



“Petru Poni” Institute  
of Macromolecular Chemistry



ACADEMIA ROMÂNĂ  
SCOSAAR

## **TEZĂ DE ABILITARE**

**Degradarea termică a polimerilor.**

**De la aspecte fundamentale la tratarea / valorificarea  
deșeurilor polimere**

**Autor: Dr. Mihai Brebu**

**Domeniu fundamental: CHIMIE**

**Domeniu de abilitare: CHIMIE**

Această teză a fost elaborată pentru obținerea certificatului de abilitare pentru  
supervizarea tezelor de doctorat în domeniul **CHIMIE**

– 2020 –

Iași, Romania

## REZUMAT

Teza de abilitare intitulată "Degradarea termică a polimerilor. De la aspecte fundamentale la tratarea / valorificarea deșeurilor polimere" prezintă rezultatele cercetărilor efectuate de autor în domeniul tezei după primirea titlului de doctor (după 2002). Teza este structurată în trei secțiuni principale, după cum urmează:

### **I. Prezentare generală a carierei profesionale și științifice**

Această secțiune începe cu prezentarea carierei profesionale, incluzând pozițiile în cadrul Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași, unde mi-am început activitatea în 1995, precum și stagiile de cercetare efectuate la diferite universități din străinătate. Teza de doctorat și pozițiile post-doctorale sunt de asemenea amintite.

Activitatea științifică este descrisă pe scurt, subliniind faptul că cea mai mare parte a carierei am dedicat-o studiilor în domeniul stabilității și degradării termice a polimerilor, acordând un interes deosebit valorificării termice a deșeurilor și reziduurilor de polimeri naturali sau sintetici. Sunt introduse direcțiile principale de cercetare în domeniul tezei, incluzând principalele rezultate publicate. Sunt prezentate schematic cunoștințele acumulate și diseminate comunității academice prin publicații și comunicări științifice.

Sunt enumerați apoi indicatorii scientometrici, incluzând **6** capitole în cărți, **62** lucrări științifice publicate în jurnale internaționale cotate ISI (**199.85** factor de impact cumulat, **2316** citări), din care **19** lucrări ca prim autor (autor prim și / sau de corespondență) cu factor de impact cumulat de **86.89**, **5** conferințe, **30** comunicări științifice, **42** postere, **5** recenzii de cărți, **1** brevet, peste **20** contracte de cercetare, h-index **27**. De asemenea este descrisă activitatea editorială.

### **II. Activitatea științifică după primirea titlului de doctor**

Activitatea de cercetare științifică desfășurată după primirea titlului de doctor (după anul 2002), în domeniul tezei de abilitare, a fost centrată pe trei direcții principale: *i*) aspecte fundamentale ale degradării termice a polimerilor sintetici model; *ii*) heteroatomi în uleiurile de piroliză a polimerilor model sau din deșeuri și metode de reducerii a cantității acestora; *iii*) valorificarea termică a biomasei și componentilor acesteia. Un interes deosebit a fost îndreptat spre elucidarea mecanismelor de degradare termică și identificarea interacțiunilor ce apar între componenți în amestecuri.

#### ***i*) Perspective asupra aspectelor fundamentale a degradării termice și catalitice a polimerilor – studii în rector în flux continuu**

Degradarea termică este studiată de obicei la scară de laborator în reactoare discontinue, ce oferă avantajul versatilității și al ușurinței în operare. Totuși, la scară industrială este de preferat ca degradarea termică a materialelor plastice să se efectueze în procese desfășurate în mod continuu, ce permit procesarea eficientă a unor cantități mari de materiale și obținerea unor calități uniforme și reproductibile a produselor. Procesele continue decurg în stare staționară, la parametri constanți, anume temperatură și presiune constante, cantitate constantă a conținutului de material în reactor, concentrație constantă a speciilor chimie în interiorul reactorului și în producții volatili. Din aceste motive reactoarele în flux continuu sunt mult mai potrivite studiului degradării polimerilor comparativ cu reactoarele discontinue, în care procesele decurg departe de starea de echilibru.

Studiile asupra mecanismelor macroscopice de degradare termică a polietilenei (PE), polipropilenei (PP) și polistirenului (PS) în reactoare în flux continuu au fost inițiate de Dr. K. Murata și Dr. Yusaku Sakata din Japonia. Alăturându-mă grupului lor de cercetare am fost implicat în determinarea efectului catalizatorilor și al policlorurii de vinil (PVC) asupra degradării termice a poliolefinelor menționate.

Secțiunea aceasta a tezei prezintă rezultatele obținute în reactor în flux continuu la degradarea termică și catalitică a polimerilor sintetici model PE, PP, PS, cu interes deosebit în studierea masei moleculare a produșilor de degradare, determinarea vitezei de reacție masice și elucidarea mecanismului macroscopic de degradare a PE, PP, PS. A fost studiat, de asemenea, efectul policlorurii de vinil (PVC) asupra degradării termice și catalitice a PE, PP, PS.

Reactorul în flux continuu oferă informații valoroase asupra degradării termice și catalitice a PE, PP, PS, ce nu pot fi obținute cu reactoarele obișnuite, discontinue sau semi-discontinue. Cineticile de proces determinare și compoziția produșilor de degradare susțin mecanismul macroscopic de degradare prin scindări ale capetelor de lanț la interfața lichid - gaz cu formarea de compuși cu masă moleculară mare ce sunt antrenati în afara reactorului de curentul produșilor volatili.

## **ii) Eliminarea compușilor conținând heteroatomi di uleiurile de piroliză a polimerilor WEEE**

Polistirenul și polistirenul cu rezistență mare la impact (HIPS) sunt componenți majori ai deșeurilor din echipament electrice și electronice (WEEE), fiind urmate cantitativ de acrilonitril-butadien-stiren (ABS). ABS-ul conține azot (N) în unitățile acrilonitril care, prin interacțiuni la temperaturi ridicate cu unitățile stiren și butadienă, generează în produsele lichide de piroliză compuși ce conțin azot. PVC este de asemenea prezent în WEEE, provenind de la aparatură electrocasnică mică și medie, dar și de la izolațiile cablurilor electrice. Acesta duce la formarea de acid clorhidric (HCl) corosiv și a compușilor organici clorurați. Ignifuganții bromurați (Br-FR) precum bifenilii polibromurați (PBBs), difenili eterii polibromurați (PBDEs), tetrabromobisfenolul A sau rășinile epoxi polibromurate (BERs) erau ignifuganții tradiționali folosiți pe scară largă în anii 1990 pentru prevenirea combustiei materialelor polimerice în cazul focurilor accidentale. Trioxidul de antimoniu ( $Sb_2O_3$ ) a fost larg utilizat ca agent sinergic pentru îmbunătățirea eficienței ignifuganților polibromurați. Avantajul sistemelor Br-FR /  $Sb_2O_3$  constă în eficiență ignifugantă mare la cantități reduse de aditivi. Piața acestora s-a restrâns semnificativ în ultimii ani datorită îngrijorării mari privind efectului puternic poluant al acestora și a produselor lor de degradare termică. Bromul (Br), clorul (Cl) și azotul (N) din polimeri sau ignifuganți în WEEE duc la formarea de gaze acide și / sau toxice precum acidul clorhidric (HCl), acidul bromhidric (HBr), acidul cianhidric (HCN) sau amoniac ( $NH_3$ ) în produsele gazoase de piroliză, dar pot rămâne și sub forma organică în produsele lichide (uleiurile) de piroliză. Cantitatea acestor compuși trebuie diminuată cât mai mult posibil pentru a putea utiliza uleiurile de piroliză a WEEE ca sursă de chimicale și / sau combustibili.

Această secțiune prezintă rezultatele obișnuite la piroliza ABS conținând ignifuganți bromurați (ABS-Br), efectul pVC asupra degradării termice a ABS, ABS-Br și a amestecurilor polimerice conținând ABS-Br, precum și eliminarea catalitică a compușilor cu heteroatomi din uleiurile de piroliză a amestecurilor polimerice conținând ABS-Br. Este de asemenea prezentată debromurarea HIPS-Br prin piroliză reactivă cu amoniac ( $NH_3$ ) sau prin tratament hidrotermal alcalin. Studiile au fost continuate pe deșeuri polimerice, prin piroliza fracțiunilor de materiale plastice și termosete din calculatoarele uzate, sau prin co-piroliza DVD-urilor și a CD-urilor cu ulei vegetal de gătit.

A fost observat faptul că la temperaturi ridicate apar interacțiuni între unitățile structurale ale polimerilor (ex. acrilonitril și stiren în ABS), între polimeri ce se degradează în domenii similare de temperatură, între polimeri și ignifuganți. Aceste interacțiuni duc la formarea de compuși cu heteroatomi (N, Br, Cl, O), a căror prezență în uleiurile de piroliză nu este benefică. Upgradarea catalitică este o procedură ce permite diminuarea conținutului de compuși cu heteroatomi în uleiurile de piroliză. Piroliza reactivă (ex. în curent de amoniac) a îndepărtat cu succes majoritatea bromului din uleiurile de piroliză a HIPS-Br. Tratamentul hidrotermal alcalin (KOH) a permis debromurarea avansată a HIPS-Br și recuperarea materialului plastic fără degradare avansată.

### **iii) Tratamentul termic și valorificarea biomasei și a fracțiilor din aceasta**

Materialele lignocelulozice precum deșeurile agricole și forestiere sau din culturile de plante energetice reprezintă forma cea mai abundentă și mai ieftină a biomasei, ce furnizează ~ 14 % din nevoile de energie mondiale. Aceste materiale sunt regenerabile, și ecologice și pot fi convertite în biocombustibili ca alternativă eficientă la combustibilii fosili. Încă de la criza petrolieră din anii 1970 au fost depuse eforturi considerabile pentru convertirea materialelor lemnoase în chimicale și combustibili lichizi. Evaluarea comportamentului termic, identificarea interacțiunilor între componente și determinarea compoziției produselor de degradare au un rol foarte important în aceste cercetări.

Această secțiune prezintă rezultatele obținute la degradarea termică a unor materiale de biomasă, co-piroliza conurilor de pin cu polimeri sintetici, piroliza ambalajelor Tetra Pak, degradarea termică a deșeurilor de cheratină. Un interes deosebit a fost acordat ligninei, ce este materialul polimer cel mai abundent în natură și reprezintă o sursă importantă de materie primă organică. Sunt descrise rezultatele obținute la degradarea termică a unor lignine obținute din surse diferite și prin metode diferite, co-piroliza ligninei industriale LignoBoost® cu polimeri sintetici și upgradarea catalitică a uleiurilor de co-piroliză a ligninelor cu policarbonat.

A fost arătat că degradarea termică a biomasei este un proces complex, datorită comportării specifice a constituenților principali (hemiceluloze, celuloză, lignină). Analiza TG-FTIR/MS poate evidenția formarea (domeniile de temperatură, viteza de formare și cantitatea) compușilor volatili individuali, oferind informații prețioase utile elucidării mecanismelor de degradare. Piroliza poate converti biomasa și componentii acesteia în produși utili, procesul fiind influențat de interacțiunile ce pot apare cu polimeri sintetici în amestecuri complexe. Alegerea optimă a materialelor polimerice și a parametrilor experimentali crește cantitatea și calitatea produselor de piroliză. Catalizatorii pot upgrada produsele de piroliză prin de-oxigenare și hidrogenare.

### **III. Direcții viitoare; provocări și posibilități**

Planurile de cercetări viitoare pornesc de la baza solidă oferită de cele trei direcții principale dezvoltate anterior, cu viziune largită adaptată realităților prezente și predicțiilor de perspectivă.

*Degradarea în mediu ambiant* este un domeniu nou de interes, apărut ca urmare a tendințelor recente de înlocuire a materialelor din resurse fosile, epuizabile, cu materiale noi, din resurse regenerabile (ex. biomasa), cu amprentă de carbon mică. În acest context intenționez să introduc în domeniile de interes cercetări privind degradarea în mediu, în special biodegradarea amestecurilor și compozitelor conținând compuși de origine naturală. Un interes deosebit va fi direcționat spre evidențierea diferențiată a biodegradabilității și biocompostabilității materialelor polimerice. Provocarea este dată de materialele bioactive, precum ambalajele alimentare bioactive, concepute pentru a inhiba degradarea microbială a alimentelor pentru păstrarea calității și extinderea termenului de garanție, dar care, ca urmare, sunt mai puțin susceptibile atacului microbial esențial pentru biodegradarea materialului în sine când devine deșeu.

**Degradarea termică a polimerilor.**  
**De la aspecte fundamentale la tratarea / valorificarea deșeurilor polimere**

**CUPRINS**

I. Prezentare generală a carierei profesionale și științifice	1
I.1. Cariera profesională	1
I.2. Activitatea de cercetare științifică	2
I.3. Indicatori scientometrici	4
II. Activitatea științifică după primirea titlului de doctor	5
II.1. Perspective asupra aspectelor fundamentale a degradării termice și catalitice a polimerilor – studii în rector în flux continuu	5
Scop. Introducere	5
Materiale și parte experimentală	6
Masa moleculară a produșilor de degradare a PE, PP și PS	7
Viteza de degradare masică și mecanismul microscopic de degradare a PE, PP și PS	9
Efectul PVC asupra degradării termice și catalitice a PE, PP și PS	12
Concluzii	13
II.2. Eliminarea compușilor conținând heteroatomi din uleiurile de piroliză a polimerilor WEEE	14
Scop. Introducere	15
Parte experimentală și metode de lucru	16
Piroliza ABS conținând ignifuganți bromurați (ABS-Br)	16
Efectul PVC asupra degradării termice a ABS și ABS-Br	18
Efectul PVC și PET asupra degradării termice a amestecurilor polimerice cu ABS-Br	19
Eliminarea catalitică a compușilor cu heteroatomi din uleiurile de piroliză a amestecurilor de polimeri cu ABS-Br	21
Debromurarea cu amoniac a HIPS-Br	25
Tratamentul hidrotermal alcalin al HIPS-Br	29
Piroliza fracțiunilor de materiale plastice și termosete din calculatoarele uzate	33
Upgradarea uleiurilor de piroliză din circuite imprimare	36
Co-procesarea termică a DVD-urilor și CD-urilor cu uleiuri vegetale alimentare	37
Concluzii	39
II.3. Tratamentul termic și valorificarea biomasei și a fracțiilor din aceasta	40
Scop. Introducere	40
Degradarea termică a unor biomase diferite	41
Co-piroliza conurilor de pin cu polimeri sintetici	43
Piroliza ambalajelor Tetra Pak	44
Degradarea termică a deșeurilor de cheratină	46
Degradarea termică a unor lignine diferite	51
Co-piroliza ligninei LignoBoost® cu polimeri sintetici	58
Upgradarea catalitică a uleiurilor de co-piroliză a ligninelor cu policarbonat	62
Concluzii	66
III. Direcții viitoare; provocări și posibilități	67
Referințe bibliografice	71