tracțiune, probele imersate în apă au demonstrat, de asemenea, rezultate mai mari, cu un procent cuprins între 9-13 %. La compresiune, probele imersate în apă au evidențiat rezultate cu 20 % mai mari decât cele neimersate. Astfel, se poate concluziona că apa absorbită de materialul compozit a acționat ca un aditiv, contribuind la îmbunătățirea proprietăților mecanice. În funcție de aceste rezultate, s-au înregistrat în materialele compozite procese de absorbție-desorbție a apei până la atingerea unui echilibru al masei probelor.

După testele mecanice, probele P4, P6 și P8, atât cele neimersate, cât și cele imersate în apă, au fost analizate prin spectrometrie FTIR, acestea având cele mai bune proprietăți mecanice, în ceea ce privește rezistența la tracțiune, compresiune și rezistența la impact.

Specetrele FTIR au fost generate pentru materialele componente individuale, evidențiind benzile lor spectrale Figura 42a-c. Ulterior, prezența acestor benzi spectrale a fost urmărită în spectrele obținute atât pentru materialele compozite neimersate, cât și pentru cele imersate. Deoarece în materialele compozite există multe componente, anumite benzi pot să se suprapună.

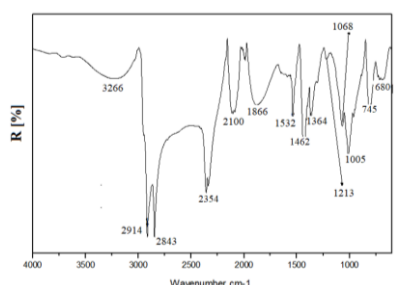


Figure 42a. Spectru FTIR - cauciuc

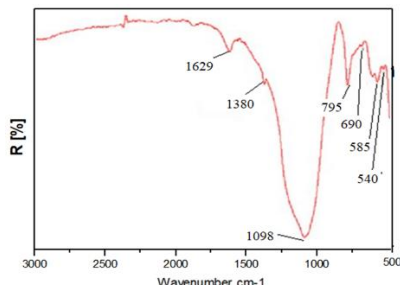


Figure 42b. Spectru FTIR - caramida

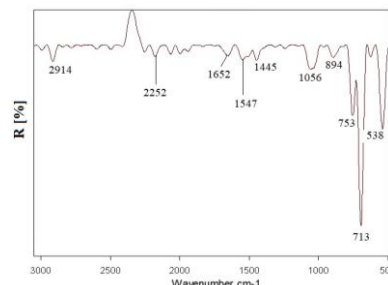


Figure 42c. Spectru FTIR - PS

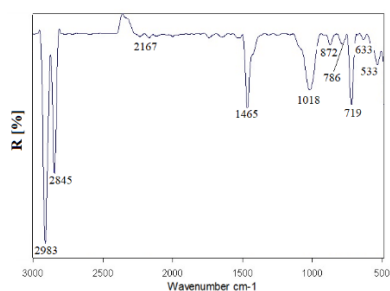


Figure 42d. Spectru FTIR - HDPE

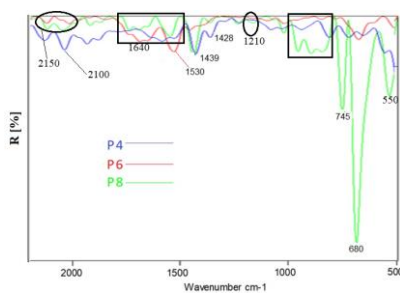


Figura 43. Spectrele FTIR probe neimersate P4,P6,P8

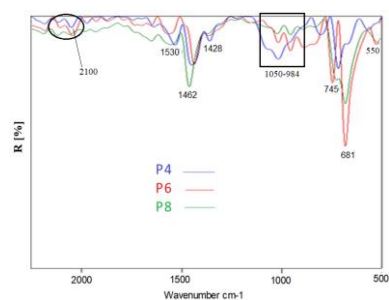


Figura 44. Spectrele FTIR probe P4,P6,P8 imersate

Spectrele FTIR pentru probele 4, 6 și 8, atât neimersate cât și imersate în apă, sunt prezentate în Figurile 43 și 44. Banda la  $1382\text{ cm}^{-1}$  este atribuită întinderii asimetrice a carbonaților și, în mod specific, unui mineral de calcit alcătuit din carbonat de calciu ( $\text{CaCO}_3$ ) [157]. Caracteristica dominantă observată în spectrul FTIR este banda largă, poziționată la  $1099\text{ cm}^{-1}$ , reprezentând întinderea asimetrică a Si-O a cuarțului. În plus, benzile notabile asociate cu legătura Si-O în cuarț includ întinderea simetrică la  $796\text{ cm}^{-1}$  și îndoirea simetrică la  $690\text{ cm}^{-1}$  [158]. Aceste benzi apar și în materialele compozite, dar sunt mult mai puțin pronunțate datorită procentului scăzut în masă din compozit și interacțiunilor dintre acesta și faza organică.

Asociația benzilor înregistrate în jurul valorii de  $2100\text{ cm}^{-1}$  este bine conturată pentru P4, în timp ce pentru P6 și P8, intensitatea sa apare drastic redusă și pare să se extindă și să se unifice cu banda de  $2150\text{ cm}^{-1}$ . Aceste aspecte evidențiază interacțiunile fizico-chimice între PS și componentele de cauciuc. De asemenea, se observă o modificare a asocierii benzilor în jurul valorii de  $1550\text{ cm}^{-1}$  înregistrate pentru P4, după creșterea conținutului de HDPE și PS (P6 și P8), această asociere a benzilor apare la numere de undă mai mari, în jurul valorii de  $1640\text{ cm}^{-1}$  (atribuite grupurilor vinil din PS) și duc la formarea unei benzi complet distinctive, la  $1530\text{ cm}^{-1}$ , posibil cu formarea de carboxilat (calciu, siliciu) [158]. Aceste asocieri sunt mai puțin pronunțate în probele imersate.

Vârful de la  $1210\text{ cm}^{-1}$  conturat în spectrele P6 și P8, probe neimersate, sugerează interacțiunea dintre PS și cauciuc, așa cum au raportat și Liu și colab. [159]. Acest vârf este mai puțin evident pentru probele imerse.

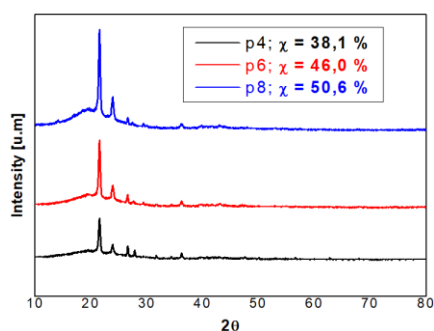
Rezultatele analizei FTIR au indicat și o creștere a intensității asocierii benzilor în intervalul  $790\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$  odată cu creșterea conținutului de HDPE și PS în compozite. Benzile de la  $700$  până la  $900\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite hidrocarburilor aromatice și indică interacțiuni chimice puternice între componentele compozitului [160]. Acest lucru ar putea fi explicat prin extinderea interfețelor nucleilor aromatici de cauciuc ( $840\text{ cm}^{-1}$ ) și PS, HDPE și interacțiunea ulterioară a acestor componente cu componentele Si-O din cărămidă. Odată cu creșterea conținutului maxim de PS și HDPE, se observă și interacțiuni

chimice puternice în intervalul  $984$  și  $1090\text{ cm}^{-1}$ , bine conturate în probele imersate P8, cu formarea unei benzi late în jurul valorii de  $1050\text{ cm}^{-1}$ .

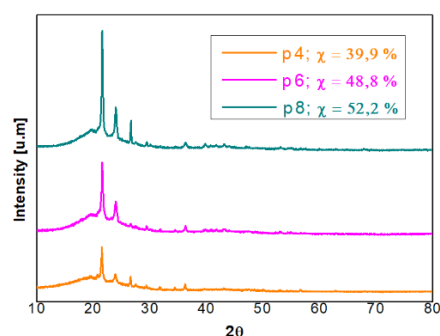
Probele compozite P4, P6 și P8, caracterizate prin rezistență sporită la compresiune și elasticitate, au fost supuse investigațiilor înainte și după imersarea în apă. Analiza de difracție de raze X (XRD) a arătat că înainte de imersare, vârfurile cristaline relevante atribuite polietilenei de densitate înaltă (HDPE) au fost înregistrate la  $2\theta = 21,5^\circ$  și  $23,9^\circ$  indicând o proporție semnificativă a fazei cristaline în compoziție, în special pentru proba P8 cu 40 % HDPE înregistrând un procent de 50,6 % conținut de fază cristalină, Figura 45 și 46.

De asemenea, vârfuri cristaline relevante atribuite componentei anorganice a cărămizii au fost identificate la  $2\theta = 27,9^\circ$ ,  $29,5^\circ$  și  $37,2^\circ$  asociate cu silicatul de calciu și aluminiu. Intensitatea acestor vârfuri cristaline a fost influențată de conținutul de HDPE, evidențiind o posibilă interacțiune între componentele cărămizii și cele polimerice.

Interacțiunea dintre fazele polimerice și compușii anorganici a condus la o diminuare a mobilității lanțurilor macromoleculare prin procesul de reticulare, ceea ce a determinat o creștere a modulelor Young pentru probele compozite cu conținut mai mare de HDPE, în special pentru proba P8, care a înregistrat o valoare dublă față de P4. Această creștere a fost susținută și de o mai mare rezistență la compresiune și tenacitate înregistrate în testele mecanice.



**Figura 45.** Spectrele XRD ale probelor neimersate



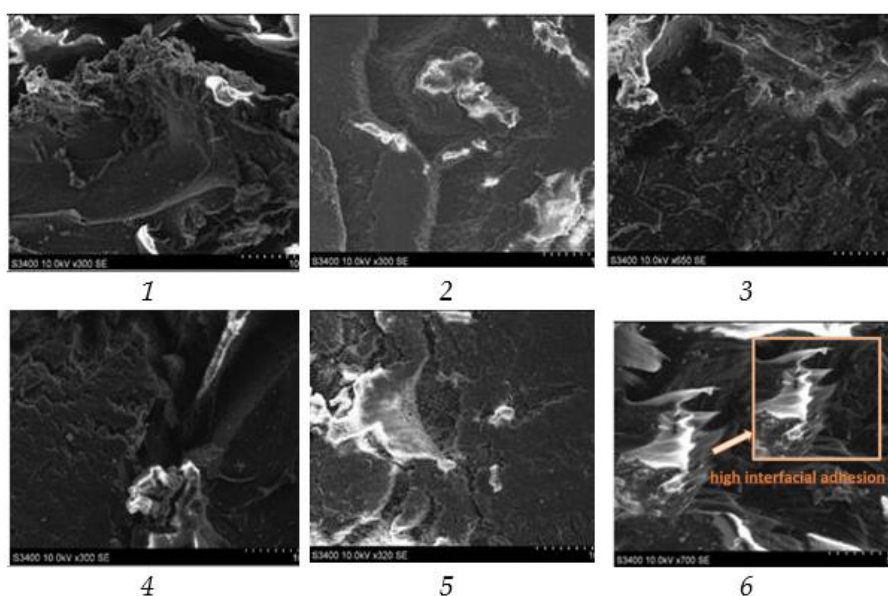
**Figura 46** Spectrele XRD ale probelor imersate în apă

Imersarea în apă a probelor compozite a condus la o creștere ușoară a structurilor cristaline P4, P6 și P8, așa cum se arată în Figura 46. Moleculele de apă care pătrund în lanțurile macromoleculare determină o rearanjare lentă, dând o structură mai ordonată sistemului compozit. Creșterea gradului de cristalinitate a probelor imersate în apă ar putea fi susținută și de dizolvarea sau recristalizarea fazei anorganice, care ar putea juca rolul de centru de nucleare [161].

Pentru a investiga microstructura probelor compozite cu proprietăți mecanice semnificative, s-a folosit microscopia electronica de baleiaj (SEM). Imaginile SEM pentru

probele P4, P6 și P8, atât înainte cât și după imersarea în apă, sunt prezentate în Figura 47. S-a observat că probele cu un conținut mai mare de HDPE prezintă o interfață de aderență mai extinsă decât cele cu conținut scăzut de HDPE (cum ar fi P4). Procentul mai mare de HDPE în probele P6 și P8 asigură o compatibilitate bună între componente și o distribuție optimă a particulelor de cărămidă în matricea polimerică. De asemenea, fracțiile mai fine de polimer și conținutul crescut de HDPE favorizează interacțiunile mai eficiente între fazele polimerului și particulele anorganice, precum și o aderență la interfata mai bună, confirmând rezultatele testelor mecanice care evidențiază o rezistență semnificativă la tracțiune, module Young și rezistență la compresiune pentru P6 și P8.

Imaginile SEM ale probelor imersate în apă prezintă o morfologie mai omogenă decât cele ale probelor neimersate. Proba P8 evidențiază o morfologie de suprafață mai ductilă în comparație cu P8 neimersata, sugerând o densitate de reticulare crescută, confirmată și de analiza XRD (cu cel mai mare procent de cristalinitate de 52,2%). Rezultatele testelor mecanice înregistrează cea mai mare rezistență la tracțiune de 8,57 MPa pentru P8 imersat. Interpătrunderea moleculelor de apă în structura capilară a probelor compozite P8, sugerează un efect plastifiant al apei, contribuind astfel la proprietățile mecanice îmbunătățite ale materialului.



**Figura 47.** Imagini SEM ale compozitelor P4, P6 și P8 înainte și după imersarea în apă: 1- P4 neimersat; 2- P6 nescufundat; 3- P8 nescufundat; 4- P4 imersat; 5- P6 imersat; 6- P8 imersat;

## Concluzii

Studiul a examinat interacțiunea dintre diferitele componente ale materialului compozit obținut din deșeuri de construcții și demolări (C&D), cum ar fi cauciucul, HDPE-ul, PS-ul și cărămida. Probele au fost testate înainte și după imersia în apă, iar rezultatele au

arătat o rezistență mecanică mai bună pentru compozitele imersate. Analizele FTIR și SEM au confirmat formarea unor noi interfețe fizico-chimice și o omogenitate mai mare în cazul probelor imersate. Proba cu compoziția cauciuc: HDPE: PS: cărămidă = 15:40:40:5 a prezentat cele mai bune proprietăți mecanice după imersie. Aceste compozite au un potențial mare în aplicațiile de construcții, fiind rezultatul unor combinații sinergice care promovează sustenabilitatea și eficiența în utilizarea deșeurilor.

## (B-ii) Planuri de evoluție profesională și dezvoltare a carierei

În această parte a tezei de abilitare sunt evidențiate activitățile academice și profesionale.

### 1. Evoluția în cariera profesională

#### 1.1. Studii

|             |  |
|-------------|--|
| 1993 - 1997 | Universitatea din Brașov, Facultatea de Științe, licențiat în fizica-chimie  |
| 1998 - 2003 | profesor în învățământul preuniversitar, CN Dr. Ioan Mesotă  |
| 2000        | grad didactic definitiv în învățământul preuniversitar   |
| 2006 - 2008 | Universitatea din Brașov, Facultatea de Științe, master: Applied Chemistry in Environment and Industry   |
| 2003 - 2011 | Universitatea din Brașov, Facultatea Design de Produs și Mediu, doctorat   |
| 2011        | <b>Titlul științific – Doctor (obținut în 06.06.2011) în domeniul Științei și Ingineriei Materialelor, Teza: Materiale compozite din cauciuc și materiale plastice reciclate</b> |
| 2013-2015   | studii post-doctorale, Universitatea Transilvania din Brașov, titlul proiectului: Compozite multifuncționale din materiale reziduale   |

Alte specializări și calificări:

2015 - training: Biomasă, energie regenerabilă – organizat la Centrul RESREC în colaborare cu Green Energy Cluster;

2014 – școală de vară: ESEIA International Summer School, Universitatea Transilvania din Brașov;

2009 - Certificat de absolvire curs postuniversitar de perfecționare eliberat de Ministerul Educației, Cercetării și Tineretului - Auditor de mediu;

2009 - Certificat de absolvire curs postuniversitar de perfecționare eliberat de Ministerul Educației, Cercetării și Tineretului - Manager al Sistemelor de Management de Mediu;

2008 - Certificat de absolvire curs postuniversitar de perfecționare eliberat de Ministerul Educației, Cercetării și Tineretului - Auditor în domeniul calității;

2008 - Certificat de absolvire curs postuniversitar de perfecționare eliberat de Ministerul Educației, Cercetării și Tineretului - Manager al Sistemelor de Management al Calității;

2007 – Universitatea din Ghent, Belgia instruire în domeniul injectării maselor plastice;

2005 – Universitatea Tehnică din Delft, Olanda formare în domeniul cercetării științifice: Materiale avansate;

## 1.2. Experiență profesională și didactică

În perioada **1998 -2003**, am câștigat experiență didactică prin activitatea desfășurată la catedră în sistemul de învățământ preuniversitar, în anul 2000 obținând gradul didactic definitivat în învățământul preuniversitar. Această experiență mi-a fost ulterior de folos ca și cadru didactic la Universitatea Transilvania din Brașov, unde activez începând din 2003.

Din anul **2003**, fac parte din colectivul Facultății Design de Produs și Mediu parcurgând treptele ierarhice - **asistent universitar** (2003 -2008), **șef lucrări** (2008 -2015), **conferențiar** (2015 - prezent).

În cadrul activității didactice, am susținut ore de curs și aplicații (seminar, lucrări practice de laborator sau proiect – după caz) la următoarele discipline:

- ✓ Chimie generală
- ✓ Chimie organică
- ✓ Chimia polimerilor
- ✓ Biochimie
- ✓ Managementul integrat al deșeurilor solide
- ✓ Tehnologii tratare și valorificare a deșeurilor
- ✓ Managementul calității mediului și audit
- ✓ Integrarea sistemelor de management de mediu, calitatea mediului și securitatea muncii

În cadrul activității didactice am utilizat metode moderne și interactive de predare, expunerile pe videoproiector prin intermediul aplicațiilor software Microsoft Project, PowerPoint, Keynote, etc. contribuind la o transmitere mult mai rapidă a cunoștințelor. De asemenea, pentru ca studenții să poată accesa cu ușurință materialul didactic, am utilizat platforma e-learning unitbv unde sunt prezentate materialele utile în procesul de învățare. Această platformă prezintă posibilitatea verificării studenților în timp real, lucru foarte util în procesul de învățare, eliminând totodată subiectivismul cadrului didactic în procesul de notare.

În perioada 2003-prezent, am coordonat un număr de 44 lucrări de diplomă și 10 lucrări de disertație la programele de studii Ingineria și Protecția Mediului în Industrie (IPMI), Ingineria și Valorificarea Deșeurilor (IVD), Ingineria Sistemelor de Energii Regenerabile (ISER), Ingineria Proceselor de Fabricație Avansate (IPFA); 2 lucrări de disertație pentru studenți aflați în program Erasmus, studenți de la University College Ghent - Belgium am coordonat și îndrumat studenții la sesiunea cercurilor științifice studentesti cât și la conferința AFCO – Absolvenții în Fața Companiilor. În cadrul **AFCO 2021** la secțiunea II *"Ingineria materialelor, Design-ul produselor, Ingineria mediului, Surse regenerabile de energie, Mecatronică"*, studenta Ciocan Raluca Madalina (IPMI, an IV) a obținut **premiul I** cu

lucrarea "Valorificarea deșeurilor polimerice pentru obținerea de materiale compozite cu aplicații în medii exterioare".

Alte activități la care am participat:

- ✚ Organizarea procesului de admitere la nivel de facultate în perioada 2010 -2022, activități de întocmire a orarului și organizarea practicii pentru studenți în baza acordurilor pe care le-am încheiat cu firme din domeniul mediului;
- ✚ Implicarea în comisiile de dezvoltare a programului educațional, participând la realizarea programului de licență "Ingineria și Valorificarea Deșeurilor" și a programului de master "Management Integrat de Mediu"; membru în comisii de doctorat (2023); membru în comisia cercului științific studentesc.
- ✚ Participarea la mobilități de predare în străinătate prin Programul Erasmus, ceea ce a dus la dobândirea de competențe noi și specifice domeniului educațional, îmbogățirea planurilor de învățământ cu noi cursuri, consolidarea relațiilor academice, diseminarea rezultatelor proprii și promovarea mobilităților pentru studenți. Aceste mobilități au avut beneficii tangibile precum dezvoltarea personală la nivel didactic și științific, explorarea unor noi metode de predare, crearea abilităților de comunicare și consolidarea relațiilor bilaterale și a cooperării internaționale.
- ✚ Organizarea de **activități de voluntariat** alături de firme din domeniul reciclării ex. Comprest SA Brasov; acțiuni de ecologizare a anumitor spații verzi din oraș, derulată de către studenții ai Facultății Design de Prods și Mediu împreună cu operatorul de salubritate Comprest Brasov – 17.04.2021



- ✚ Participarea la **Campania de Educație Ecologică și Mediu „EcoAtitudine”** ce s-a desfășurat în perioada 2010-2020 pe plan național și a fost implementat în parteneriat cu Ministerul Mediului, Autoritatea Națională de Reglementare pentru



*Serviciile Comunitare de Utilități Publice (ANRSC), asociații de dezvoltare intercomunitară (ADI), unități administrativ-teritoriale (UAT), operatori de colectare și transport, organizații de transfer de responsabilitate (OTR) și reciclatori.*

În cadrul proiectului ECOATITUDINE s-a încheiat un protocol de colaborare între Facultatea de Design de Produs și Mediu și Asociația de Dezvoltare Intercomunitară ADI ISO Mediu în domeniul salubrității localităților din județul Brașov, pentru organizarea CAMPANIEI DE EDUCATIE ECOLOGICĂ ȘI MEDIU "ECOATITUDINE" - EDITIA 2018, Brașov, Nr. 17/8.10.2018. La aceasta acțiune de voluntariat au participat studenți de la programul de studii Ingineria și Protecția Mediului în Industrie (IPMI). **Obiectivele acestui parteneriat** au fost: implicarea activă a elevilor, profesorilor și locuitorilor din localitățile înscrise în proiect, în activități de voluntariat privind protecția mediului; dezvoltarea unor atitudini și comportamente de responsabilitate civică; promovarea selectării deșeurilor la sursă (de acasă, la școală, la locul de muncă), depunerea lor în spațiile special amenajate în funcție de natura lor, a devierii deșeurilor biodegradabile în gospodăria proprie, în compostoarele individuale, a reducerii consumului de energie și a diminuării folosirii substanțelor dăunătoare mediului.



✚ Participarea în proiectul: **"People & Planet – a Common Destiny" - Oamenii și Planeta: Un destin comun** finanțat în cadrul Programului Comisiei Europene EUROPEAID – Development Education and Awareness Raising (DEAR).

Durata de desfășurare proiect: 2020 – 2024. Proiectul propune parteneriatul autorităților locale și ONG-urilor la transpunerea în practică a Agendei 2030 – Obiective de Dezvoltare Durabilă și este implementat în România de 2 co – parteneri: "Asociația Asistență și Programe pentru dezvoltare durabilă – Agenda 21" și Consiliul Județean Brașov. În acest proiect, am reprezentat Facultatea Design de Produs și Mediu, implicând studenți de la programul de studii Ingineria și Protecția Mediului în Industrie. **Obiectivul general** al proiectului a fost promovarea dezvoltării durabile incluzive la un nivel local și să asigure implicarea activă a cetățenilor tineri, ca factori de schimbare și mobilizare pentru Acțiuni Climatice și atingerea indicatorilor de Dezvoltare Durabilă (SDG) prin promovarea de stiluri de viață, comportamente și practici durabile.

### 1.3. Dezvoltarea carierei de cercetare

Continuând investigațiile din cadrul tezei de doctorat intitulată "*Materiale compozite de tip cauciuc și materiale plastice reciclate*", preocupările în domeniul Ingineriei Mediului au fost consolidate prin următoarele direcții de cercetare:

- **Dezvoltarea de materiale compozite pe bază de deșuri din construcții și demolări** - concretizată prin coordonarea, în calitate de director, a proiectului național „*Noi materiale compozite hibride multifuncționale pe bază de deșuri menite să crească eficiența termică și sustenabilitatea clădirilor*” – MATHYB WASTE, PN -III-P2-2\_1-PED-2021-2071

Scopul proiectului a fost valorificarea deșeurilor sub forma de materiale compozite hibride multifuncționale cu proprietăți izolante controlabile: hidroizolante, termoizolante, fonoabsorbante și cu proprietăți de autocurățare, pentru a crește eficiența termică și sustenabilitatea clădirilor. Materiale compozite au fost obținute din deșuri, utilizând deșuri de construcții și demolări (C&D) și deșuri din cauciuc provenite de la anvelope. **Elementele de originalitate și inovație** constau într-un nou concept de integrare a deșeurilor provenite din construcții și demolări (C&D) într-un amestec deșuri de cauciuc și mase plastice (TRL2), cu scopul de a obține materiale compozite hibride (TRL3) utilizate ca materiale izolatoare și cu proprietăți de autocurățare (TRL3). În vederea transferului tehnologic, produsele finale au fost testate și optimizate pe un model demonstrativ de tip clădire sustenabilă (TRL4) la nivel de laborator.

- **Dezvoltarea unor procese de îmbunătățire a durabilității colectoarelor solare în medii de lucru solicitante**

Această direcție de cercetare a fost concretizată prin câștigarea în cadrul apelurilor europene, în calitate de director, a proiectului „*Etanșarea colectoarelor solare cu durabilitate sporită în mediul de lucru (ceață salină, umiditate, temperatură și UV)*”. Proiectul a fost câștigat în cadrul infrastructurii europene de cercetare pentru energia solară concentrată, SFERA II – 2014. **Elementele de originalitate și inovație au fost:** (a) materiale de etanșare noi cu durabilitate îmbunătățită în condițiile de lucru; (b) testarea, caracterizarea și optimizarea materialelor de etanșare în cadrul testului de îmbătrânire accelerată pentru evaluarea durabilității; (c) procedura de evaluare a fiabilității și durabilității cauciucului de etanșare în testele de îmbătrânire (teste în mediu salin și umiditate combinată cu temperatură și UV).

➤ **Valorificarea deșeurilor de materiale plastice prin piroliza solară**

Această direcție de cercetare a fost concretizată prin câștigarea în cadrul apelurilor europene, în calitate de director, a proiectului. „*Materiale carbonice obținute prin piroliza solară din deșeurile de plastic pentru tratarea apelor uzate*” C-Mat SolPyr, SURPF1904050074, The European Solar Research Infrastructure for Concentrated Solar Power. Prima fază SFERA III, 2021. **Elementele de originalitate și inovație au fost: (a)** reciclarea deșeurilor plastice mixte prin piroliză solară; **(b)** dezvoltarea de materiale adsorbante din deșeuri de materiale plastice utilizând piroliza solară pentru tratarea apelor uzate.

Implicarea în teme de cercetare relevante în domeniul Ingineriei Mediului s-a concretizat prin partea de diseminare a rezultatelor cercetării și a vizibilității la nivel național și internațional, și anume:

- comunicarea lucrărilor la conferințe, workshop-uri și congrese naționale și internaționale;
- publicarea de cărți și capitole de cărți în cadrul unor edituri naționale și internaționale și publicarea articolelor în reviste internaționale **Q1/Q2** cu un **factor de impact ridicat  $16 > FI > 1,1$** ;
- **colaborari cu echipe internaționale de cercetare prestigioase:** cu universități/instituții din Belgia (Ghent University, Faculty of Engineering and Architecture, Prof. Ludwig Cardon), Italia (Agenția Națională ENEA pentru Noi Tehnologii, Energie și Durabilitate, dr. Giampaolo Caputo), Spania (Institutul IMDEA ENERGY, Dr. José González-Aguilar), Școala de Energie și Mediu, Universitatea City din Hong Kong - Dr. Shauhrat S. Chopra.
- activitate ca **Guest Editor invited** at special issues:
  - Polymer Waste Recycling and Management, 2020-2021, Polymers Journal (FI = 5; Q1). Editor: Cazan Cristina
  - Advances in Sustainable Polymeric Materials, 2021-2022 Polymers Journal (FI = 5; Q1). Editor: Cazan Cristina
  - Eco-Sustainable Development and Circular Economy, 2021-2022, Sustainability (FI = 3.9; Q2). Editor: Cazan Cristina, Shauhrat S. Chopra
  - Polymer Waste Recycling and Management II, 2023 – 2024, Polymers Journal (FI = 5; Q1). Editor: Cazan Cristina, Cosnita Mihaela
  - Advances in Sustainable Polymeric Materials II, 2023 -2024, Polymers Journal (FI = 5; Q1), Editor: Cazan Cristina, Pop Alin Mihai
  - Sustainable Advanced Composite Materials for the Built Environment, 2023 – 2024, Materials Journal, (FI = 3.5; Q2) Editor: Cazan Cristina

- Advances in Sustainable Polymeric Materials, 3rd Edition, 2024 -2025, Polymers Journal (FI = 5; Q1). Editor: Cazan Cristina, Pop Alin Mihai
- Sustainable Polymers for a Circular Economy, 2024 -2025, Editor: Cosnita Mihaela, Cazan Cristina
- ✚ **Recenzor pentru reviste științifice ISI** - Chemical Engineering Journal, Materials Science and Engineering B, Materials Letter, Materials Chemistry and Physics, Measurement, Chemical Engineering Research and Design, Waste Management, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Molecules, Polymers
- ✚ **Activitate peer-review pentru proiecte internaționale - Evaluator de proiecte internaționale: Centrul Național de Știință Polonia**

Integrarea rezultatelor cercetării în produse și tehnologii arată *capacitatea de a transfera rezultatele cercetării exploratorii către cercetarea aplicată* și este un factor cheie în valorificarea muncii de laborator. Astfel, mi-am propus să abordez teme de cercetare de interes pentru mediul industrial, iar activitatea s-a concentrat pe subiecte cu impact asupra mediului. O parte din rezultatele cercetării privind **valorificarea deșeurilor de module fotovoltaice în amestecuri pe bază de deseuri materiale plastice și cauciuc** au fost materializate printr-un **brevet**. Activitatea de brevetare a rezultatelor cercetării are în vedere valoarea reală a proprietății intelectuale asupra tehnologiilor și dezvoltării produselor. Pentru realizarea transferului tehnologic, colaborează cu mediul economic, cu diverse firme din județul Brașov (Zencaph, Brai-Cata Brașov, Silnef SRL, Comprest SA, RedPlast Brașov, Remat SA, Ina Schefler, Autoliv, Kronospan SA) și din țară (Green Group Buzău, TeraPlast Bistrita).

Recunoașterea științifică a fost dovedită prin publicarea a peste **35 de contribuții la Conferințele Internaționale** cu prezentări orale sau poster, peste **55 de publicații în jurnale și volume de conferințe**, **28 de publicații** sunt indexate în jurnale ISI cu factor de impact ( $16 > FI > 1,1$ ) **2 cărți** publicate în edituri recunoscute CNCSIS și **8 capitole** în cărți publicate în edituri internaționale, editarea unei **cărți** la nivel internațional.

Cercetarea științifică realizată până acum a condus la coordonarea **a trei proiecte în calitate de director** (2 proiecte internaționale și 1 proiect național) și a **unui proiect în calitate de responsabil științific**, membru în peste **15 proiecte naționale și internaționale**. Impactul activității științifice internaționale și naționale constă și în numărul **de citări** în Web of Knowledge - **467**, iar **indexul Hirsch este 14**.

## 2. Planuri de dezvoltare a carierei profesionale

### 2.1. Dezvoltare profesională didactică viitoare

- ✓ **Dezvoltarea de activități didactice** desfășurate în Departamentul "Design de Proiect, Mecatronică și Mediu" fiind ca o continuare a activităților desfășurate până în prezent, cu integrarea permanentă de noi metode moderne de predare și evaluare a studenților, incluzând tehnici de predare interactive, utilizarea tehnologiilor educaționale
- ✓ **Dezvoltarea și actualizarea programelor de studiu** pentru a reflecta cele mai recente tendințe și descoperiri în domeniul de specialitate, și anume integrarea noilor tehnologii, abordări interdisciplinare și relevanța practică a conținutului programelor de studiu.
- ✓ **Dezvoltarea de instrumente de învățare**, prin publicare de cărți și capitole de cărți în edituri internaționale recunoscute și respectiv în edituri naționale recunoscute CNCSIS. *Elaborarea de monografii: „Managementul integrat al deșeurilor solide”, „Tehnologii de reciclare a deșeurilor solide”. Întocmire material didactic* pentru disciplinele Waste Management, Polymer Chemistry, pentru a veni în sprijinul studenților incoming Erasmus. *Revizuirea periodică a suporturilor de curs, seminar și laborator* pentru disciplinele predate la programele de licență și masterat din cadrul Facultății de Design de Proiect și Mediu, Facultății de Alimentatie Publica și Turism, Facultății de Inginerie Tehnologica și Management Industrial.
- ✓ **Contribuția la formarea de specialiști în domeniul ingineriei mediului** prin îndrumarea studenților de la programul de studii de licență "Ingineria și Protecția Mediului în Industrie" și a studenților de la programul de studii de master „Management Integrat de Mediu” în realizarea lucrărilor de licență și dizertație. Implicarea în supervizarea și mentoratul studenților pentru a oferi sprijin academic și profesional studenților.
- ✓ Dezvoltarea de programe educaționale și campanii de conștientizare publică pentru promovarea reciclării și adoptarea unui comportament responsabil față de gestionarea deșeurilor (**activități de voluntariat**). Activitățile în acest domeniu explorează metode eficiente de comunicare și educație pentru prevenirea și minimizarea cantităților de deșeuri, schimbarea atitudinilor și comportamentelor referitoare la procesul de reciclare.

## 2.2. Dezvoltare științifică viitoare

- ✚ Stabilirea și consolidarea colaborărilor cu universități și centre de cercetare naționale și internaționale pentru a promova schimbul de idei, resurse și expertiză și pentru a aborda problemele complexe într-un mod interdisciplinar.
- ✚ Alinierea cercetării științifice cu prioritățile de dezvoltare ale Universității Transilvania din Brașov, contribuind astfel la atingerea obiectivelor strategice ale instituției. Extinderea și diversificarea tematicilor de cercetare fundamentală și aplicativă, cu accent pe domeniile prioritare mediu, energie, materiale, procese și produse inovative, pentru a răspunde cerințelor societății și pentru a aduce contribuții semnificative în rezolvarea problemelor actuale de mediu.
- ✚ Valorificarea rezultatelor cercetării prin publicare în reviste de prestigiu, inclusiv jurnale din fluxul principal cu factor de impact relevant, precum și prin publicarea de cărți și capitole de cărți, pregătind în același timp materiale pentru brevetare și transfer tehnologic.
- ✚ Elaborarea și depunerea de cereri de finanțare pentru proiecte de cercetare, atât la nivel național, cât și internațional, pentru a asigura resursele necesare pentru derularea activității de cercetare a viitorilor doctoranzi și pentru îmbunătățirea infrastructurii de cercetare;
- ✚ Continuarea activității de recenzare voluntară a articolelor științifice, pentru a susține diseminarea rezultatelor cercetării prin publicarea în reviste de specialitate (naționale și internaționale);
- ✚ Organizarea și participarea activă la evenimente științifice de impact și workshop-uri, pentru a promova schimbul de idei și bune practici în comunitatea academică și științifică;
- ✚ Încurajarea studenților/doctoranzilor în activitatea de cercetare, pentru valorificarea unor studii inovatoare în brevete sau mărci naționale/internaționale, cu posibilitatea aplicării lor în producție;

Identificarea unor noi direcții de cercetare sau extinderea domeniului de reciclare pentru a aduce contribuții semnificative în domeniul Ingineriei Mediului:

### **a) Valorificare prin reciclare a microplasticelor.**

O temă de cercetare importantă va fi valorificarea microplasticelor, aceasta fiind detaliată într-o propunere de proiect de tip Tinere Echipa (TE) competiție 2023 ce urmează a fi evaluată. Propunerea de proiect "*Soluții ecologice de reciclare a microplasticelor în materiale compozite sustenabile pentru construcția de pava*" se concentrează pe

aspectele de mediu și sustenabilitate, punând accentul pe reciclarea microplasticelor cu obținere de materiale destinate construcției de pavaje.

Prin integrarea microplasticelor în compoziția materialelor de pavaj, se propune o soluție ecologică pentru gestionarea acestor deșeuri și reducerea impactului asupra mediului înconjurător. Scopul proiectului este de a investiga fezabilitatea și eficacitatea încorporării microplasticelor în amestecul de asfalt/beton, și de a explora potențialul utilizării microplasticelor ca strategie durabilă pentru îmbunătățirea proprietăților materialelor de pavaj.

Această propunere de proiect aduce o soluție simplă, low-cost, cu zero emisii de carbon, folosind microplasticele în materiale compozite de pavaj. Sinergia acestui proiect constă în faptul că mai multe probleme pot fi rezolvate simultan: *îmbunătățirea proprietăților materialelor de pavaj, reducerea costurilor și reducerea utilizării resurselor naturale.*

**b) Valorificarea deșeurilor biodegradabile prin piroliza solară**, cu scopul de a obține materiale carbonice ce pot fi utilizate ca materiale adsorbante pentru tratarea apelor uzate. Această investigație va fi desfășurată în colaborare cu cercetători din alte centre universitare sau instituții de cercetare, de exemplu, IMDEA Energy Institute Mostoles din Madrid. Prin această colaborare inter-instituțională, se urmărește îmbunătățirea cunoștințelor și expertizei în domeniul valorificării prin piroliza solară a deșeurilor, precum și dezvoltarea de soluții inovatoare și sustenabile pentru tratarea apelor uzate.

**c) Dezvoltarea de tehnologii verzi pentru reciclarea materialelor compozite din deșeuri** care conțin multiple componente și/sau substanțe toxice. Pentru a recicla materialele compozite din deșeuri, este necesară dezvoltarea unor tehnologii avansate de separare care să permită extragerea și sortarea diferitelor componente din amestecuri complexe. Acest lucru poate implica utilizarea tehnicilor fizice, chimice sau mecanice, precum separarea gravitațională, sortarea cu ajutorul senzorilor.

Această inițiativă vizează găsirea de soluții inovatoare pentru valorificarea deșeurilor care conțin multiple componente, cum ar fi materialele compozite din plastic și metal, materialele plastice armate cu fibre, sau materialele compozite din lemn și plastic, care sunt dificil de reciclat.

**d) Valorificarea prin reciclare a diferitelor tipuri de deșeuri cu obținere de materiale utilizate în mediul construit cu analiza ciclului de viață (LCA)** a produselor, aceasta fiind o continuare a temei abordată în proiectul de tip PED referitoare la reciclarea diferitelor tipuri de deșeuri cu dezvoltarea de materiale utilizate în mediul construit (*materiale izolatoare, materiale de construcții, printare 3D utilizată în construcții folosind ca materiale de umplutură deșeuri etc.*)

Dezvoltarea acestor produse implică cercetări în domeniul eco-designului, care includ analiza ciclului de viață (LCA) a produselor, identificarea materialelor și proceselor de fabricație sustenabile și optimizarea designului pentru reciclare și valorificare. În acest context, se va acorda o atenție deosebită identificării și implementării unor soluții tehnologice și practice pentru creșterea eficienței și sustenabilității întregului proces de reciclare și valorificare a deșeurilor în industria construcțiilor.

**e) Dezvoltarea unor metode și tehnologii eficiente pentru realizarea firelor de printare 3D din materiale plastice reciclabile.**

Prin dezvoltarea firelor de printare 3D din materiale plastice reciclabile, se va urmări reducerea dependenței de materiale noi și virgine, minimizarea impactului asupra mediului asociat cu producția și eliminarea deșeurilor plastice, precum și obținerea de produse prin printare 3D cu aplicabilitate în tratarea apelor contaminate

În această direcție, cercetările vizează identificarea și optimizarea materialelor plastice reciclabile potrivite pentru procesul de imprimare 3D, luând în considerare aspecte precum *compatibilitatea, stabilitatea termică, rezistența mecanică și proprietățile de prelucrare.*

Prin intermediul acestor planuri de dezvoltare, imi pot orienta cariera către direcția dorită și pot atinge maximul potențialului în domeniul meu de expertiză. Aceste planuri oferă o cale clară și strategică pentru a-mi contura parcursul profesional și pentru a-mi valorifica aptitudinile și cunoștințele în mod eficient.



## Bibliografie

1. Solid Waste Management Rule, 2018. World Bank. <http://www.worldbank.org/en/topic/urban%20development/brief/solid-waste-management>. (Accessed 14 February 2024).
2. Cremiato, R.; Mastellone, ML.; Tagliaferri, C.; Zaccariello, L.; Lettieri, P., Environmental impact of municipal solid waste management using Life Cycle Assessment: The effect of anaerobic digestion, materials recovery and secondary fuels production. *Renewable Energy*, (2017). S0960148117305372–. doi:10.1016/j.renene.2017.06.033
3. Karan, C.; Rajiv RS.; Pankaj P.; Two-step leaching process and kinetics for an eco-friendly recycling of critical metals from spent Li-ion batteries . *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (2021). doi:10.1016/j.jece.2021.105232
4. Auta, H.S.; Emenike, C.U; Fauziah, S.H.; Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environment International*, 102 (2017) 165–176. doi:10.1016/j.envint.2017.02.013
5. Diaz, Luis A.; Lister, Tedd E.; Economic evaluation of an electrochemical process for the recovery of metals from electronic waste. *Waste Management*, (2017). S0956053X17309315–. doi:10.1016/j.wasman.2017.11.050
6. Ellen MacArthur Foundation Towards the Circular Economy: Economic and Business Rationale for an Accelerated Transition. 2013.
7. Ghisellini, P.; Ripa, M.; Ulgiati, S. Exploring Environmental and Economic Costs and Benefits of a Circular Economy Approach to the Construction and Demolition Sector. A Literature Review. *Journal of Cleaner Product*, 178 (2018) 618–643, doi:10.1016/j.jclepro.2017.11.207.
8. Goyal, S.; Esposito, M.; Kapoor, A. Circular Economy Business Models in Developing Economies: Lessons from India on Reduce, Recycle, and Reuse Paradigms. *Thunderbird Int Bus Rev* 60 (2018) 729–740, doi:10.1002/tie.21883.
9. Kirchherr, J.; Reike, D.; Hekkert, M.; Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. *Resources, Conservation and Recycling*, 127 (2017) 221–232. doi:10.1016/j.resconrec.2017.09.005
10. Castellet-Viciano, L.; Hernández-Chover, V.; Bellver-Domingo, Á.; Hernández-Sancho, F. Industrial Symbiosis: A Mechanism to Guarantee the Implementation of Circular Economy Practices. *Sustainability* 14 (2022) 15872.
11. Korhonen, J.; Honkasalo, A.; Seppälä, J. Circular Economy: The Concept and Its Limitations. *Ecol. Econ.* 143 (2018) 37–46.

12. Fiksel, J.; Sanjay, P.; Raman, K. Steps toward a Resilient Circular Economy in India. *Clean Techn Env. Policy* 23 (2021) 203–218
13. Kurniawan, T.A.; Avtar, R.; Singh, D.; Xue, W.; Dzarfan Othman, M.H.; Hwang, G.H.; Iswanto, I.; Albadarin, A.B.; Kern, A.O. Reforming MSWM in Sukunan (Yogyakarta, Indonesia): A Case-Study of Applying a Zero-Waste Approach Based on Circular Economy Paradigm. *J. Clean. Prod.* 284 (2021) 124775.
14. Ferronato, N.; Guisbert Lizarazu, E.G.; Velasco Tudela, J.M.; Blanco Callisaya, J.K.; Preziosi, G.; Torretta, V. Selective Collection of Recyclable Waste in Universities of Low-Middle Income Countries: Lessons Learned in Bolivia. *Waste Manag.* 105 (2020) 198–210
15. Ezeudu, O.B.; Ezeudu, T.S. Implementation of Circular Economy Principles in Industrial Solid Waste Management: Case Studies from a Developing Economy (Nigeria). *Recycling* 4 (2019) 42.
16. Velvizhi, G.; Shanthakumar, S.; Das, B.; Pugazhendhi, A.; Priya, T.S.; Ashok, B.; Nanthagopal, K.; Vignesh, R.; Karthick, C. Biodegradable and Non-Biodegradable Fraction of Municipal Solid Waste for Multifaceted Applications through a Closed Loop Integrated Refinery Platform: Paving a Path towards Circular Economy. *Sci. Total Environ.* 731 (2020) 138049.
17. Asgari, M., Masoomi, M., *Composites Part B: Engineering*, 43 (3) , (2012),1164-1170.
18. Kumar, B., Garg, R., Singh, U., *International Journal of Applied Engineering Research*, Vol.7 No.11 (2012).
19. Lei, Y., Wu, Q., *Bioresource Technology*, 101 (2010) 3665–3671.
20. Shanmugaraj, A.M., Kimb, J.K., Ryu, S.H., *Polymer Testing* 24 (2005) 739–745.
21. Sonnier, R., Leroy, E., Clerc, L., Bergeret, A., Lopez-Cuesta, J.M., *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2375-2379.
22. Moghadassi, A.R., Rajabi, Z., Hossein, S.M., Mohammadi, M., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, in press.
23. Carter, G.H., Kibler, G.K., Entropy Model for Glass Transition in Wet Resins and Composites, *Journal of Composite Materials*, 32 (1997) 265-273
24. Mivehchi, H.; Varvani-Farahani, A. The effect of temperature on fatigue strength and cumulative fatigue damage of FRP composites. *Procedia Eng.*, 2 (2010) 2011–2020.
25. Da Silva, L.; *Materiais De Construção; Publindústria: Porto, Portugal*, 2013.
26. Shrivastava, A.; 1—Introduction to Plastics Engineering. In *Introduction to Plastics Engineering*; Shrivastava, A., Ed.; Plastics Design Library; William Andrew Publishing: Norwich, NY, USA, 2018; pp. 1–16.

27. Wang, G.X.; Huang, D.; Ji, J.H.; Völker, C.; Wurm, F.R. Seawater-Degradable Polymers—Fighting the Marine Plastic Pollution. *Adv. Sci.* 8 (2021) 2001121.
28. Weitsman, Y.; Penumadu, D.; Sirriuk, A. On the immersed and dry fatigue of carbon fiber/vinyl ester composite material. In *Proceedings of the 17th International Conference on Composite Materials (ICCM17)*, Edinburgh, UK, 27–31 July 2009.
29. Weitsman, Y. Anomalous fluid sorption in polymeric composites and its relation to fluid-induced damage. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 37 (2006) 617–623.
30. Cazan, C., Cosnita, M., Duta, A., Effect of PET functionalization in composites of rubber-PET-HDPE type, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 300-312
31. Cosnita, M., Cazan, C., Duta, A., 2013. Interfaces and mechanical properties of recycled rubber–polyethylene terephthalate–wood composites. *J. Compos. Mater.* 48, 683–694.
32. Cazan, C.; Perniu, D.; Cosnita, M.; Duta, A.; Polymeric wastes from automotives as second raw materials for large scale products. *Environ. Eng. Manage. J.* 12 (2013) 1649–1655.
33. Yousfi, M.; Soulestin, J.; Vergnes, B.; Lacrampe, M.F.; Krawczak, P.; Morphology and mechanical properties of PET/PE blends compatibilized by nanoclays: effect of thermal stability of nanofiller organic modifier. *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2013) 2778–2799.
34. Vladuta, C.; Voinea, M.; Purghel, E.; Duta, A.; Correlations between the structure and the morphology of PET–rubber nanocomposites with different additives. *Mater. Sci. Eng., B* 165 (2009) 221–226.
35. Vladuta, C.; Andronic, L.; Duta, A.; Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the interfaces PET–rubber composites. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 2518–2526.
36. López-Fonseca, R.; González-Velasco, J.R.; Gutiérrez-Ortiz, J.I.; A shrinking core model for the alkaline hydrolysis of PET assisted by tributylhexadecylphosphonium bromide. *Chem. Eng. J.* 146 (2009) 287–294.
37. Kao, C.Y.; Cheng, W.H.; Wan, B.Z.; Investigation of alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 70 (1998) 1939–1945.
38. Bu'l, L.N., Thompson, M., McKeown, NB., Romaschin, AD., Kalman, PG.; Surface modification of the biomedical polymer poly(ethylene terephthalate). *Analyst* 118 (1993) 463–474.
39. Viana, M.E., Riul, A., Carvalho, G.M., Rubira, A.F., Muniz, E.C.; Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: kinetics of the heterogeneous reaction. *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 210–219.
40. Zhu, M., Li, S., Li, Z., Lu, X., Zhang, S., Investigation of solid catalysts for glycolysis of polyethylene terephthalate. *Chem. Eng. J.* 185 (2012) 68–177.

41. Ellison, M.S., Fisher, L.D., Alger, K.W., Zeronian, S.H., Physical properties of polyester fibers degraded by aminolysis and alkaline hydrolysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 27 (1982) 247–257.
42. Fukatsu, K., Mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) fibers imparted hydrophilicity with aminolysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 45 (1992) 2037–2042.
43. Nissen, K.E., Stuart, B.H., Stevens, M.G., Baker, A.T., Characterization of aminated poly(ethylene terephthalate) surfaces for biomedical applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2008) 2394–2403.
44. Yang, Z., Belu, A.M., Liebmann-Vinson, A., Sugg, H., Chilkoti, A., Molecular imaging of a micropatterned biological ligand on an activated polymer surface. *Langmuir* 16 (200) 7482–7492.
45. Weng, B., Xu, F., Salinas, AL.; Mass production of carbon nanotube reinforced poly(methyl methacrylate) nonwoven nanofiber mats. *Carbon* 75 (2014) 217–226.
46. Han, SJ.; Lee, HI.; Jeong, HM.; Kim, BK.; Raghu, AV.; Reddy, KR.; Graphene modified lipophilically by stearic acid and its composite with low density polyethylene. *J. Macromol. Sci. B: Phys.* 5 (2014) 1193–1204.
47. Choi, S.H.; Kim, D.H.; Raghu, A.V.; Reddy, K.R.; Lee, H.; Yoon, KS.; Jeong, HM.; Kim, K.; Properties of graphene/waterborne polyurethane nanocomposites cast from colloidal dispersion mixtures. *J. Macromol. Sci. B* 51 (2012) 197–207.
48. Cosnita, M.; Cazan, C.; Duta, A.; Effect of waste polyethylene terephthalate content on the durability and mechanical properties of composites with tire rubber matrix, *Journal of Composite Materials*, 51(3) (2016) 1-16
49. Naiafi, SK.; Use of recycled plastics in wood plastics -A review. *Waste Manage*, 33 (2013) 1898–1905.
50. Venkatachalam, S.; Slipa, G.; Nayak, V.; et al. In: Degradation and recyclability of poly(ethylene terephthalate) (ed. Hosam El-Din Saleh), *Polyester*, Intech Open Science, 2012. DOI: 10.5772/48612.
51. Zhao, J.; Wang, XM.; Chang, JM.; et al. Sound insulation property of wood–waste tire rubber composite. *Bioresour Technol*, 70 (2010) 2033–2038.
52. Cazan C, Cosnita M, Visa M, et al. Novel rubber-plastics composites fully based on recycled materials. In: *Sustainable energy in built environment – Steps towards nZEB*, Springer Proceedings in Energy, (2014) 503–519.
53. Matuana LM and Kamdem DP. Accelerated ultraviolet weathering of PVC/wood flour composites. *Polym Eng Sci*; 42 (2002) 1657–1666.
54. Wang W, Sain M and Cooper PA. Hygrothermal weathering of rice hull/HDPE composites under extreme climatic conditions. *Polym Degrad Stab*; 90 (2005) 540–545.

55. Xie Y, Yu D, Kong J, et al. Study on morphology, crystallization behaviours of highly filled maleate polyethylene-layered silicate nanocomposites. *J Appl Polym Sci*; 100 (2006) 4004–4011.
56. Cosnita, M., Manciulea, I., Cazan, C., All-Waste Hybride composite with waste silicon photovoltaic module, *Polymers*, 12 (2020) 53
57. Cosnita, M.; Cazan, C.; Duta, A.; Visa, I. Recycling Silicon-PV Modules in Composites with PVC, HDPE and Rubber Wastes. In *Conference on Sustainable Energy*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, (2017) 375–394.
58. Melo, A.R.A.; Da Silva, E.O.; Menezes, L.R.; Tavares, M.I.B. The effect of modified cellulose particles on morphology and properties ethylene vinyl acetate copolymer. *Polym. Test.* 68 (2018) 333–339.
59. Giovino, M.; Pribyl, J.; Benicewicz, B.; Bucinell, R.; Schadler, L. Mechanical properties of polymer grafted nanoparticle composites. *Nanocomposites*, 4 (2018) 244–252.
60. Terzopoulou, Z.; Klonos, P.A.; Kyritsis, A.; Tziolas, A.; Avgeropoulos, A.; Papageorgiou, G.Z.; Bikiaris, D.N. Interfacial interactions, crystallization and molecular mobility in nanocomposites of Poly(lactic acid) filled with new hybrid inclusions based on graphene oxide and silica nanoparticles. *Polymer*, 166 (2019) 1–12.
61. Kapgate, B.P.; Das, C.; Das, A.; Basu, D.; Wiessner, S.; Reuter, U.; Heinrich, G. Reinforced chloroprene rubber by in situ generated silica particles: Evidence of bound rubber on the silica surface. *J. Appl. Polym. Sci.*, 133 (2016) 1–10.
62. Cazan, C., Enesca, A., Andronic, L., Synergic effect of TiO<sub>2</sub> filler on the mechanical properties of polymer nanocomposites, *Polymers*, 13 (2017)
63. Mittal, V. *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties*; Wiley: Weinheim, Germany, 2010
64. Schadler, L.S.; Brinson, L.C.; Sawyer, W.G. Polymer nanocomposites: A small part of the story. *JOM*, 59 (2007) 53–60.
65. Young, R.; Kinloch, I.A.; Gong, L.; Novoselov, K. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Compos. Sci. Technol.*, 72 (2012) 1459–1476.
66. Oliviera, M.; Machado, A. Preparation of Polymer-Based Nanocomposites by Different Routes. In *Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Application*; Wang, X., Ed.; NOVA Publishers: Hauppauge, NY, USA, 2013.
67. Kumar, R. *Polymer-Matrix Composites Types, Applications & Performance*; Nova Science Publishers Inc.: Hauppauge, NY, USA, 2014.
68. Seferis, J. *Role of the Polymeric Matrix in the Processing and Structural Properties of Composite Materials*; Springer: New York, NY, USA, 2013.

69. Venditti, I.; D'Amato, R.; Russo, M.V.; Falconieri, M. Synthesis of conjugated polymeric nanobeads for photonic bandgap materials. *Sens. Actuators B Chem.* 126 (2007) 35–40.
70. Soares, I.L.; Chimanowsky, J.P.; Luetkmeyer, L.; Da Silva, E.O.; Souza, D.D.H.S.; Tavares, M.I.B. Evaluation of the Influence of Modified TiO<sub>2</sub> Particles on Polypropylene Composites. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 5723–5732.
71. Monteiro, M.; Neto, R.C.; Santos, I.C.S.; Da Silva, E.O.; Tavares, M.I.B. Inorganic-organic hybrids based on poly (ε-Caprolactone) and silica oxide and characterization by relaxometry applying low-field NMR. *Mater. Res.* 5 (2012) 825–832.
72. Rubab, Z.; Afzal, A.; Siddiqi, H.M.; Saeed, S. Preparation, Characterization, and Enhanced Thermal and Mechanical Properties of Epoxy-Titania Composites. *Sci. World J.* 2014 (2014) 515739.
73. Kierys, A.; Zaleski, R.; Buda, W.; Pikus, S.; Dziadosz, M.; Goworek, J. Nanostructured polymer–titanium composites and titanium oxide through polymer swelling in titania precursor. *Colloid Polym. Sci.* 291 (2012) 1463–1470.
74. Cunha, A.D.P.C.B.; Tavares, M.I.B.; Silva, E.O.; Zaioncz, S. The Effect of Montmorillonite Clay on the Crystallinity of Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites Obtained by Solution Intercalation and In Situ Polymerization. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 2814–2820.
75. Motaung, T.; Luyt, A.; Saladino, M.; Caponetti, E. Study of morphology, mechanical properties, and thermal degradation of polycarbonate-titania nanocomposites as function of titania crystalline phase and content. *Polym. Compos.* 34 (2013) 164–172.
76. Shishkovsky, I.V.; Scherbakov, V.I. Additive manufacturing of polymer composites with nano-titania inclusions. *Laser Phys. Lett.* 18 (2021) 066001.
77. Sanes, J.; Sánchez, C.; Pamies, R.; Avilés, M.-D.; Bermúdez, M.-D. Extrusion of Polymer Nanocomposites with Graphene and Graphene Derivative Nanofillers: An Overview of Recent Developments. *Materials*, 13 (2020) 549.
78. Müller, C.M.; Laurindo, J.B.; Yamashita, F. Composites of thermoplastic starch and nanoclays produced by extrusion and thermopressing. *Carbohydr. Polym.*, 89 (2012) 504–510.
79. Kickelbick, G. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2007. PLLA and low-field NMR characterization. *Polym. Test.*, 31 (2012) 67–275.
80. Almeida, A.D.S.; Tavares, M.I.B.; Da Silva, E.O.; Neto, R.P.C.; Moreira, L.A. Development of hybrid nanocomposites based on PLLA and low-field NMR characterization. *Polym. Test.*, 31 (2012) 267–275.

81. Vidakis, N.; Petousis, M.; Maniadi, A.; Koudoumas, E.; Liebscher, M.; Tzounis, L. Mechanical Properties of 3D-Printed Acrylonitrile–Butadiene–Styrene TiO<sub>2</sub> and ATO Nanocomposites. *Polymers*, 12 (2020) 1589.
82. Vidakis, N.; Maniadi, A.; Petousis, M.; Vamvakaki, M.; Kenanakis, G.; Koudoumas, E. Mechanical and Electrical Properties Investigation of 3D-Printed Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Graphene and Carbon Nanocomposites. *J. Mater. Eng. Perform.* 29 (2020) 1909–1918.
83. Nasu, A.; Otsubo, Y. Rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 310 (2007) 617–623.
84. Uddin, M.; Mondal, D.P.; Morris, C.; Lopez, T.; Diebold, U.; Gonzalez, R.D. An in vitro controlled release study of valproic acid encapsulated in a titania ceramic matrix. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 7920–7927.
85. Fujihara, K.; Kumar, A.; Jose, R.; Ramakrishna, S.; Uchida, S. Spray deposition of electrospun TiO<sub>2</sub> nanorods for dye-sensitized solar cell. *Nanotechnology* 18 (2007) 365709.
86. Andronic, L.; Enesca, A. Black TiO<sub>2</sub> Synthesis by Chemical Reduction Methods for Photocatalysis Applications. *Front. Chem.* 8 (2020) 5489.
87. Fiorati, A.; Bellingeri, A.; Punta, C.; Corsi, I.; Venditti, I. Silver Nanoparticles for Water Pollution Monitoring and Treatments: Ecosafety Challenge and Cellulose-Based Hybrids Solution. *Polymers*, 12 (2020) 1635.
88. Fratoddi, I.; Cartoni, A.; Venditti, I.; Catone, D.; O’Keeffe, P.; Paladini, A.; Toschi, F.; Turchini, S.; Sciubba, F.; Testa, G.; et al. Gold nanoparticles functionalized by rhodamine B isothiocyanate: A new tool to control plasmonic effects. *J. Colloid Interface Sci.*, 513 (2018) 10–19.
89. Cazan, C., Enesca, A., Isac, L., Andronic, L., Cosnita, M., Accelerated aging of Polymeric composites based on waste with TiO<sub>2</sub> fillers, *ACS Applied Polymer Materials*, 5(6) (2023) 3958–3970. doi.org/10.1021/acsapm.3c00129
90. Starkova, O.; Gagani, A. I.; Karl, C. W.; Rocha, I. B. C. M.; Burlakovs, J.; Krauklis, A. E. Modelling of Environmental Aging of Polymers and Polymer Composites\_Durability Prediction Methods. *Polymers*, 14 (2022) 907.
91. Chang, B. P.; Mohanty, A. K.; Misra, M. Studies on Durability of Sustainable Biobased Composites: A Review. *RSC Adv.*, 10 (2020) 17955–17999.
92. Kumar, K.; Ghosh, P. K.; Kumar, A. Improving Mechanical and Thermal Properties of TiO<sub>2</sub>-Epoxy Nanocomposite. *Compos. B Eng.*, 97 (2016) 353–360.
93. Datta, J.; Kosiorek, P.; Włoch, M. Effect of High Loading of Titanium Dioxide Particles on the Morphology, Mechanical and Thermo-Mechanical Properties of the Natural Rubber-Based Composites. *Iran. Polym. J.*, 25 (2016) 1021–1035.

94. Nayak, R. K.; Mahato, K. K.; Ray, B. C. Water Absorption Behavior, Mechanical and Thermal Properties of Nano TiO<sub>2</sub> Enhanced Glass Fiber Reinforced Polymer Composites. *Compos. Appl. Sci. Manuf.*, 90 (2016) 736–747.
95. Cazan, C., Cosnita, M., Isac, L., The influence of temperature on the performance of rubber-PET-HDPE waste-based composites with different inorganic fillers, 208 (2019) 1030-1040. doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.045
96. La Mantia, F.P.; Morreale, M.; Ishak, Z.A.; Processing and mechanical properties of organic filler-polypropylene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 96 (2005) 1906e1913. doi.org/10.1002/app.21623.
97. Mengeloglu, F.; Karakus, K.; Thermal degradation, mechanical properties and morphology of wheat straw flour filled recycled thermoplastic composites. *Sensors* 8 (2008) 500e519. doi.org/10.3390/s8010500.
98. Liu, X.; Wang, T.; Chow, L.C.; Yang, M.; Mitchell, J.M.; Effects of inorganic fillers on the thermal and mechanical properties of poly(lactic acid). *Int. J. Polym. Sci.*, (2014) doi.org/10.1155/2014/827028.
99. Liua, X.; Hana, Y.; Gaoa, G.; Lia, Z.; Liua, F.; Effect of silane coupling agent on the mechanical, thermal properties and morphology of Tremolite/Pa1010 composites. *Chin. J. Polym. Sci.* 26 (2008) 255e262. doi.org/10.1142/S025676790800290X.
100. Bose, S., Raghu, H., Mahanwar, P.A.; Mica reinforced nylon-6: effect of coupling agents on mechanical, thermal, and dielectric properties. *Authors* 100 (2006) 4074e4081. doi.org/10.1002/app.23253.
101. Cazan, C.; Cosnita, M.; Visa, M.; Duta, A.; 2014 Novel rubber-plastics composites fully based on recycled materials. Sustainable energy in built environment e steps towards nZEB. In: Part of the Series Springer Proceedings in Energy, pp. 503-519.
102. Gwon, S.; Jeong, G.; EunOh, J.; Shin, M.; Sustainable sulfur composites with enhanced strength and lightweightness using waste rubber and fly ash. *Construct. Build. Mater.* 135(2017) 650-664
103. Yu, M.; Hu, Z.; Reiter, G.; Hu, W.; Competition of crystal nucleation to fabricate the oriented semi-crystalline polymers. *Polymer* 54 (2013) 3402-3407. doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.047.
104. Shao, F.L.; Ji, J.Y.; Ma, J.Z.; Xue, C.H.; Ma, Z.L.; Zhang, J.; 2016. The synergy of double crosslinking agents on the properties of styrene butadiene rubber. *Sci. Rep.* doi.org/10.1038/srep36931
105. Wellen, R.M.R.; Canedo, E.L.; Complex cold crystallisation peaks in PET/PS blends. *Polym. Test.* 41 (2015) 26-32. doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.09.020.
106. Cosnita, C.; Caza, C.; Duta, A.; The influence of inorganic additive on the water stability and mechanical properties of recycled rubber, polyethylene terephthalate,



- high density polyethylene and wood composites, *Journal of Cleaner Production* 165 (2017) 630–636. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.07.103
107. Ichazo, M.N.; Albano, C.; Gonzalez, J.; Perera, R.; Candal, M.V.; Polypropylene wood flour composites treatments and properties. *Compos Struct.* 54 (2001) 207–214.
108. Mamunya, Y.; Zanoaga, M.; Myshak, V.; Tanasa, F.; Lebedev, E.; Grigoras, C.; Structure and properties of polymerewood composites based on an aliphatic copolyamide and secondary polyethylenes. *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2015) 1700–1710.
109. Yao, F.; Wu, Q.; Lei, Y.; Guo, W.; Xu, Y.; Thermal decomposition kinetics of natural fibres: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polym. Degrad. Stabil.* 93 (2007) 90–98.
110. Bouafif, H.; Koubaa, A.; Perre, P.; Cloutier, A.; Riedl, B.; Wood particle/highdensity polyethylene composites: thermal sensitivity and nucleating ability of wood particles. *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 593–600.
111. Gao, W.; Ma, X.; Liu, Y.; Wang, Z.; Zhu, Y.; Effect of calcium carbonate on PET physical properties and thermal stability. *Powder Technol.* 244 (2013) 45–51.
112. AL-Oqla, F.M., Sapuan, S.M., Ishak, M.R., Nuraini, A.A.; Selecting natural fibers for bio-based materials with conflicting criteria. *Am. J. Appl. Sci.* 12 (2015) 64–71.
113. Cosnita, M.; Cazan, C.; Duta, A. The influence of inorganic additive on the water stability and mechanical properties of recycled rubber. polyethylene terephthalate. high density polyethylene and wood composites. *J. Clean. Prod.*, 165 (2017) 630–636
114. Cosnita, M.; Cazan, C.; Duta, A.; Interfaces and mechanical properties of recycled rubber-polyethylene terephthalate-wood composites. *J. Compos. Mater.* 48 (6) (2014) 683–694. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998313476561>.
115. Naiafi, S.K.; Use of recycled plastics in wood plastics - a review. *Waste Manage.* 33 (2013) 1898–1905.
116. Cosnita, M.; Cazan, C.; Duta, A.; 2016. Effect of waste polyethylene terephthalate content on the durability and mechanical properties of composites with tire rubber matrix. *J. Compos. Mater.*, 51(3) (2016) doi.org/10.1177/0021998316645850
117. Cosnita, M.; Balas, M.; Cazan, C.; The influence of fly ash on the mechanical properties of water immersed all waste composites. *Polym* 14 (2022) 1957, doi.org/10.3390/polym14101957.
118. Panowicz, R.; Konarzewski, M.; Durejko, T.; Szala, M.; Łazińska, M.; Czerwińska, P.P.; Properties of polyethylene terephthalate (PET) after thermo-oxidative aging. *Materials* 14 (14) (2021) 3833. doi.org/10.3390/ma14143833.
119. Ainali, N.M.; Bikiaris, DN.; Lambropoulou, DA.; Aging effects on low- and high-density polyethylene, polypropylene and polystyrene under UV irradiation: An insight

- into decomposition mechanism by Py-GC/MS for microplastic analysis. *J. Anal. Appl. Pyrol.* (ISSN:0165-2370) 158 (2021) 105207. doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105207.
120. Grigoriadou, I., et al., Comparative study of the photochemical stability of HDPE/Ag composites. *Polym. Degrad. Stab.* 153 (2018) 23–36.
121. Aljoumaa, K.; Abboudi, M.; Physical ageing of polyethylene terephthalate under natural sunlight: correlation study between crystallinity and mechanical properties. *Appl. Phys. A* 122 (2016) 6. doi.org/10.1007/s00339-015-9518-0.
122. Croitoru, C.; Varodi, A.M.; Timar, M.C.; et al., Wood-plastic composites based on HDPE and ionic liquid additives. *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 4132–4143. doi.org/10.1007/s10853-017-1826-7.
123. Lin, K.; Dongya, R.; Shengxiong, Z.; Zhaoyi, H.; Changfa, A.; Chuanqi, Y.; Evaluating the evolution of fiber-reinforced emulsified asphalt cold-recycled mixture damage using digital image correlation. *Int. J. Pavement Eng.* 24 (1) (2023) doi.org/10.1080/10298436.2023.2176495.
124. Zhang, M.Q.; Rong, M.Z.; Zhang, H.B.; Rich, K.F.; Mechanical properties of low nanosilica filled high density polyethylene composites. *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 490–500.
125. Roni, R.; Nur, H.H.; Heryanto, E.S.; Dahlang, T.; Improvement X-ray radiation shield characteristics of composite cement/Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)/Barium carbonate (BaCO<sub>3</sub>): Stability crystal structure and chemical bonding. *Radiat. Phys. Chem.* (ISSN: 0969-806X) 204 (2023) 110634. doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110634.
126. Zheng, W.; Liu, L.; Zhao, J. He; Wang, A.; Chan, T.W.; Wu, S.; Effects of lanthanum complex on the thermo-oxidative aging of natural rubber. *Polym. Degrad. Stab.* 120 (2015) 377–383. Doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.024
127. Li, Yan, et al., Changes in tensile and tearing fracture properties of carbon-black filled rubber vulcanizates by thermal aging. *Polym. Adv. Technol.* 26 (11) (2015) 1331–1335
128. Akbarnezhad, A.; Xiao, J.; Estimation and minimisation of embodied carbon of buildings: a review. *Buildings*, 7 (1), 5 (2017) 10.3390/buildings7010005
129. Valente, M.; Sambucci, M.; Sibai, A.; Iannone, A.; Novel cement-based sandwich composites engineered with ground waste tire rubber: design, production, and preliminary results, *Materials Today Sustainability*, 20 (2012) 100247, 2589-2347, doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100247
130. Akbarnezhad, A.; Xiao, J.; Estimation and minimisation of embodied carbon of buildings: a review. *Buildings*, 7 (1) (2017) 5, 10.3390/buildings7010005

131. Miller, D.; Doh, J.H.; Mulvey, M.; Concrete slab comparison and embodied energy optimisation for alternate design and construction techniques. *Construct. Build. Mater.*, 80 (2015) 329-338, doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.01.071
132. Grădinaru, C.M.; Şerbănoiu, A.A.; Babor, D.T.; Sârbu, G.C.; Petrescu, V.; Grădinaru, A.C.; When agricultural waste transforms into an environmentally friendly material: the case of green concrete as an alternative to natural resources depletion. *J. Agric. Environ. Ethics*, 32 (1) (2019) 77-93, doi:10.1007/s10806-019-09768-1
133. European Commission. Available online: [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_en](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en).
134. Sambucci, M.; Valente, M.; Ground waste tire rubber as a total replacement of natural aggregates in concrete mixes: application for lightweight paving blocks. *Materials*, 14 (24) (2021) 7493, 10.3390/ma14247493
135. Bala, A.; Gupta, S.; Thermal resistivity, sound absorption and vibration damping of concrete composite doped with waste tire Rubber: a review. *Construct. Build. Mater.*, 299 (2021) 123939, doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.123939
136. Qaidi, S.M.; Dinkha, Y. Z.; Haido, J.H.; Ali, M.H.; Tayeh, B.A.; Engineering properties of sustainable green concrete incorporating eco-friendly aggregate of crumb rubber: a review. *J. Clean. Prod.* 324 (2021) 129251, doi:10.1016/j.jclepro.2021.129251
137. Li, X.; Ling, T.C.; Mo, K.H.; Functions and impacts of plastic/rubber wastes as eco-friendly aggregate in concrete—A review. *Construct. Build. Mater.*, 240 (2020) 117869, doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117869
138. Sambucci, M.; Sibai, A.; Fattore, L.; Martufi, R.; Lucibello, S.; Valente. M.; Finite element multi-physics analysis and experimental testing for hollow brick solutions with lightweight and eco-sustainable cement mix. *Journal of Composites Science*, 6 (4) (2022) 107, doi:10.3390/jcs6040107
139. Venkatarama Reddy, B.V.; Jagadish, K.S.; Embodied energy of common and alternative building materials and technologies. *Energy Build.*, 35 (2) (2003) 129-137, doi:10.1016/S0378-7788(01)00141-4
140. Hansen, T.C. 2014. *Recycling of demolished concrete and masonry*, CRC Press.
141. Gregory, R. J.; Hughes, T. G.; Kwan, A. S. K.; Brick recycling and reuse. *Proceedings of the ICE - Engineering Sustainability*, 157 (2004) 155-161
142. Kirgiz, M.; Fresh and hardened properties of green binder concrete containing marble powder and brick powder, *Eur. J. Environ. Civ. En.* 20 (2016) 64-101.
143. Kartini, K.; Rohaidah, M.N.; Zuranini, Z.A.; Performance of ground clay bricks as partial cement replacement in grade 30 concrete, *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 68 (2012) 362-365.

144. Xiao, J.; Ma, Z.; Sui, T.; Akbarnezhad, A.; Duan, Z.H.; Mechanical properties of concrete mixed with recycled powder produced from construction and demolition waste, *J. Clean. Prod.* 188 (2018) 720–731.
145. Robayo-Salazar, R.; Rivera, J.; Gutierrez, R.; Alkali-activated building materials made with demolition wastes recycled construction and demolition wastes, *Constr. Build. Mater.* 149 (2017) 130–138
146. Arulrajah, A.; Piratheepan, J.; Disfani, M. M.; Reclaimed asphalt pavement and recycled concrete aggregate blends in pavement subbases: Laboratory and field evaluation. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 26(2) (2014) 349–357.
147. Kumar, B.M.V.; Ananthan, H.; Balaji, K.V.A.; Experimental studies on cement stabilized masonry blocks prepared from brick powder, fine recycled concrete aggregate and pozzolanic materials, *J. Struct. Eng.* 10 (2017) 80–88.
148. Kwon, J E.; Ahn, J.; Cho, B.; Park, D.; A study on development of recycled cement made from waste cementitious powder, *Constr. Build. Mater.* 83 (2015) 174– 180.
149. Letelier, V.; Tarela, E.; Munoz, P.; Moriconi, G.; Combined effects of recycled hydrated cement and recycled aggregates on the mechanical properties of concrete, *Constr. Build. Mater.* 132 (2017) 365–375.
150. Perera, S.; Arulrajah, A.; Wong, Y. C.; Horpibulsuk, S.; Maghool, F.; Utilizing recycled PET blends with demolition wastes as construction materials, *Construction and Building Materials*, 221 (2019) 200-209
151. Abouhadid, M.; Mansour, A.; Shafik, R.; EL-Rawy, O.; Thermal Performance of Plastic Bottles Walls Reused in Building Construction for Waste, *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, 9 (2019) 5311-5315. <https://doi.org/10.35940/ijitee.A4215.119119>
152. Abdel Tawab, O.; Amin, M.; Ibrahim, M.; Abdelwahab M.; Abelrahman, E.; Recycling Waste Plastic Bags as a Replacement for Cement in Production of Building Bricks and Concrete Blocks, *Journal of Waste Resources and Recycling*, 1(2) (2020) 202
153. Almeshal, B.; Tayeha A.; Alyousef, R.; Eco-friendly concrete containing recycled plastic as partial replacement for sand, *Journal of Materials Research & Technology*, 9(3) (2020) 4631-4643.
154. Beddu, S.; Basri, A.; Muda Z.; Farahlina, F.; Comparison of Thermomechanical Properties of Cement Mortar with Kenaf and Polypropylene Fibers, *Materials Science and Engineering*, (2020) 2020080105. [doi.org/10.20944/preprints202008.0105.v1](https://doi.org/10.20944/preprints202008.0105.v1)
155. New multifunctional hybrid composite materials based on waste designed to increase the thermal efficiency and sustainability of buildings” – MATHYB WASTE, PN-III-P2-2\_1-PED-2021-2071 National project UEFISCDI- project lider -Cristina Cazan

156. Khalaf, F.M.; Devenny, A.S.; Properties of new and recycled clay brick aggregates for use in concrete, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 17 (2005) 456-464. doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2005)17:4(456)
157. Yaghoubi, E.; Arulrajah, A.; Wong, Y.C.; Horpibulsuk, S.; Stiffness Properties of Recycled Concrete Aggregate with Polyethylene Plastic Granules in Unbound Pavement Applications. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 29 (4) (2017) 0899-1561. doi.org/10.1061/%28ASCE%29MT.1943-5533.0001821
158. Choudhary, A.; Jha, J.; Gill, K.; Shukla, S. K.; Utilization of fly ash and waste recycled product reinforced with plastic wastes as construction materials in flexible pavement, *Proceedings of Geo-Congress*, (2014) 3890-3902, doi:10.1061/9780784413272.377
159. Jha, J.; Choudhary, A.; Gill, K.; Shukla, S. K.; Behavior of plastic waste fiber reinforced industrial wastes in pavement applications, *International Journal of Geotechnical Engineering*, 8(3) (2014) 277-286, doi.org/10.1179/1939787914Y.0000000044
160. Perera, S.; Arulrajah, A.; Wong, Y. C.; Horpibulsuk, S.; Maghool, F.; Utilizing recycled PET blends with demolition wastes as construction materials, *Construction and Building Materials*, 221 (2019) 200-209
161. Abouhadid, M.; Mansour, A.; Shafik, R.; EL-Rawy, O.; Thermal Performance of Plastic Bottles Walls Reused in Building Construction for Waste, *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, 9 (2019) 5311-5315. doi.org/10.35940/ijitee.A4215.119119