

SUBȚIRELU AURELIA

**DEGRADAREA POLIETILENEI ÎN
DIFERITE CONDIȚII DE
RECICLARE**

Roșiori de Vede

2022

CUPRINS

1. CAPITOLUL I - Introducere
2. CAPITOLUL II - Structura și proprietățile polietilenei
 - 2.1. Gradul de ramificare
 - 2.2. Nesaturarea
 - 2.3. Gradul de cristalinitate
3. CAPITOLUL III - Degradarea polietilenei în diferite condiții de solicitare
 - 3.1. Degradarea la reprocesare
 - 3.1.1. Materiale
 - 3.1.2. Rezultate și discuții
 - 3.1.3. Caracterizarea probelor
 - 3.2. Degradarea la reciclarea chimică
 - 3.2.1. Materiale
 - 3.2.2. Rezultate și discuții
 - 3.2.3. Caracterizarea probelor
4. BIBLIOGRAFIE

1. INTRODUCERE

Creșterea populației în toată lumea pe parcursul ultimelor decenii, împreună cu nevoia oamenilor de a adopta condiții mai bune de trai a dus la o creștere dramatică a consumului de polimeri (în principal, materiale plastice). Estimarea anuală a consumului de produse din material plastic este de 48,8 milioane de tone pentru anul 2003 și corespunde la 98 kg pe cap de locuitor. Aceeași cantitate cu un deceniu înainte, adică în 1993 a fost de aproximativ 64 kg/cap de locuitor [1,2]. Peste 78% din acest total corespunde termoplasticeilor (în principal, poliolefine, polietilenă de joasă densitate, LDPE - 17%, polietilenă de înaltă densitate, HDPE - 11%, polipropilenă, PP - 16%), iar restul termoset (în special rășini epoxidice și poliuretan). Consumul de materiale plastice în Grecia, în 2002 a fost de 515,000 tone, cu o tendință de creștere 2001 - 2002 egală cu 10,9% [1,2].

Creșterea populației de la 6,26 miliarde locuitori în 2000 până la 7,47 miliarde locuitori în 2015, generează creșterea cererii de produse alimentare, și corespunzător mutații în privința ambalării, și care privește rolul, funcțiile și prețul ambalajelor. Scopul este atins prin acțiunile întreprinderilor de a realiza și menține calitatea dorită de client, care favorizează și încrederea consumatorilor în calitatea produselor fabricate.

În România întreprinderile se preocupă de un amplu proces de adaptare și restructurare a comerțului la cerințele economiei de piață, ce intră în practica țărilor dezvoltate, realizându-se reducerea decalajului tehnologic în producția și circulația mărfurilor, și eficientizarea activităților comerciale.

În afară de rolul esențial al ambalajelor de a proteja mărfurile, și de a ușura manipularea, depozitarea și transportul mărfurilor, ambalajul își amplifică funcțiile de promovare și de protecție a mediului înconjurător. Creșterea rolului de instrument de marketing al ambalajului este impus nu numai de creșterea și modernizarea producției de mărfuri și de ambalaje, ci și de perfecționarea modului de distribuție.

Având în vedere că durata de viață a deșeurilor din plastic este mare, reciclarea din polimeri, este un flux de deșeuri majoritare (aproximativ 21.2 milioane de tone pentru 2003) care ajunge în fiecare an la beneficiarii finali și crearea unor grave probleme asupra mediului. În ciuda progreselor semnificative în ultimii ani, 61% din deșeurile de plastic generate în Europa sunt încă eliminate la groapa de gunoi. Restul 39% sunt recuperate, în principal cu trei metode. Un procent mai mare a fost eliminat pentru recuperarea energiei (4750000 de tone, procentaj 22%), în timp ce 15% au fost reciclate mecanic (3,13 milioane tone), doar 2% reciclate chimic (0,35 milioane de tone) [1]. Din totalul de 370,000 de tone de deșeuri din plastic în Grecia în 2002, recuperate și reciclate a fost de aproximativ 2,2% [2].

Eliminarea deșeurilor la depozitul de deșeuri este de nedorit din cauza presiunilor legislației (deșeurile de la groapa de gunoi trebuie să fie reduse cu 35% în perioada 1995 - 2020), creșterea costurilor și biodegradabilitatea. Au fost propuse diferite abordări pentru reciclarea deșeurilor de polimeri [3,4]: *reciclare primară* se referă la "instalație" reciclarea controlată a materialului; *reciclare mecanică*, în cazul în care este separată de polimer, asociatul contaminant este reprocessat prin extrudare; *reciclare chimică* lider în depolimerizarea totală la monomeri, sau degradarea parțială a altor materiale secundare valoroase.

Recuperarea energiei ca o modalitate eficientă de a reduce volumul de materii organice se realizează prin incinerare. Printre tehnicile de reciclare, se întâlnește incinerarea și reciclarea mecanică ce poate fi efectuată numai pe un singur polimer. Cu toate acestea, metoda cea mai atractivă, în conformitate, cu principiile de dezvoltare durabilă este reciclarea chimică. În conformitate cu această metodă, deșeurile de polimerii pot fi convertite în monomeri originali sau alte produse chimice. Produsele sunt utile ca intermediari de sinteză pentru o varietate de procese industriale sau în calitate de combustibil de transport.

În Europa de Vest numai aproximativ 21,37 milioane de tone de acești trei polimeri sunt consumate în fiecare an (date din 2003), reprezentând 56% din totalul de termoplastice [1]. Polimerii (cum ar fi polietilena), în contrast cu polimerii de condensare (de exemplu, polietilen tereftalat(PET)) nu pot fi reciclați cu ușurință prin metode simple chimice [5].

În schimb, tehnicile termochimice de reciclare precum piroliza au fost propuse ca procese care produc o serie de produse petrochimice rafinate și în special o fracțiune de lichid similară cu cea de benzină comercială [3]. Cracarea termică din polietilenă și polipropilenă se realizează de obicei, fie la temperaturi ridicate ($> 700^{\circ}\text{C}$), pentru a produce un amestec olefine ($\text{C}_1\text{-C}_4$) și compuși aromatici (în special benzen, toluen și xilen), sau la temperaturi joase ($400 - 500^{\circ}\text{C}$) (termoliza), în cazul în care sunt primite trei fracțiuni: un gaz de mare putere calorică, ulei de hidrocarburi condensabil și ceară [6,7]. În primul caz, obiectivul este de a maximiza fracțiunea de gaze și de a primi olefine, care ar putea fi utilizate ca monomeri după separarea de reproducere a poliolefinelor corespunzătoare [8].

În cadrul prezentei lucrări, reciclarea de deșeuri LDPE, HDPE și PP a fost examinată folosind metode diferite: metoda tradițională de dizolvare/reprecipitare și tehnica mai provocatoare de piroliză. Prima aparține tehnicii de reciclare mecanică în timp ce a doua se referă la reciclarea chimică. În timpul primei tehnici, polimerul poate fi separat și reciclat utilizând un sistem de solvent/nonsolvent. În acest scop, au fost examinați diferiți solvenți/nonsolvenți la diferite sume de procente din greutate și temperaturi fie folosind

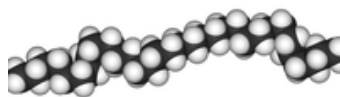
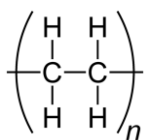
polimerii model ca materii prime sau produse comerciale a deșeurilor de film (ambalaje, pungi, țevi, produse alimentare, de vânzare cu amănuntul de produse)[9-11].

În plus, piroliza catalitică a fost efectuată într-un reactor cu pat fix de laborator, utilizând ca materiale fie model de LDPE, HDPE și PP fie deșeuri de produse pe baza acestor polimeri. Toți compușii din fracțiunile de gaze și petrol din piroliza au fost identificate.

Concluziile sunt foarte încurajatoare cu privire la tehnici alternative de reciclare a deșeurilor de polimer.

Prezenta lucrare și-a propus studiul transformărilor degradative care se produc în cazul PE și reprocesării repetate a polimerului.

POLIETILENA



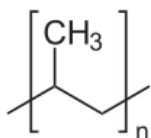
Polietilena (PE)[12]

O deosebită importanță în studiul materialelor plastice, a avut-o descoperirea făcută de Karl Ziegler, în anul 1954, și anume că amestecul de combinații organo - aluminice și tetraclorura de titan catalizează polimerizarea etilenei la presiuni joase. Până la acea dată, polietilena se obținea numai prin polimerizarea radicalică la presiuni de ordinul câtorva mii sau chiar zeci de mii de atmosfere, conducând la așa numita polietilenă de înaltă presiune și foarte înaltă sau polietilena de densitate joasă. Macromoleculele acestui polimer prezintă numeroase ramificații, ceea ce face ca materialul plastic să aibă o cristalinitate de numai 40 - 50%. Ca urmare, polietilena de joasă densitate se caracterizează prin rezistență termică și mecanică relativ scăzută (polietilena moale).

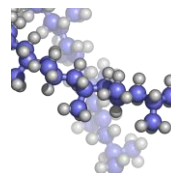
Procedeul Ziegler a revoluționat tehnologia de obținere a polietilenei, permițând obținerea industrială a acesteia la presiuni de numai câteva atmosfere. Această polietilenă este formată în principal din macromolecule liniare, cu foarte puține ramificații, ceea ce permite împachetarea ușoară a macromoleculelor. Drept urmare, crește conținutul în fază cristalină până la 94%, iar proprietățile termomecanice ale acestui material plastic sunt considerabil îmbunătățite. Polietilena obținută prin procedeul Ziegler este cunoscută sub numele de polietilenă de mare densitate, sau polietilenă dură. Descoperirea lui Karl Ziegler a fost dezvoltată cu succes de lucrările lui Giulio Natta și ale școlii sale. În anul 1955 Giulio Natta pune bazele polimerizării stereospecifice care permite obținerea polimerilor stereoregulați, folosind drept catalizator de polimerizare produșii de reacție ai combinațiilor organo - aluminice cu compușii materialelor tradiționale (așa numiții catalizatori Ziegler - Natta).

Cu acești catalizatori au fost polimerizați cei mai diverși monomeri, obținându-se materiale plastice cu proprietăți noi. Una din proprietățile de bază este aceea că sunt apte de a cristaliza, datorită aranjamentului spațial regulat al monomerilor și ai substituenților acestora, faptul acesta conferindu-le o rezistență mecanică și termică superioară celor ale materialelor plastice atactice (nestereoregulate). [13-14]

1.1. POLIPROPILENA



Polipropilena



Modelul moleculei de polipropilenă sindiotactică[12]

Polipropilena este foarte asemănătoare cu polietilena, este un material solid, de culoare albă, termoplastic. Ca și polietilena ea poate fi considerată hidrocarbură macromoleculară saturată. Este un polimer stabil la mediile agresive. Spre deosebire de polietilenă, ea devine moale la o temperatură mai înaltă și are o rezistență mai mare. Prezența în polipropilenă a numeroase grupe laterale -CH₃ ar fi trebuit să împiedice la alipirea macromoleculelor una de alta. Rezistența polimerului și temperatura lui de topire în acest caz ar fi trebuit să nu crească, ci să descrească. Pentru a înțelege această “contradicție”, este necesar să examinăm mai profund structura acestei substanțe.

Polimerizarea propilenei se realizează în prezență de catalizatori, ceea ce contribuie la formarea dintre toți polimerii posibili ai polimerului cu o structură regulată corespunzătoare principiului “cap - coadă”, caracterizată printr-o succesiune dreaptă a grupelor metil în catenă. Grupele -CH₃ capătă în cazul unei polimerizări de acest fel o orientare spațială regulată. Dacă ne vom închipui că atomii de carbon, care formează macromolecula zig - zag, sunt situați într-un singur plan, atunci grupele metil vor fi situate sau de una și aceeași parte a acestui plan, sau se vor succede regulat de ambele părți ale lui.

Polimerul capătă, după cum se spune o structură stereoregulată. La un asemenea polimer macromoleculele sunt strâns lipite una de alta (au un înalt grad de cristalinitate), forțele de atracție reciprocă dintre ele cresc, ceea ce influențează proprietățile. [13-14]

1.2. ISTORIC

Polietilena a fost obținută pentru prima dată în 1898, când, la încălzirea diazometanului, a fost obținută o substanță albă, ceroasă [Hans von Pechmann, wiki], care a fost inițial numită polimetilenă. Sinteza industrială a polietilenei a fost realizată pentru prima dată în 1933 (Eric Fawcett și Reginald Gibson [15]) oarecum accidental, la aplicarea unei presiuni mari (de ordinul a câtorva sute de atmosfere) asupra unui amestec de etilenă și benzaldehidă. Rolul urmelor de oxigen în inițierea reacției a fost înțeles mai târziu, atunci procesul a putut fi realizat într-un mod reproductibil.

În 1935 că un alt chimist ICI, Michael Perrin, a dezvoltat acest accident pentru sinteza de polietilenă de înaltă presiune, care a devenit baza pentru începutul producției industriale LDPE în 1939. [16]

Descoperirea punctului de reper în producția comercială de polietilenă a început cu dezvoltarea de catalizator care promovează polimerizare la temperaturi și presiuni blânde. Primul dintre acestea a fost trioxidul de crom, pe bază de catalizator descoperit în 1951 de către Robert Banks și J. Paul Hogan de la Phillips Petroleum [17]. În 1953, chimistul german Karl Ziegler a dezvoltat un sistem catalitic pe bază de titan, halogenuri și compuși organoaluminium care au lucrat în condiții chiar mai blânde decât catalizatorul Phillips.

Sistemele catalitice bazate pe catalizatori solubili s-au dovedit a fi foarte flexibile la copolimerizarea etilenei cu alte olefine și au devenit baza pentru o gamă largă de polietilenă, rășini disponibile și în prezent, inclusiv polietilena cu densitate foarte scăzută și liniară, polietilena de joasă densitate.

Propilena a fost polimerizată la un polimer cristalin isotactic de Giulio Natta, precum și de către chimistul german Karl Rehn, martie 1954. Această descoperire de pionierat a condus la scară largă de producție comercială de polipropilenă isotactică de către firma italiană Montecatini începând cu anul 1957. [17]

1.3. EVOLUȚIA PRODUCȚIEI MONDIALE DE POLIETILENĂ

Cererile în creștere de polietilenă de înaltă densitate (HDPE), în special în ambalaj de unică folosință, au făcut să fie cele mai utilizate plastice pe piața mondială. Prezența HDPE în Brazilia a deșeurilor municipale solide (DMS) este estimată a fi în jurul valorii de 30% din toate deșeurile colectate din plastic rigid, al doilea numai la poli (etilenă tereftalat) (PET), se ridică la 60% [1]. În ciuda faptului că plasticele devin treptat materiale de mare importanță pentru societate, eliminarea lor a devenit o problemă în Brazilia și în întreaga lume.

Degradabilitate lor scăzută și volumul mare pe care îl ocupă, reduce durata de viață de depozitare a deșeurilor. În Brazilia, lipsa unui management adecvat deșeurilor urbane a dus la eliminarea necorespunzătoare și deteriorarea sistemului de canalizare, care cauzează probleme de mediu, sanitare și de sănătate publică. Prin urmare, este fundamental că MSW și a componentelor sale, precum și viabilitatea tehnică și economică a reciclării să nu poată fi studiată.

Dezvoltarea rapidă a producției de materiale poliolefinice pe bază de polietilenă (PE) și polipropilenă (PP) poate fi explicat atât prin caracteristicile comune ale acestora, cum sunt masa specifică redusă, rezistența ridicată la acțiunea multor agenți chimici, ușurința cu care se

prelucrează, proprietățile electroizolante excelente etc. cât și printr-o serie de „evenimente tehnice,, care au făcut posibilă sinteza controlată a acestor polimeri: descoperirea catalizei stereospecifice, elaborarea catalizatorilor superactivi, descoperirea căilor de a obține materiale biodegradabile.

Alături de acestea, perfecționarea și creșterea capacităților de piroliză au lărgit continuu baza de monomeri, iar descoperirea și aplicarea tehnologiilor de reticulare chimică și în special, a celor de reticulare radioindusă au dus la găsirea unor noi domenii de utilizare a materialelor poliolefinice.

Dintre poliolefine, polietilena și polipropilena sunt cele mai importante din punct de vedere tehnic cât și comercial. (Tab. 1.1.).

Tab. 1.1. - Consumul anual de polimeri (exprimat în mii de tone) în perioada 1972 – 1995.

Polimerul	Anul			
	1972	1985	1991	1995
Polietilenă	10172	23181	28785	34790
Polipropilenă	2047	8598	10995	12940
Policlorură de vinil	7638	14568	17380	19700
Polistiren	4767	8380	9490	10595
Alte termoplaste	4459	9472	12130	14140
Materiale termorective	9283	15626	17040	18435

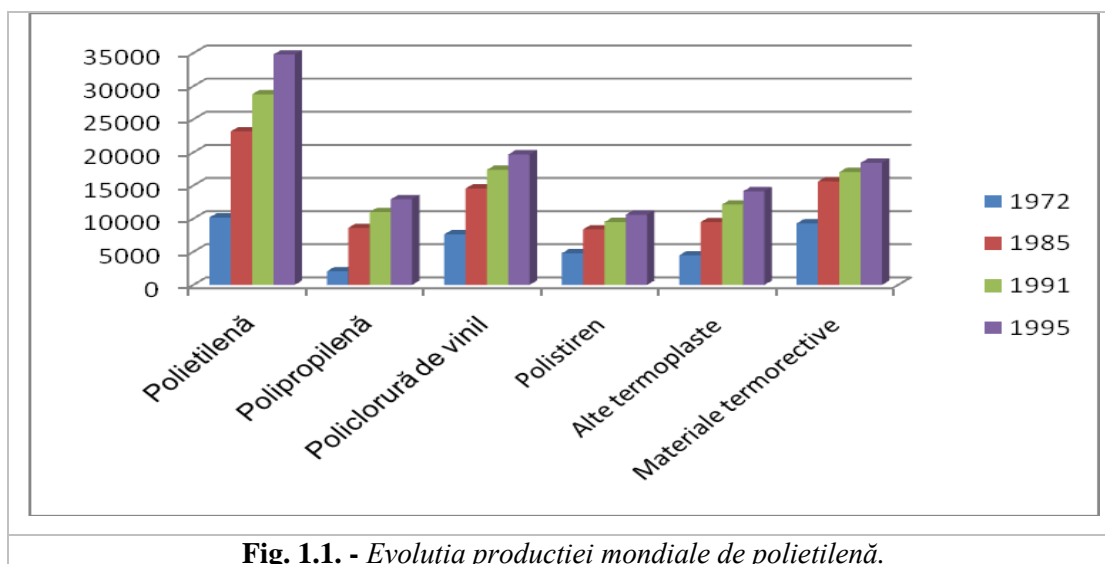


Fig. 1.1. - Evoluția producției mondiale de polietilenă.

Polietilena, deține de o lungă perioadă de timp ponderea cea mai mare în cadrul producției mondiale de polimeri așa cum arată graficul din (Fig. 1.1). [18]

1.4. APLICAȚII

Cererile de polietilenă HDPE reciclată au devenit mult mai frecvente, iar utilizările sale includ: pavaj, lemn de plastic, construcții, industria auto, fabricația de ambalaje pentru saci industriali, (pentru supermarket-uri, etc), se îmbină cu rășină virgină pentru non-alimentare de ambalare și piese, cum ar fi găleți, cărucioare, etc [19].

Poliolefine (LDPE, HDPE, PP), sunt un tip important de termoplastice utilizate în întreaga lume în aplicații cum ar fi: saci, jucării, recipiente, conducte (LDPE), casnice, industriale, ambalaje, conducte de gaz (HDPE), film, baterie de cazuri, piese auto de schimb, componente electrice (PP).

Polietilena este omniprezentă în produsele de consum. În forma de spumă, polietilena este utilizată în amortizarea vibrațiilor, de ambalare și de izolare, ca o barieră sau o componentă de flotabilitate, sau ca material pentru amortizare. Spuma de polietilenă este dinamică, acest site este popular pentru utilizări nautice. Multe tipuri de spumă de polietilenă sunt aprobate pentru utilizarea în industria alimentară. S-au găsit în toate tipurile de ambalaje, spuma de polietilenă este folosită pentru a încheia mobila, componente pentru computere, electronice, articole sportive, plante, alimente congelate, haine, bile de bowling, semne, produse din metal, și multe altele. Polietilena, în special HDPE este adesea utilizată în sistemele de conducte sub presiune datorită inerției, robusteții și ușurinței de asamblare.

Polipropilena este utilizată în fabricația sistemelor de conducte, de înaltă puritate și cele concepute pentru rezistență și rigiditate (de exemplu, cele destinate utilizării în instalații de apă potabilă, încălzire și răcire hidraulică). [20] Acest material este de multe ori ales pentru rezistența la coroziune și levigare chimică, rezistența față de cele mai multe forme de leziuni fizice, inclusiv a impactului și de congelare, beneficiile sale de mediu, precum și capacității sale de a fi unită prin fuziune la căldură, mai degrabă decât de lipire.

Multe elemente din plastic pentru uz medical sau de laborator pot fi făcute din polipropilenă, deoarece ea poate rezista la căldură într-o autoclavă. Recipientele alimentare fabricate din ea nu se vor topi în mașina de spălat vase, și nu se topesc în timpul proceselor industriale de umplere la cald. Robuste, recipientele de plastic reutilizabile translucide, realizate într-o mare varietate de forme și dimensiuni - pentru consumatori din diverse companii, cum ar fi Rubbermaid și Sterilite - sunt de obicei realizate din polipropilenă, capacele sunt adesea făcute din ceva mult mai flexibile LDPE astfel încât acestea să se poată fixa pe container pentru a închide.

Din polipropilenă se pot face sticle de unică folosință pentru produse lichide, pentru produse sub formă de praf, sau de consum similare, deși pentru a face sticle sunt de obicei utilizate HDPE și polietilen tereftalatul.

Polipropilena este utilizată pe scară largă în fabricația de covoare și preșuri pentru a fi folosite la domiciliu.[21] Polipropilena, de asemenea, este folosită ca o alternativă la clorură de vinil (PVC), ca izolație pentru cabluri electrice. Polipropilena este, de asemenea, utilizată în special ca membrane de acoperiș. Polipropilena este cel mai frecvent folosită pentru ornamentele din plastic, când este injectată într-o matriță, formând forme complexe, la costuri relativ scăzute și de volum mare.

2. DATE GENERALE PRIVIND STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE POLIETILENEI

Spectroscopia în infraoșu este utilizată cu succes în caracterizarea structurală a polietilenei. Calculele frecvențelor vibraționale ale lanțurilor de polimer s-au bazat pe modele de lanțuri ideale, izolate, de lungime infinită. Metodele au condus la calculul modurilor fundamentale de vibrație ale polietilenei, bazată pe rețeaua cristalină ortorombică.

Tab. 2.1. Atribuirile benzilor caracteristice din spectrul în IR al PE.

Poziția benzii, cm ⁻¹	Intensitatea benzii	Atribuiri		Grupe terminale, impurități
		cristalin	amorf	
720	f.i.	r(CH ₂)B _{2u}	r(CH ₂)	R' (RC=CH ₂) r(CH ₃) RCH=CH ₂ trCH=CHR' RCH=CH ₂
731	f.i.	r(CH ₂)B _{1u}		
888	f.s.			
890	f.f.s.			
908	f.s.			
964	f.f.s.		r(CH ₃)	
990	s			
1050	f.s.	t(CH ₂)B _{3u}		
1065	f.s.		ν(C-C)	
1078	f.s.		ν(C-C)	
1110	f.f.s.			δ _s (CH ₃) δ _a (CH ₃)
1131	f.f.s.		ν(C-C)	
1150	f.s.			
1170	f.f.s.		r(CH ₂)	
1176	f.s.	w(CH ₂)		
1185	f.f.s.			
1303	m		t(CH ₂)	
1353	m		w(CH ₂)	
1369	m		w(CH ₂)	
1375	m			
1436	f.s.		δ(CH ₂)	ν(C=O) ν(C=O) ν(C=O) ν _s (CH ₃)
1457	f.f.s.			
1463	f.i.	δ(CH ₂)B _{2u}	δ(CH ₂)	
1473	f.i.	δ(CH ₂)B _{1u}		
1640	f.s.			
1722	f.s.			
1737	f.f.s.			
1894	s	1154+731		
2850	f.f.i.	ν _s (CH ₂)B _{1u}		
2857	f.f.i.	ν _c (CH ₂)B _{2u}		
2874	s			ν _a (CH ₂) ν _a (CH ₃)
2899	f.f.i.	ν _a (CH)B _{2u}		
2924	f.f.i.	ν _a (CH)B _{1u}		
2960	s		ν _a (CH ₂)	

Legendă:
Tipul vibrației:
v – vibrație de valență;
 τ – vibrație de legănare în plan;
 δ – vibrație de deformare
 ω - vibrație de legănare în afara planului;
 ι - vibrație de torsionare;

s- vibrație simetrică;
a – vibrație asimetrică.
Intensitatea benzii:
s – slabă;
m – medie;
i – intensă;
f.f.s. – extrem de slabă.

Ei nu prezintă lanțuri diferite ci lanțurile se deformează, se împăturesc și se răsucesc în afara conformației ideale. Defectele din polimer se pot clasifica în defecte chimice, conformaționale, sterice și de masă.

Spectrul polietilenei comerciale redat în (Tab. 2.1.) prezintă o serie de benzi suplimentare, datorită tocmai contribuției eterogenităților structurale din catena macromoleculară ce includ ramificații, conformații, grupe nesaturate și grupe oxidate.

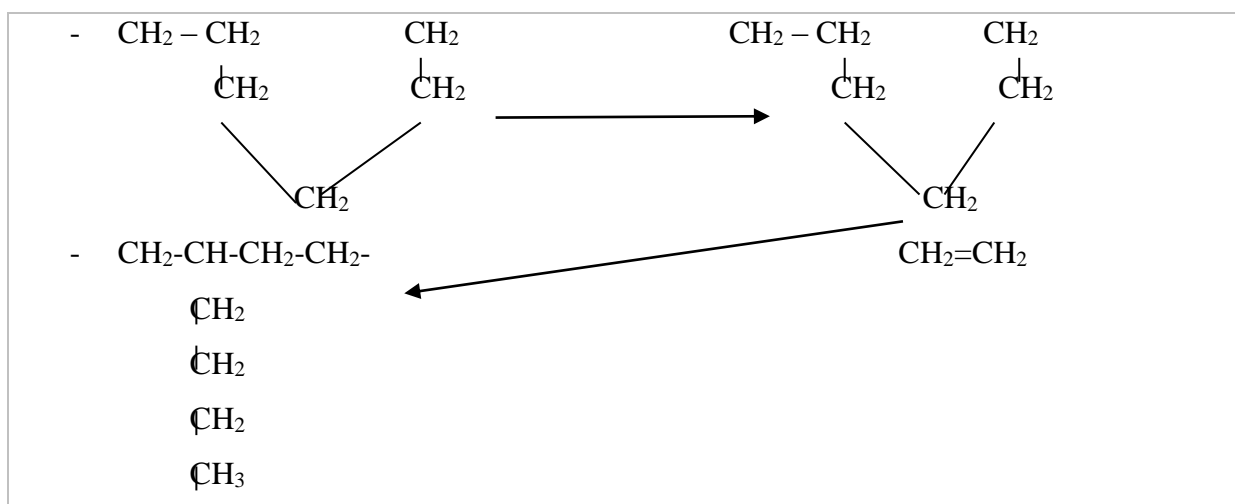
Tab. 2.2. Caracterizarea structurală a diferitelor tipuri de polietilenă.

Proba	Densitate, g/cm ²	Cristalinitate RX, %	Ramificare CH ₃ /1000 C	Nesaturată (C=C/1000 C)		
				vinil terminal	trans vinilen	viniliden
Polietilena de densitate înaltă obținută prin procedeu de joasă presiune (Phillis) pe bază de oxizi de crom.	0,9681	76,7	0,54	1,579	-	0,029
Polietilena de densitate înaltă obținută prin procedeu de joasă presiune (catalizator Zigler – Natta sort injecție)	0.986	72,8	1	0,016	-	0.015
Polietilena de densitate înaltă obținută prin procedeu de joasă presiune (catalizatori superactivi)	0,965	71,4	0,5	0,47	-	0,015
Polietilena de densitate înaltă obținută prin procedeu de înaltă presiune	0,918–0,920	50 - 55	18 - 20	0,058	0,045	0,155

2.1. GRADUL DE RAMIFICARE

Morfologia și proprietățile în stare solidă ale polietilenei sunt dependente de frecvența și ramificațiile scurte, care reduc în mare măsură cristalinitatea.

În polietilena obținută prin procedeul de înaltă presiune, acestea apar în timpul polimerizării radicalice, într-o reacție de transfer intramolecular, prin mecanismul, "back biting" propus de Roedel și constau din grupe de butil izolate.



Într-o proporție mai mică există și ramificații etil, amil sau hexil, Bovely a confirmat prin analiza RMN ¹³C mecanismul lui Roedel, demonstrând că ramificațiile din polietilena de înaltă presiune sunt predominant n-butyl.

Ramificațiile foarte lungi, formate prin transfer intermolecular influențează mai mult comportarea polimerilor în soluție și în topitura și se determină prin cromatografie pe gel permeabil.

În polietilena de densitate înaltă, obținută prin procedeul de joasă presiune cu catalizatori Ziegler - Natta, ramificațiile scurte sunt în număr mic, acest tip de polietilenă fiind cunoscut de polietilena lineară. Ele se formează din molecule de etilenă prin dimerizare și oligomerizare urmată de copolimerizare cu etilena în timpul reacției.

Pentru lărgirea gamei de utilizări polietilenei de joasă presiune se adăugă în proces mici cantități de etilena, butenă sau hexena-1, care copolimerizează cu etilena, măbind astfel numărul ramificațiilor scurte.

Numărul ramificațiilor scurte din polietilenă se determină ca număr de grupe CH₃ la 100 sau 1000 de atomi de carbon din catenă principală, prin spectroscopie în infraroșu.

Prima metodă de determinare cantitativă a conținutului de grupe metil a fost elaborată de Cross și colaboratorii prin măsurarea absorbantei benzii corespunzătoare vibrației de deformare a grupei metil de la 1378 cm^{-1} . Curba de calibrare s-a obținut inițial cu hidrocarburi saturate ca hexatriacontan, octacosan și n-octapentacontan.

Cel mai frecvent, pentru determinarea numărului de ramificații se utilizează metoda ASTM D 2238-68 care constă în măsurarea absorbantei grupei metil de la 1378 cm^{-1} și compensarea interferențelor grupelor metilen adiacente de la 1378 cm^{-1} și 1352 cm^{-1} .

Se lucrează pe filme obținute prin presare la cald, de grosimi cuprinse între 0,01-0,05 cm și condiționate termic. Grupele metil pentru fiecare 100 atomi de carbon se calculează conform formulei:

$$\text{nr. CH}_3/100\text{C} = f_{1378} \cdot K'_{1378}$$

f_{1378} se determină în fiecare laborator prin măsurători pe homopolimeri și α -olefinelor.

$$K'_{1378} = A_{1378} / (d_p \cdot l_p)$$

în care:

A_{1378} este absorbanta la 1378 cm^{-1}

D_p este densitatea probei de film (g/cm^3)

L_p este grosimea filmului de probă (cm)

Compensarea interferențelor grupelor metilen se realizează cu o pană de polietilenă sau polipropilenă cu conținut mic și cunoscut de grupe metil. Bădilescu și colaboratorii a utilizat această metodă și au realizat compensarea cu polimetilenă și polietilenă amilsodiu, obținând o valoare a factorilor f_{1378} de 0,072 la compensarea cu polimetilenă și 0,068 la compensarea cu polietilena amilsodiu.

Recent a fost determinat gradul de ramificare din PE printr-o metodă în infraroșu de descompunere a benzilor. Se utilizează regiunea spectrală $1320 - 1400\text{ cm}^{-1}$, în înregistrări de 10 ori a abscisei și un program pe computer ce necesită date de transmisie a profilului experimental la intervale constante de frecvență (1 cm^{-1}). Astfel banda de la 1376 cm^{-1} utilizată în determinarea cantitativă a concentrației grupelor metil este separată de interferențele adiacente de la 1376 și 1350 cm^{-1} datorate modurilor de vibrație de legănare în afara planului a secvențelor metilenice și crește precizia determinărilor față de cele prin compresare cu polietilenă lineară.[22]

2.2. NESATURAREA

Tipul de nesaturare din lanțul macromolecular poate oferi indicații prețioase cu privire la mecanismul reacțiilor de polimerizare și în special al transferului de lanț. În cazul polietilenei, marimea gradului de nesaturare explică comportarea diferită a sorturilor în procesele de prelucrare. Metoda chimică fiind laborioasă și puțin sensibilă, determinarea diferitelor tipuri de nesaturare se realizează cu rezultate bune prin spectroscopia în infraroșu.

Pentru determinarea gradului de nesaturare, se lucrează în domeniul spectral 850-1000 cm^{-1} , în care, pentru diferitele tipuri de nesaturare apar benzi distincte, izolate și mai intense decât cele corespunzătoare vibrațiilor de valență $\nu_{\text{C}=\text{C}}$. În (Tab. 2.3) se prezintă frecvențele corespunzătoare celor trei tipuri de nesaturare, precum și coeficienții molari de extincție (ϵ) utilizați în determinările cantitative.

Tab. 2.3. - Tipuri de nesaturare în polietilenă.

Tipul de nesaturare	Structura	Poziția benzii		Coeficientul molar de extincție, ϵ	Factor pentru $\text{C}=\text{C}/1000 \text{ C}$
		μ	cm^{-1}		
Trans – vinilen	$\begin{array}{c} \text{-H}_2\text{C} \quad \diagup \text{H} \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_2\text{-} \end{array}$	10,35	965	86	0,18
Vinil terminal	$\begin{array}{c} \text{-H}_2\text{C} \quad \diagup \text{H} \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	11	910	120	0,13
Viniliden	$\begin{array}{c} \text{-H}_2\text{C} \quad \diagup \text{H} \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{-HC} \quad \quad \text{H} \end{array}$	11,27	888	103	0,12

Metoda ASTM D 3124-72 recomandă pentru o determinare corectă a nesaturării de tip viniliden înregistrarea concomitentă a două probe: în fascicolul de probe al spectrofotometrului un film de polietilenă iar în fascicolul de referință aceeași probă bromurată în prealabil. Prin bromurare dispare banda de la 888 cm^{-1} , dar se compensează absorbția adiacentă de la 890 cm^{-1} datorată grupelor metil terminale.

După cum rezultă din (Tab. 2.2) și spectrul din (Fig. 2.1.) polietilena Phillips are un conținut relativ mare de nesaturate de tip vinil terminal. În timp ce în polietilena de joasă densitate produsă prin procedeu de înaltă presiune sunt prezente toate cele trei tipuri de nesaturări, predominând însă nesaturarea de tip viniliden.

În polietilena de înaltă densitate produsă prin procedee de joasă presiune cu catalizori Ziegler - Natta sau catalizatori superactivi depuși pe suport este absentă nesaturarea de tip trans viniliden.

În polimerizarea cu catalizatori Ziegler - Natta prezența grupelor vinilice și vinilidenice este explicată prin reacțiile de terminare a creșterii lanțului prin transfer cu hidrogen și de disproporționare sau transfer spontan cu formare de ioni de hidrogen și de disproporționare sau transfer spontan cu formare de ioni hidrură, și de transfer cu monomerul, când lanțul se termină nesaturat în funcție de natura ultimului mer reacționat.[22]

2.3. GRADUL DE CRISTALINITATE

În polimerii cristalini, spre deosebire de substanțele cristaline simple, aceeași macromoleculă poate participa atât la formarea de regiuni cristaline cât și amorfe, între care nu există o delimitare netă. În aceasta constă de fapt dificultatea determinării cristalinității polimerilor și explicația valorilor variabile ale cristalinității în funcție de metodele fizico - chimice utilizate.

Valorile mari ale cristalinității obținute prin difracție de raze X se datoresc faptului că în calcul, fie se neglijează, fie nu se cuprinde în întregime difuzia coerentă a părții amorfe din difuzia de fond. Prin spectroscopie în infraroșu se obțin valori intermediare deoarece se caracterizează domenii structurale mai largi ale probei.

Mandelkern arată că valorile cristalinității obținute prin măsurători de analiza termică diferențială, bazate pe determinare de entalpii de fuziune, nu concordă cu principiul aditivității regiunilor cristaline și amorfe, aducând la valori mai mici, datorită contribuțiilor entalpiei interfaciale a cristalelor mai mici, care se formează prin răcirea de la temperatura de cristalizare izotermă până la temperatura camerei. Rezultatele din analiza termică diferențială sunt mult influențate de masele moleculare ale probei și de defectele de structură introduse de ramificații.

În spectrul în infraroșu, formarea zonelor cristaline este însoțită de o creștere a intensității benzilor atribuite modurilor de vibrație cauzate de interacțiile cristaline, așa numitele benzi de cristalinitate sau de regularitate. Conform definiției lui Zerbi o bandă de absorbție în infraroșu este banda cristalină, dacă îndeplinește următoarele condiții:

- datele obținute prin difracție de raze X arată că polimerul este cristalin;
- banda dispare la topire;
- alte studii în IR arată că existența benzii depinde de rețeaua cristalină;
- teoria grupurilor prevede existența acestei benzi.

Benzi cristaline sunt observate numai la un număr mic de polimeri cu structură chimică simplă și regulată, ca de exemplu polietilena ortorombică și polioximetilena.

În (Tab. 2.1.) au fost prezentate benzile de absorbție cristaline și amorf din spectrul IR al polietilenei. În principiu metoda de determinare a gradului de cristalinitate IR al polietilenei se bazează pe presupunerile că intensitățile benzilor cristaline și amorf sunt direct proporționale cu conținutul de material cristalin și amorf din proba.

Inițial, pentru determinarea cristalinității a fost utilizat dubletul $731 - 720 \text{ cm}^{-1}$. S-a renunțat la această metodă deoarece intensitatea mare a benzilor implică folosirea unor filme foarte subțiri, separarea celor două benzi este dificilă, în plus intensitatea benzilor este influențată și de gradul de orientare.

Hendus și Schnell au folosit pentru determinarea gradului de cristalinitate raportul intensității benzilor de la 1894 cm^{-1} și 1300 cm^{-1} . Banda de intensitate medie de la 1894 cm^{-1} atribuită vibrației de combinare este utilizată pentru conținutul cristalofon și cea de la 1300 cm^{-1} , atribuită vibrației de legănare a grupelor CH_2 este utilizată pentru conținutul amorf. Ei au elaborat următoarea relație de calcul a cristalinității:

$$C\% = D/(D+K/A)*100$$

în care:

C este gradul de cristalinitate (%);

$D = E_{1894}/E_{1300}$;

E_{1894} – extincția benzii de 1894 cm^{-1} ;

E_{1300} – extincția benzii de 1300 cm^{-1} ;

K – coeficient de extindere, raportat la grosimea probei, pentru un polimer complet cristalin, cm^{-1} ;

A – coeficient de extincție, amorf, cm^{-1} .

Laiber și colaboratorii au determinat gradul de cristalinitate pentru sorturi comerciale de polietilenă de joasă presiune și de înaltă presiune.

S-a lucrat pe filme de polietilenă obținute prin presare la cald, de grosimi cuprinse între $0,010 - 0,015 \text{ cm}$. Filmele au fost condiționate termic, în mediu de azot, la o temperatură cu cca. 5°C sub punctul de topire DTA. Răcirea s-a făcut cu o viteză de răcire de 5°C/h până la 100°C .

Pentru determinarea lui K și A s-a utilizat o gamă destul de mare de probe de polietilenă de densități diferite, reprezentând grafic perechile de valori ale extincțiilor, raportate la grosimea probei pentru absorbțiile amorf și cristaline în funcție de densitate, ca în (Fig. 2.2.). Extincția benzii amorf crește cu scăderea densității, iar extincția benzii cristaline crește cu creșterea densității.

Prin extrapolare la intersecția dreptei ce reprezintă excitația benzii amorfă cu axa ordonatelor, deci pentru o absorbție cristalină egală cu zero, rezultă coeficientul de extincție amorf $A=17 \text{ cm}^{-1}$, corespunzător cu densitatea $d=0,851 \text{ g/cm}^3$ indicată în literatură. Analog se obține coeficientul de extincție cristalin $K=6,2 \text{ cm}^{-1}$ corespunzător polimerului complet cristalin cu $d=1$.

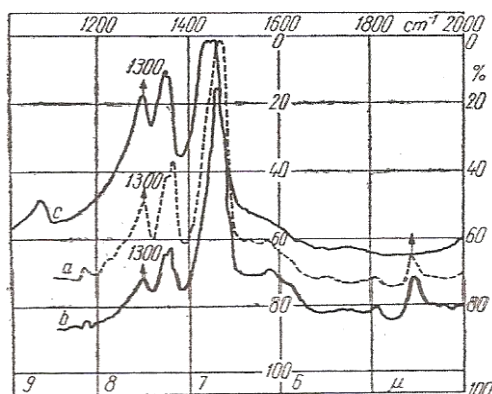


Fig. 2.1 - Spectrul în infraroșu al polietilenei: a) - film de polietilenă; b) - polietilenă condiționată termic; c) - polietilenă topită.

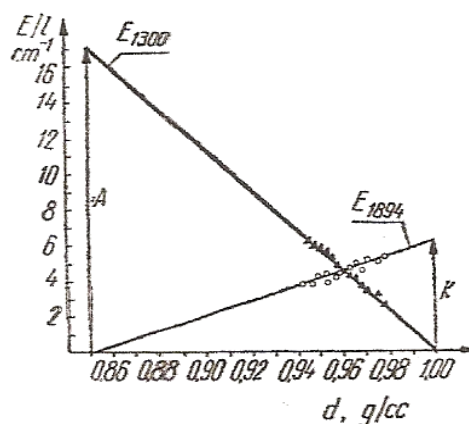


Fig. 2.2 - Graficul de etalonare pentru determinarea gradului de cristalinitate al polietilenei prin spectroscopie IR.

Din spectrul polietilenei topite (Fig. 2.1, c) s-a determinat coeficientul de extincție amorf $A=17,3 \text{ cm}^{-1}$, foarte apropiat de cel determinat grafic, iar din monocristalul de polietilenă obținut din soluție 0,1% PE în xilen, cu $d=0,98 \text{ g/cm}^3$ s-a obținut o valoare apropiată pentru K.

Cristalinitatea polietilenei este influențată de "istoria termică" a probei. Dacă se asigură condițiile necesare pentru atingerea echilibrului termic, adică durata mare de cristalizare la o temperatură cât mai apropiată de cea de topire și o viteză foarte mică de răcire, polimerul prezintă cristalinitatea maximă. De aceea, pentru obținerea unor rezultate concludente probele sunt condiționate termic.

Cristalinitatea polietilenei este influențată în principal de numărul de ramificații. S-a urmărit corelarea valorilor de cristalinitate (prin DTA, spectroscopie IR, difracția de raze X, densitate) pentru probe condiționate și necondiționate cu densitatea și ramificațiile metil. S-a utilizat tehnica de regresie clasică bazată pe minimizarea abaterilor pătratice. S-a observat utilizând tehnicile statistice o corelație mai pronunțată în cazul probelor condiționate precum și faptul că cel mai mare coeficient de corelație multiplă se obține în cazul exprimării cristalinității în IR din numărul grupelor metil. Rezultatele pentru probe de polietilenă condiționată și formulele matematice de corelare a lor s-au sintetizat în graficul din (Fig. 2.3),

care permit calculul foarte simplu a două mărimi caracteristice, dacă se cunoaște o a treia mărime.

Studiul regiunii amorfe a polietilenei din domeniul $1320 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ permite stabilirea influenței defectelor conformaționale asupra cristalinității.

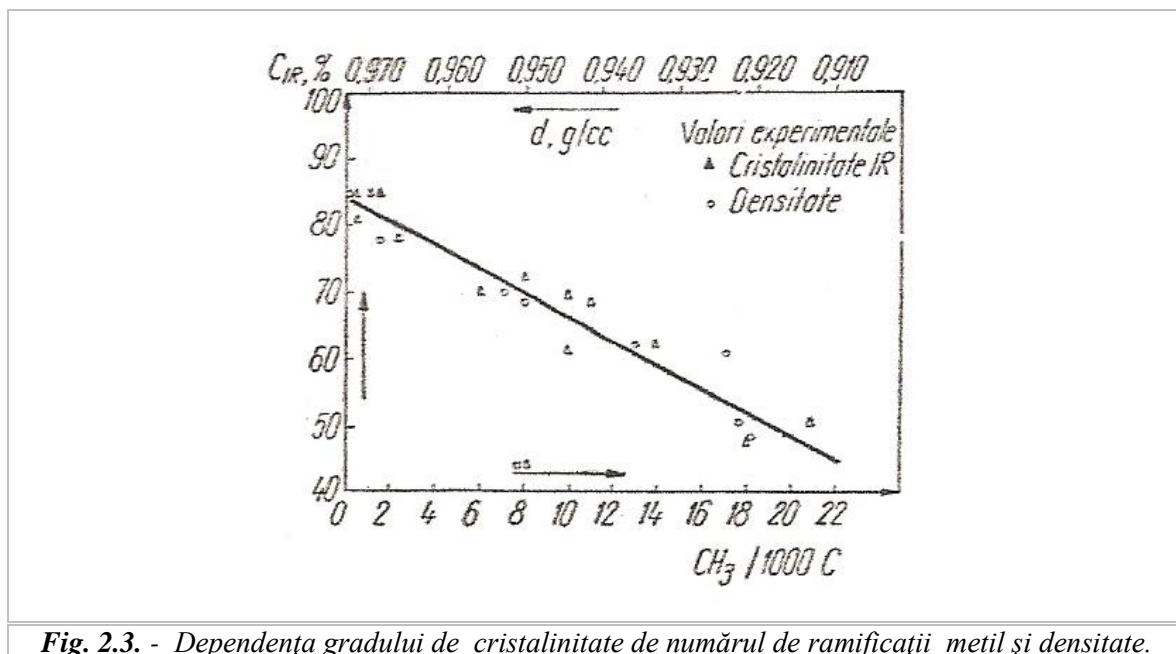


Fig. 2.3. - Dependenta gradului de cristalinitate de numărul de ramificații metil și densitate.

Într-o conformație normală în zig - zag, toate unitățile structurale sunt în poziția trans (T). Printr-o rotație în jurul legăturii C-C de ± 1200 rezultă două conformații gauche (G).

Creșterea concentrației defectelor conformaționale conduce la mărirea coeficienților de absorbție K_{1344} , K_{1350} , K_{1367} , corespunzători benzilor de absorbție de la 1344, 1350 și respectiv 1367 cm^{-1} atribuite de Snyder și Zerbi modurile de vibrație de legănare a secvențelor scurte metilenice în conformație în afara planului. Acest fapt sprijină „caracterul necristalin”, dat benzilor și explică deosebirea în cristalizarea diferitelor probe de polietilenă. Creșterea concentrației defectelor stabilește o limită inferioară a grosimii cristalelor, egală cu lungimea medie a segmentelor lineare în conformație trans, favorizând acomodarea secvențelor neplanare pe suprafețele de bază ale cristalului.[22-23]

2.4. OXIDAREA POLIETILENEI

Polietilena, deși prezintă stabilitate relativ ridicată este susceptibilă de oxidare, sub influența temperaturii, a radiațiilor UV sau a fluxului de neutroni.

Procesele de degradare sunt complexe și decurg după un mecanism radicalic, în decursul căruia se formează macroradicali activi, macroradicali peroxidici și în final grupări

carbonil. S-au întreprins numeroase studii în scopul elucidării mecanismelor de termo și fotooxidativă, cuprinzând metode de investigație diferite cum ar fi termogavimetria, reonanța electronică de spin, spectroscopia IR și UV, piroliza gaz – cromatografică, determinări de mase moleculare și distribuții de mase moleculare.

Spectroscopia în IR permite studierea variațiilor în structura moleculară în timpul oxidării și deci detectarea și identificarea grupelor oxidante din polietilenă.

Luongo detectează produșii de reacție de oxidare ai polietilenei din poziția maximelor de absorbție ce apar în spectrul IR în timpul oxidării filmelor de pe la diferite temperaturi.

Astfel sunt evidențiate grupe hidroxil (3380 cm^{-1}), hidroperoxid (3555 cm^{-1}), cetone nesaturate (1685 cm^{-1}), legături eterice ($1125 - 1050\text{ cm}^{-1}$), peresteri (1673 cm^{-1}), peracizi (1785 cm^{-1}), grupe acide (1712 cm^{-1}), cetone (1720 cm^{-1}), aldehide (1733 cm^{-1}) și esteri (1743 cm^{-1}).

În final, polietilena oxidată prezintă o bandă intensă cu maxim situat la aproximativ 1720 cm^{-1} care este atribuită carbonilului de tip cetonic. În determinările cantitative se utilizează drept compus model o cetonă cu lanț lung distearilacetona. Se dozează grupele carbonil din polietilena termo și fotooxidată utilizându-se o valoare a absorbivității de 0,193 pentru polietilena de joasă densitate și 0,178 pentru polietilena de înaltă densitate.

Adams cuplează metodele de analiza chimică cu spectroscopia în IR și determină cantitativ ata produșii volatili cât și pe cei nevolatili formați în urma proceselor de degradare termo și fotooxidativă, scoțând astfel în evidență deosebiri esențiale dintre cele două procese. El studiază variațiile în spectrul IR al filmelor de polietilena oxidată după diferite tratamente că îndepărtarea produșilor volatili, extracții în alcool izopropilic, tratări cu baze și cu acizi și constată că polietilenă fotodegradată conține numai 3% grupe cetonic comparativ cu 35% și 44% în cea degradată termic.

Alți factori studiază prin IR diferențele între procesele de degradare ale polietilenei de înaltă densitate și de joasă densitate. În polietilena de înaltă densitate predomină reacțiile de scindare ale lanțului în timp ce în polietilena de joasă densitate are loc o reticulare ce conduce la micșorarea concentrației grupelor viniliden.

Recepturile optime de stabilizare a polietilenei utilizate în prezent constau dintr-un antioxidant ce reacționează prin inhibarea macroradicalilor formați, un stabilizator ce reacționează prin descompunerea heterolitică a macrohidroperoxizilor, un absorber UV și un stabilizator ce acționează prin dezactivarea grupelor excitate din substrat.

3. DEGRADAREA POLIETILENEI ÎN DIFERITE CONDIȚII DE SOLICITARE

3.1. DEGRADAREA ÎN CONDIȚII DE SERVICIU

Importanța studiului degradării polietilenei în condiții de exploatare în serviciu rezidă în faptul că grupările oxidate și neregularitățile structurale induse în cursul exploatării reprezintă amorse de degradare la reprocesarea ulterioară a materialelor.

În această lucrare degradarea termooxidativă pe termen lung a unor polietilene (metalocen) diferite, a fost investigată într-un reometru cuplu deschis la aer la 225 °C și 10 rpm în stare solidă. Eroarea maximă tolerată diferită în esență, în funcție de indicii lor de topire inițial, de distribuția masei molare, densitatea și conținutul de cenușă. Tot în aceeași lucrare, două sorturi de HDPE de (tip Phillips) au fost studiate pentru comparație. Viteza de oxidare a fost evaluată prin măsurători index carbonil. Nesaturare de vinil inițială și conținutul scurte de ramură lanț au fost corelate cu timpul de inducție. Au fost evaluate, de asemenea, concentrațiile hidroperoxid ale materialelor de vârstă și nivelurile de reziduuri de catalizator metalic. Stabilitate remarcabilă oxidativă a fost expusă pentru eroarea maximă tolerată în stare solidă în raport cu HDPE Phillips. Acest lucru a fost considerat a fi din cauza concentrației scăzute de ambele reziduuri accidentale catalizator metalic și nesaturare de vinil inițială. Gradul de ramificare - lanțul scurt, de asemenea, părea să influențeze stabilitatea oxidativă cu o eroare maximă tolerată. Pe lângă proprietățile inerente, densitatea/cristalinitatea par a fi principalul factor care influențează stabilitatea lor oxidativă. În cazul de HDPE Phillips, nivelul ridicat de nesaturare de vinil, împreună cu crom reziduuri de catalizator poate contribui la stabilitatea lor oxidativă slabă.[25-26]

Colectarea și recuperarea maselor plastice prezintă avantaje atât de ordin economic cât și ecologic.

În țara noastră, la cca. 2,0 m³ de reziduuri menajere în medie 4 kg de resturi de polietilenă. O tonă de polietilenă recuperată economisește cca. 8,0 t de petrol. Din această tonă recuperată se pot fabrica 6 000 m² de folie de polietilenă netransparentă sau 3 000 saci pentru ambalaj.

Recuperarea maselor plastice prezintă dificultăți mai ales la sortarea lor pe categorii, sortare care se face în funcție de densitate. În plus tehnologiile de valorificare nu sunt în

totalitate definitive și astfel produsele obținute sunt de calitate inferioară celor obținute direct din materii prime.

În principiu instalațiile de reciclare a deșeurilor din materiale plastice se bazează pe obținerea unor pelete din plastic, care sunt livrate instalațiilor de profil. Schema de principiu a unei instalații se prezintă în (Fig. 3.1.1.)

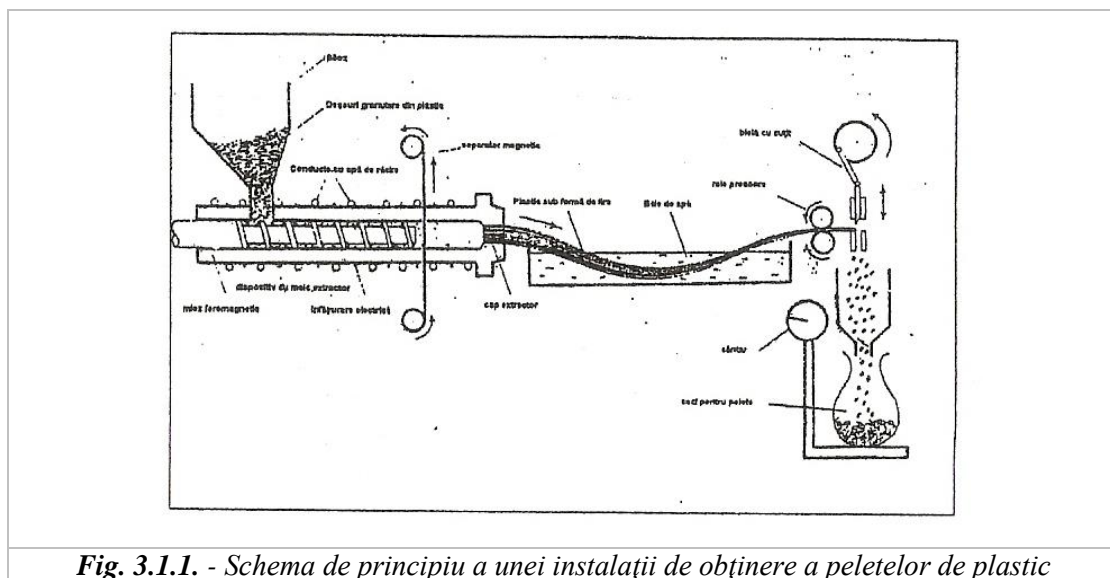


Fig. 3.1.1. - Schema de principiu a unei instalații de obținere a peletelor de plastic

Fluxul tehnologic al unei instalații standard de prelucrare a deșeurilor din materiale plastice se prezintă ca în (Fig. 3.1.2.) [46]

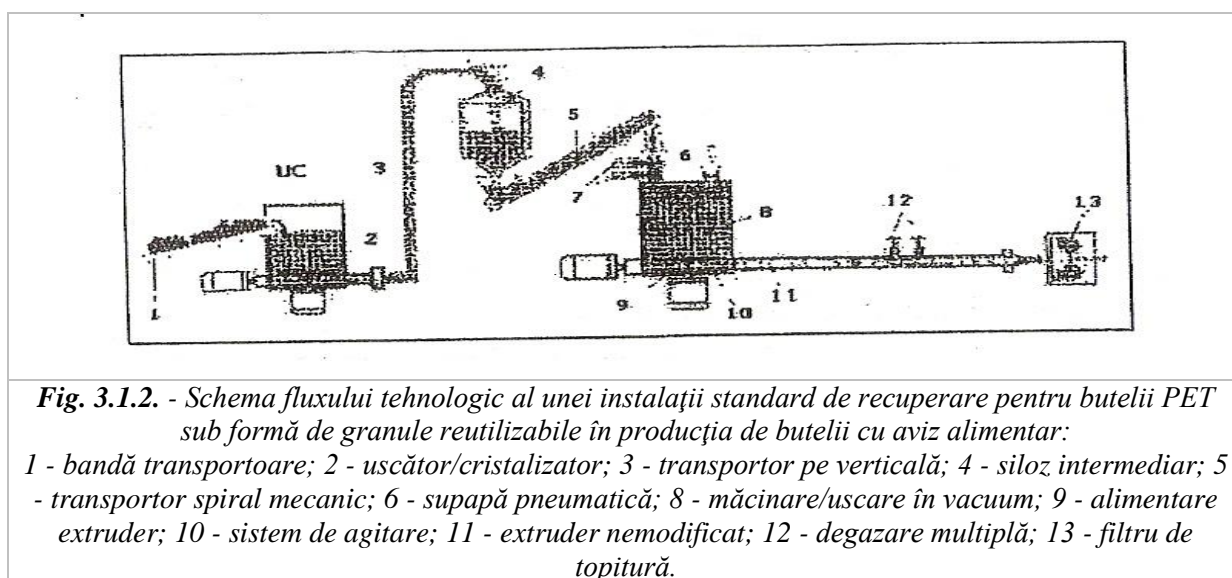


Fig. 3.1.2. - Schema fluxului tehnologic al unei instalații standard de recuperare pentru butelii PET sub formă de granule reutilizabile în producția de butelii cu aviz alimentar:

1 - bandă transportoare; 2 - uscător/cristalizator; 3 - transportor pe verticală; 4 - siloz intermediar; 5 - transportor spiral mecanic; 6 - supapă pneumatică; 8 - măcinare/uscare în vacuum; 9 - alimentare extruder; 10 - sistem de agitare; 11 - extruder nemodificat; 12 - degazare multiplă; 13 - filtru de topitură.

În primă fază, fulgii (peletele) sunt transportați prin intermediul unui transportor cu bandă sau melc la instalația de uscare/cristalizare. Materialul este continuu preîncălzit, uscat și cristalizat. Din silozul intermediar este dirijat la combinația de unități „tăietor/uscător/extruder” prin intermediul unor supape cu vacuum. Ținut la presiune scăzută

și temperatură înaltă, masele plastice se decontaminează prin volatilizarea substanțelor toxice împreună cu umiditatea. Se ajunge până la o vâscozitate a masei plastice egală cu cea inițială, adică înainte de utilizare. Cu ajutorul unui sistem de traductori se permite controlul nivelului rezidual de contaminare.

În privința poluării, problema care se pune este nu numai că poluarea devine mai mare, ci că ea se manifestă permanent, pentru că majoritatea maselor plastice, spre deosebire de alte materiale, nu se degradează cu trecerea timpului.

Prin norma tehnică de ramură N.T.R. Nr. 16/1980 se [47] se stabilesc condițiile de calitate ale materialelor refolosibile din polietilenă de joasă și înaltă densitate pentru colectarea de la unități și de la gospodăriile populației precum, și pentru livrarea către unitățile prelucrătoare.

Materialele refolosibile din polietilenă de joasă și înaltă densitate, care se colectează, sunt următoarele:

1. Folie, saci, sacoșe, huse din polietilenă de joasă și înaltă densitate, de la:
 - ambalajelor produselor textile
 - ambalajele produselor alimentare
 - ambalajele produselor chimice, care nu sunt toxice și se dizolvă în apă;
 - folii care nu au fost expuse radiațiilor.
2. Folii din polietilenă de joasă și înaltă densitate provenite de la sere și solarii, care au fost expuse radiațiilor solare.
3. Folii, saci, pungi, huse, sacoșe care au fost fabricate din materiale recuperate marcate sau colorate în mod specific.

Alte produse din polietilenă de înaltă densitate sunt:

- navete compartimentate și necompartimentate;
- butoaie, canistre, flacoane, butelii;
- materiale refolosibile din polietilenă de înaltă densitate de la fabricarea calapoadelor sau alte produse din polietilenă de înaltă densitate.

Ambalajele care au conținut produse toxice se recuperează numai de către unitățile producătoare de specialitate. Calitatea materialelor refolosibile din polietilenă de joasă și înaltă densitate se determină pe loturi.

Prin lot se înțelege cantitatea colectată sau livrată într-un mijloc de transport. Pentru baloții de folie, saci, sacoșe, huse, etc. Verificarea se face pe bază unei probe vizuale, după desfacerea baloților.

Conținutul de praf pentru toate tipurile de materiale refolosite din polietilenă se determină prin prelevarea unor mostre din loturile cu cea mai mare impurificare, de către 0,5 kg fiecare până la formarea unei probe totale de 4 kg. Din proba de 4 kg se formează 2 mostre de 2 kg fiecare, care se introduc într-un ambalaj de polietilenă și se etichetează - sigilează. Una din mostre de 2 kg se scutură bine pe o foaie de hârtie curată, Praful rezultat se adună într-un recipient a cărui tară a fost dinainte stabilită.

Conținutul de impurități se stabilește cu formula:

$$I = m_i / m_p * 100$$

în care:

- I = conținutul de impurități
- m_i = masa impurităților cântărite, în grame;
- m_p = masa inițială a probei, în grame

Materialele refolosite din plastic se depozitează pe platforme curate, separate pe sorturi sau articole. Transportul se efectuează cu mijloace de transport adecvate, câte un sort în mijlocul de transport respectiv. Livrarea se face în vrac sau baloturi. Materialele refolosibile mărunțite, măcinate, sau granulate se livrează în saci etichetați cu denumirea produsului, grupa de clasificare, tipul materialului și greutatea.[22]

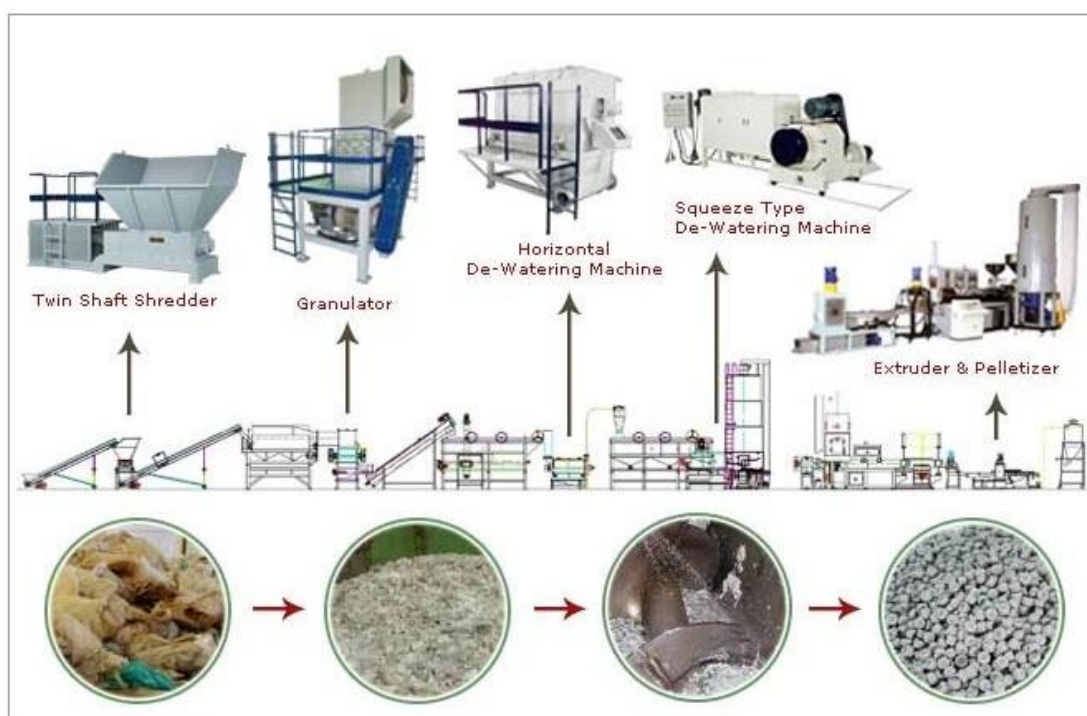


Fig. 3.1.3. - Faze tehnologice pentru valorificarea prin reciclare a foliilor uzate.

Foliile uzate pe bază de polietilenă sau de alte poliolefine, se caracterizează prin grade diferite de contaminare și degradare ceea ce impune colectarea selectivă, în funcție de

domeniul de utilizare. În special, foliile provenite din agricultură, de la sere și solarii, se caracterizează printr-un grad înalt de impurificare și degradare (preponderent fotooxidativă) care determină dificultăți în regenerare .

Valorificarea prin reciclare a foliilor uzate se realizează prin parcurgerea următoarelor faze tehnologice: sortare preliminară, compactare, mărunțire, sortare, spălare, uscare, aglomerare, aditivare, reciclare prin prelucrare directă în produs finit sau prin granulare (Fig.3.1.3.).

Polietilena de joasă densitate poate fi regenerată ca atare, fără aditivare, fiind în acest caz transformată în folie pentru ambalaje, materiale de protecție etc. Acest procedeu permite doar valorificarea foliilor de LDPE parțial uzate și puțin contaminate iar proprietățile fizico – chimice ale produsului obținut sunt scăzute ceea ce scurtează considerabil durata de utilizare.

Ameliorarea efectelor degradării poate fi realizată prin modificarea fizică sau chimică a polimerului secundar.

Modificarea fizică permite obținerea unor caracteristici care largesc domeniul de aplicație al polimerului regenerat. O direcție de modificare cu rezultate dependente de alegerea corespunzătoare a modificadorului o reprezintă plastifierea polietilenei de joasă densitate recuperată. Cei mai eficienți plastifianți sunt: poliizobutylene cu masă moleculară mică, uleiurile și rășinile petroliere, polietilenele inferioare, ftalații etc.

În vederea reciclării materialului polimeric, deșeurile uzate sunt supuse unor operații de sortare preliminară, îndepărtare a impurităților, compactare, mărunțire, sortare, spălare, succesiunea și conținutul intrinsec al fiecărei etape fiind legate de tipul de obiect uzat prelucrat.

Compactarea are drept scop creșterea densității deșeurilor prin reducerea volumului și se efectuează în vederea creșterii capacității de transport și depozitare.

Metoda de reducere a volumului depinde de gradul de impurificare și de forma deșeurilor, astfel, dacă contaminarea nu este importantă și poate fi îndepărtată prin filtrarea topiturii, se procedează la regranularea directă pe când în celelalte cazuri se folosesc procedee de tăiere, măcinare, tracțiune – răsucire, compresie, de multe ori asociate și cu încălzirea materialului.

Compactarea poate fi realizată într-o mare varietate de utilaje, de tipul filierelor circulare (produc măcinare), preselor, compactoarelor cu roți calde (pentru materiale cu structură celulară).

Prin *mărunțirea* materialului compactat se urmărește creșterea eficienței procesului de decontaminare, prin posibilitatea curățirii, în egală măsură, și a materialului care a format colțuri și margini îndoite. Operația se realizează prin tăierea grosieră pe platformele de colectare (cu ghilotină) și mărunțire în mori.

La *măcinarea* acestor materiale se înregistrează productivități scăzute și consumuri energetice ridicate, mai mari decât în cazul celor de la prelucrarea deșeurilor tehnologice, datorită întreruperilor repetate pentru răcirea utilajelor, înlocuirea și ascuțirea organelor active uzate, prin abraziune, de către impuritățile mecanice (nisip, pietre, metale) conținute.

În timpul măcinării se înlătură stratul superficial degradat și se produce curățarea uscată a materialului, adică desprinderea impurităților aderente, din cauza diferenței de duritate între impuritate și suportul polimeric.

Eficiența regenerării este sporită dacă materialul secundar măcinat este supus și unei *măcinări fine*.

Deșeurile de materiale polimerice uzate se caracterizează printr-un anumit *grad de contaminare*, constituit fie din materiale care au contribuit la creșterea valorii de întrebuințare (dopuri, etichete, vopsele, cerneluri tipografice), fie din materiale specifice domeniului de utilizare sau locului de colectare (resturi alimentare, substanțe chimice, nisip, pietriș).

Valorificarea prin regenerare necesită aducerea conținutului de impurități până la valori la care, dispersate uniform în polimer, acestea se comportă ca un material de umplură.

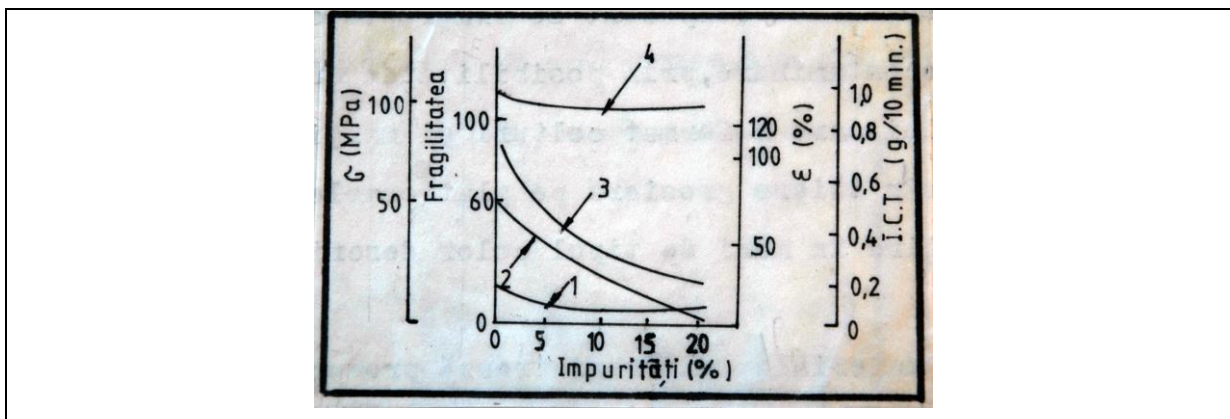


Fig. 3.1.4. – Influența conținutului de impurități asupra proprietăților fizico – mecanice ale PE – LD regenerate

1 – indicele de curgere în topitură (ICT); 2 – rezistența la tracțiune (σ); 3 – alungirea la rupere (ϵ); 4 – fragilitatea.

Din (Fig.3.1.4.) reiese influența substanțială a conținutului de impurități asupra diminuării proprietăților fizico – mecanice ale polimerilor regenerați.

Decontaminarea se realizează pe parcursul unui întreg ciclu a cărui principală fază este separarea impurităților.

Separarea se efectuează pe utilaje a căror funcționare se bazează pe diferența dintre proprietățile mecanice, termice, electrice, optice ale materialelor, criteriu care determină împărțirea separatoarelor în mecanice, pneumatice, termice, chimice, magnetice, electrice, optice, gravitaționale.

De exemplu, utilizarea unui separator mecanic, de tipul celui prezentat în (Fig.3.1.5.) (separator cu cârlige), pentru separarea unui amestec de poliolefine și hârtie, se bazează pe rigiditatea mai mică a foliilor de poliolefine față de cea a hârtiei, ceea ce permite cârligelor unui rotor aflat în mișcare deasupra unei benzi transportoare, pe care este depus amestecul, să culeagă bucățile de poliolefine.

Separarea pe baza proprietăților chimice este una din puținele posibilități de a scoate polimerii secundari din cablurile electrice uzate, sau materialele polimerice stratificate, pe tipuri de polimeri, la grade de puritate de aproape 100%, cu structura chimică neafectată de procesul de separare.

Funcționarea *separatoarelor chimice* se bazează pe gonflarea sau dizolvarea polimerului la contactul cu un solvent sau un amestec de solvenți. Eficiența separării prin dizolvare depinde de:

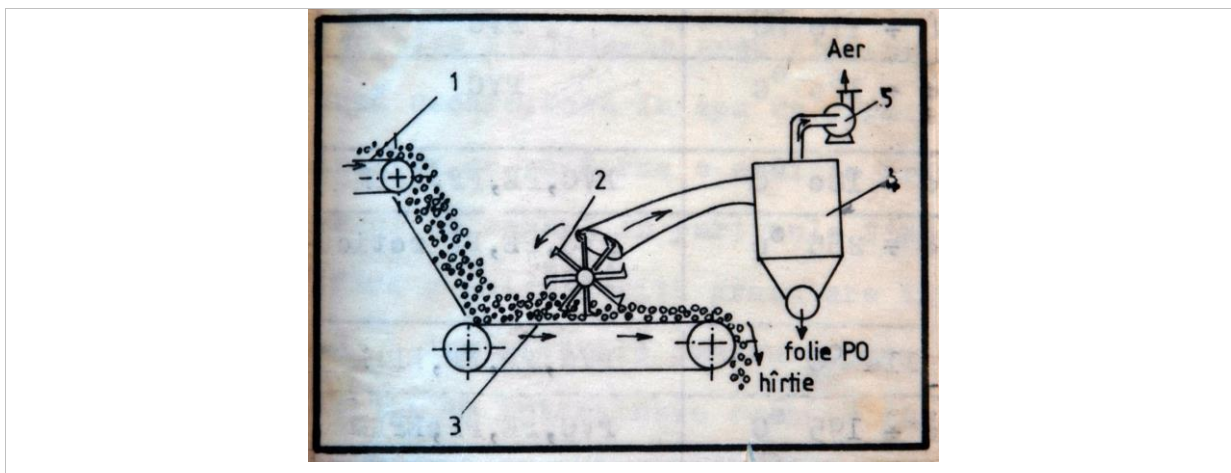


Fig. 3.1.5. – Separator mecanic cu cârlige
 1 – bandă transportoare; 2 – rotor cu cârlige pentru separare; 3 – bandă transportoare cu amestecul de esparat; 4 – ciclon; 5 – suflantă.

- natura solventului sau amestecului de solvenți;
- temperatura de lucru;
- gradul de turbulență asigurat mediului de dizolvare.

În (Tab. 3.1.1.) sunt prezentați solvenții cei mai eficienți pentru extracția unor polimeri din mantalele polimerice ale cablurilor electrice uzate.

Tab. 3.1.1. – Solvenții utilizați pentru separarea prin extracție a mantalei polimerice a cablurilor uzate

Solventul	Temperatura la care efectul de solubilizare este maxim	Polimerul pe care îl dizolvă
Tetrahidrofuran	68 - 110°C	PVC
N - metilpirolidonă	90 - 120°C	PVC
Metil - etilcetonă	140 - 180°C	PVC, PE, PP, EPDM
Ciclohexanona	200 - 285°C	PVC, PE, PE reticulată
Clorură de metilen	110°C	PVC, PE, PP, EPDM
Dimetilformamidă	150 - 195°C	PVC, PE, PP, EPDM
Metilbutilcetonă	160 - 220°C	PVC, PE, PP, EPDM

În cazul folosirii eterilor ciclici trebuie luate precauții privind evitarea contactului acestora cu apa (deoarece se formează amestecuri azeotrope greu de separat) sau aerul (deoarece se formează eteri aciclici peroxidici explozivi; asemenea produși se formează prin reacția cu unii aditivi prezenți în polimer).

Dizolvarea se efectuează la cald, sub temperatura de fierbere a solventului și a celei de degradare a polimerului și conduce la o soluție care conține și particule nedizolvate (unele în suspensie iar altele sub formă de componenți grei – metale, materiale textile). Particulele nedizolvate sunt reținute prin filtrare mecanică, în etape, în ultima etapă eliminându-se particulele fine, prin utilizarea unor filtre de 25 μm .

În cazul amestecurilor de cabluri cu izolații și mantale din polimeri diferiți (polietilenă, polipropilenă, polietilenă reticulară) se utilizează, pe rând, solvenții adecvați fiecărui polimer, ceea ce permite recuperarea pe tipuri de polimer.

Polimerul poate fi scos din soluție prin evaporarea solventului (proces în care este necesară protejarea antioxidantă a polimerului cu stabilizatori) sau prin precipitare (prin adăugare de nesolvent – apă, alcooli inferiori, glicoli), care conduce la o formă fibroasă a particulelor făcându-le greu prelucrabile și necesitând astfel granulara după uscare. Dacă în apa de precipitare se introduce însă un agent tensioactiv, se va forma o emulsie prin a cărei distilare azeotropă, polimerul se separă în particule fine care, după uscare se prelucrează ușor, fără a mai necesita granulare intermediară .

Instalațiile pentru separare chimică sunt simple și necesită cheltuieli de întreținere scăzute dar prezintă dezavantaje legate de volumele mari de solvenți, toxici și adesea costisitori, care se vehiculează, separarea dificilă a polimerilor din soluție precum și de uscarea defectuasă, astfel că metoda nu a depășit faza de laborator .

În practică, eficiența separării este determinată de utilizarea, de preferință succesivă, a mai multor sisteme de separare, în special în cazul materialelor secundare puternic impurificate (Fig. 3.1.5.).

Spălarea influențează în mod favorabil materialul, atât prin creșterea semnificativă a valorilor medii ale caracteristicilor fizico – mecanice cât și prin micșorarea dispersiei acestor valori. Se efectuează în una sau mai multe etape (prespălare, spălare, clătire) în funcție de gradul de impurificare al materialului secundar .

Natura lichidului de spălare se alege în funcție de tipul impurităților care urmează a fi spălate; se folosesc în general soluții de detergenți, hidroxizi alcalini, agenți antispumanți în apă, cu sau fără pulberi abrazive (SiO_2 , Al_2O_3) pentru îndepărtarea impurităților puternic aderente la polimer.

Eficiența spălării este mai mare la valori mici ale raportului dintre volumul materialului supus spălării și volumul soluției de spălare precum și dacă turbulența și temperatura mediului de spălare este ridicată. Creșterea turbulenței poate fi făcută prin agitare cu agitatoare, precum și cu ultrasunete (100 Hz, 80Db) .

Spălarea poate fi efectuată în băi, cilindrice sau ovale, verticale sau orizontale, în cele mai diverse variante constructive precum și în mori de tip Zerglemat. Înscrierea mai multor unități de spălare (Fig. 3.1.6) conduce la obținerea de randamente de curățire superioare.

Îndepărtarea soluției de spălare este o fază deosebit de importantă în procesul de recuperare; se efectuează în baia de spălare și, suplimentar, pe site de clătire. Prin această operație se produce și o eliminare suplimentară a impurităților.

Îndepărtarea umidității rămase după clătire (70% din masa apei de spălare (clătire) folosite se realizează prin stoarcerea liberă și mecanică a materialului și, după caz, prin uscare folosind următoarele mijloace:

- Site vibratoare, benzi transportoare perforate și tandemuri de ventilatoare cu carcase perforate, pentru stoarcerea liberă, când se elimină cca. 85% din apa de clătire;
- Storcătoare centrifugale, pentru stoarcerea mecanică prin care se reduce conținutul de umiditate la 2 – 8%;
- Uscătoare pneumatice în pat fluidizat, pentru reducerea umidității sub limita de 5% admisă de utilajele de prelucrare din topitură.

Regenerarea constă în aducerea polimerului recuperat în stare topită și prelucrarea sa în vederea conferirii fie a valorii inițiale fie a unei alte valori de întrebuințare.

Prelucrarea în topitură a polimerilor recuperați necesită, la fel ca și în cazul polimerilor primari, efectuarea unor operațiuni de aditivare cu lubrifianți și plastifianți în

vederea micșorării temperaturilor de prelucrare, prin modificarea proprietăților de curgere în topitură.

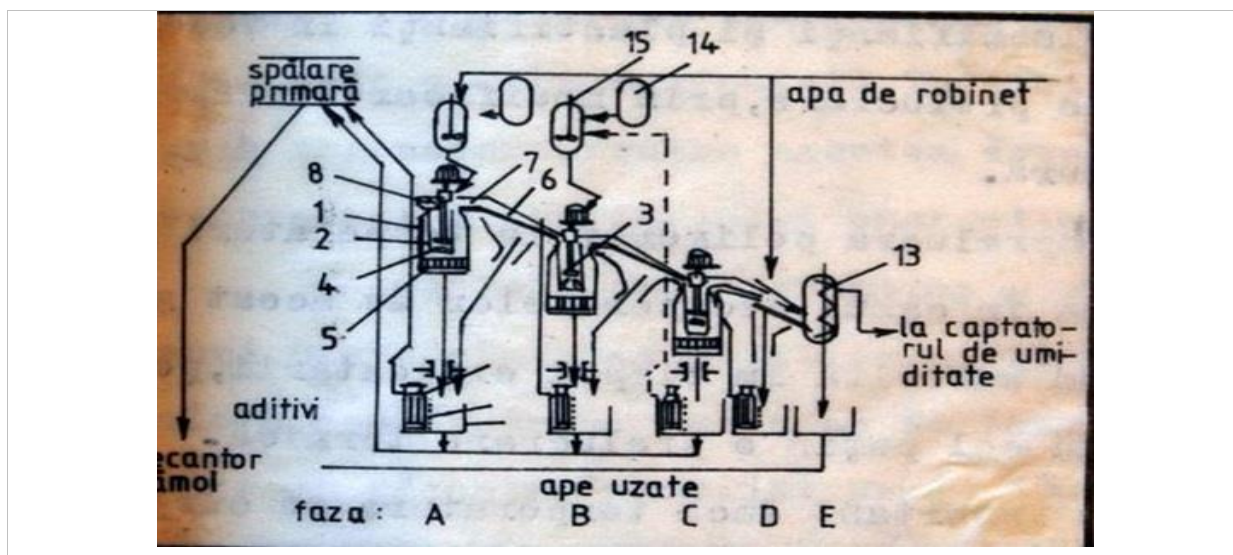


Fig. 3.1.6. – Instalație de spălare cu unități în cascadă

1 – recipient de spălare; 2 – tub central de alimentare; 3 – rotor; 4 – dispozitiv fix; 5 – grătar de liniștire; 6 – jgheab de deversare; 7 – pâlnie de colectare; 8 – ventil de închidere; 9 – vas colector; 10 – sită; 11 – pompe de recirculare; 12 – sită vibratoare; 13 – uscător; 14 – vas de depozitare agent de spălare; 15 – vas de preparare a soluției de spălare.

Posibilitatea de a prelucra polimerii la temperaturi mai scăzute este avantajoasă în cazul recuperatelor de acest gen deoarece, pe lângă degradarea suferită în timpul exploatării, polimerii au mai suferit și încă cel puțin o prelucrare termică. Acest avantaj devine foarte important dacă temperatura de curgere este foarte apropiată de aceea de descompunere.

Plastifiantii sunt substanțe cu masă moleculară mică care au rolul de a micșora bariera de potențial a curgerii prin anihilarea, totală sau parțială, a interacțiunilor între catene, înlesnind astfel multiplicarea mișcărilor catenare, ceea ce determină micșorarea sensibilă a temperaturilor de tranziție și, în consecință modificarea curbelor de fluaj și de relaxare a tensiunilor. În cazul polimerilor recuperați se folosesc frecvent mono- sau diesteri ai acizilor dicarboxilici sau ai alcoolilor dihidroxilici precum și plastifianți polimerici rezultați din unul sau mai mulți acizi dibazici, un polioli și un acid monobazic sau un alcool.

Topiturile unor polimeri au o tendință ridicată de a adera pe suprafețele metalice ale utilajelor de prelucrare, deficiență care poate fi eliminată prin folosirea unor lubrifianți externi (ceruri, parafine, polietilene cu masă moleculară mică) care formează straturi subțiri ce reduc frecarea între polimer și aceste suprafețe, sau lubrifianți interni, care dispersați sau dizolvați în

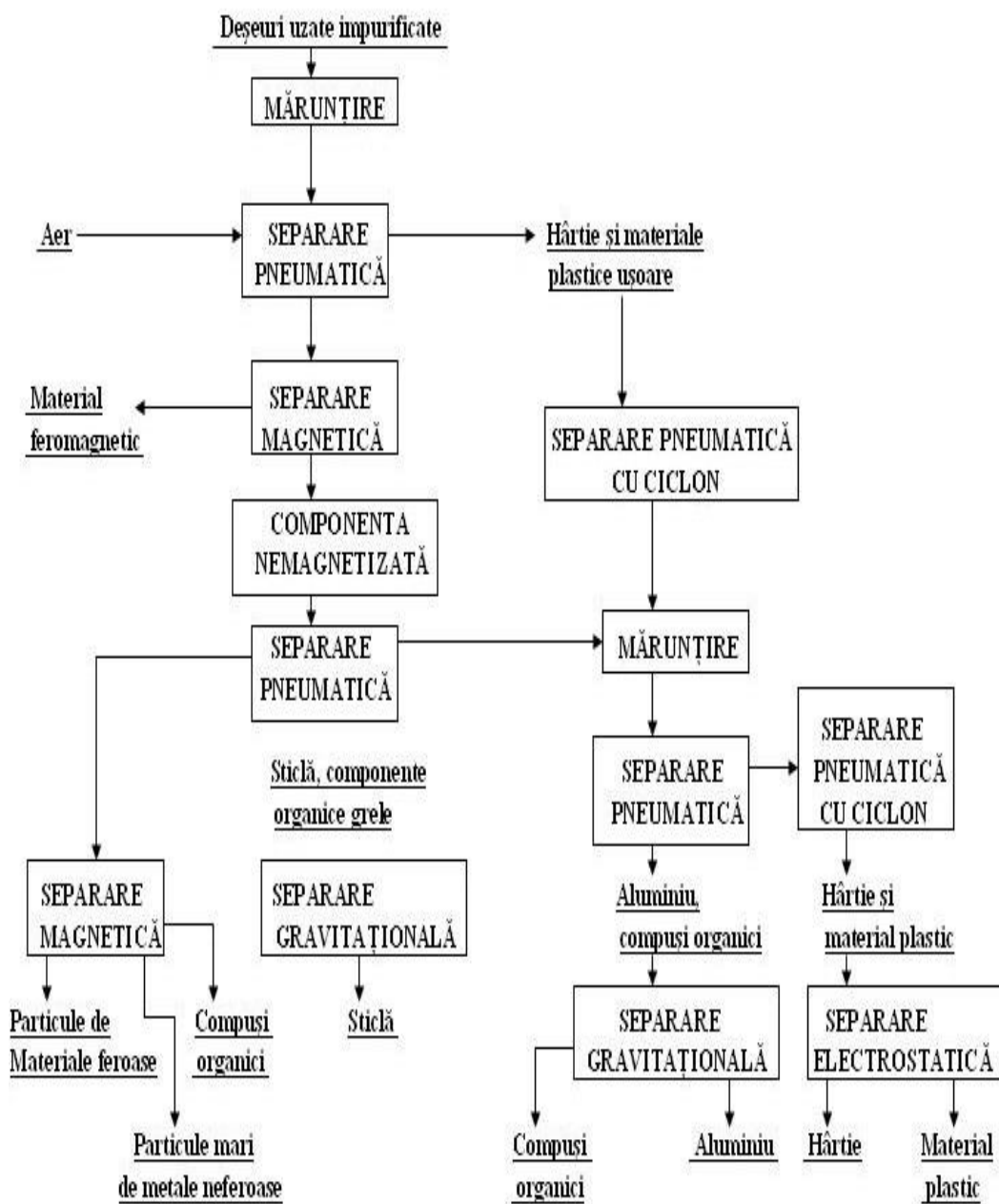


Fig. 3.1.7. – Separarea pe componente a unui amestec eterogen de materiale polimerice.

polimer, reduc aderența acestuia la metal (monoesteri ai glicerinei, esterii ai acizilor stearic, oleic, ricinoleic cu alcooli polihidroxilici, PTFE cu masă moleculară mică).[22]

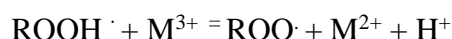
3.2. DEGRADAREA LA REPROCESARE

Tot mai frecvente au devenit cererile de HDPE reciclat, iar utilizările sale includ: pavaj (amestecat cu asfalt), lemn de plastic, construcții, industria auto, fabricație de ambalaje pentru saci industriali, (pentru supermarket-uri, etc), se îmbină cu rășină virgină pentru non-alimentare de ambalarea și piese, cum ar fi găleți, cărucioare, etc [19].

Un aspect care limitează utilizarea de materiale reciclate este degradarea, care duce la scădere proprietăților, în principal, cele mecanice. Pe ansamblu, polimerii sunt supuși degradării termooxidative în timpul lor de sinteza, stocare, prelucrare, utilizare ca produs final și reprocesare, în cazul materialelor reciclate.

Astfel, studiul proceselor de termooxidare - de obicei apar prin reacții în lanț prin radicali liberi - este foarte important. Aceste procese, care deteriorează treptat proprietățile polimerilor, pot include sciziune, ramificare și formarea de legături încrucișate între lanțurile de polimer. Reacția de radicali liberi de oxigen, produce radicali peroxi care, la rândul său reacționează cu polimeri și fac hidroperoxizii și alți radicali primari care propagă reacții în lanț [26-28].

În polimeri, acest tip de degradare poate fi catalizat de urme de metale provenite din impuritățile reziduale de la catalizatori sau echipamente utilizate în proces. Aceste urme vor descompune orice peroxizi prezenți în radicalii lor liberi, propagatori ai reacției de oxidare în lanț. Reacțiile de descompunere a hidroperoxizilor, induse de metale, devine critică în materiale reciclate și poate fi descris ca [26-28]:



În caz de HDPE, oxidarea poate influența masa molară prin două mecanisme diferite: reticulare sau lanțul de sciziune, în funcție de tipul de catalizator utilizat [29,30]. De exemplu, Moss și Zweifel [29] au studiat influența catalizatorului folosit în polimerizare de HDPE în raport cu tipul de degradare care poate apărea în acest polimer. Ei au verificat că utilizarea de catalizatori de tip Phillips a favorizat înălțarea întrucât utilizarea celui de tip Ziegler, în principal degradarea prin lanțul de sciziune, a scăzut masa molară de polimer și a crescut indicii de curgere la topire. În ceea ce privește polidispersitatea HDPE, s-a constatat că acesta a crescut mai mult atunci când sunt utilizați catalizatorii Phillips decât în cazul celor Ziegler.

Epacher, Krohnkeși Pukanszky [31], au studiat efectul de reziduuri pe structura și proprietățile polietilenei pe de catalizator tip Phillips. Potrivit acestor autori distribuția

reziduurilor de crom și cantitatea lor sunt foarte eterogene în polimerul obținut printr-un reactor de polimerizare industrial. Cu creșterea conținutului de reziduuri de catalizatori, concentrațiile de legături duble cresc în probele de extrudat, cu sau fără stabilizator.

Antioxidanții eficienți împiedică reacțiile care duc la extinderea lanțului, dar ele nu pot opri formarea de nesaturare. Stabilitatea depinde nu numai de cantitatea de reziduuri de catalizator, ci și de concentrarea de legături duble și de alți factori.

Multe tehnici au fost folosite pentru a evalua degradarea polietilenei. Papaspyrides [32], a utilizat metoda timpului de inducție oxidativ, pe baza de termogravimetrie pentru a monitoriza restabilizarea postconsumatorului LDPE supus la multiple cicluri de extrudare. Kartalis, Papaspyrides și Pfaendner [33] au evaluat modificările datorate reprocesării și eficientizării stabilizatorilor postconsumatori, peliculelor în ambalajele de polietilenă. Acest studiu a utilizat tehnici, cum ar fi indicele de curgere la topire și a analizat proprietățile mecanice ale materialului.

Conform acestui studiu, în timpul reprocesării apar atât retiulare și branșamente. Cu toate acestea, utilizarea unui sistem eficient de stabilizator îmbunătățește semnificativ stabilitatea de prelucrare chiar și după cinci cicluri succesive de reciclare.

Prin urmare, scopul acestei lucrări a fost de a studia procesele de degradare, care pot apărea la re prelucrarea postconsumator HDPE, verificând necesitatea de restabilizare. Pentru acest scop, am folosit spectroscopia în infraroșu (FTIR), timpul de inducție oxidativ (OIT), indicele de curgere (IFM) și reometru cuplu. De asemenea, în scopul de a verifica ce reziduuri de catalizator au fost prezente în HDPE reciclat, au fost efectuate testele de polimeri, testele atomice, spectrofotometrie de absorbție astfel încât să se poată corela procesele de degradare care au loc.

3.2.1. Experiment

În lucrarea „Evaluarea și identificarea proceselor de degradare a polietilenei de înaltă densitate reciclată postconsumator” este prezentat procesul de recuperare care constă în măcinarea, spălarea și uscarea materialelor colectate. Aproximativ 15 kg de ambalaje colectate au fost verificate astfel încât să se elimine capacele și etichetele. În primul rând, materialul a fost în teren de 2.5 inch conceput la laborator și prespălat cu apă timp de 5 min la 55 rpm în mașina de spălat [34]. Apoi, materialul prespălat a fost din nou în teren de 0,3 inch și se spală timp de 5 min cu 1% soluție de sodă caustică și clătite cu apă timp de 10 min.

Materialul rezultat a fost uscat într-un cuptor MA037, cu o reînnoire a aerului de circulație, timp de 24 h la 50°C.

Materialul recuperat a fost prelucrat prin extrudare și turnare prin injecție. O parte a materialului recuperat a fost restabilizat prin adăugarea de antioxidant Irganox B215.

După faza de recuperare, o parte din materialul plastic a fost extrudat, fără antioxidant iar restul materialului a fost extrudat, cu 0,2% Irganox B215 într-un singur șurub extruder Gerst: 25 de tip 24D, seria G, numărul 31973 (25 mm, L / D = 24). Profilul de temperatură utilizat a fost de 150, 180, 180°C și șurubul de viteză 70A 80 rpm.

Materialul a fost extrudat, granulat de o Conair JETRO, modelul 304, iar mai târziu de o mașină de turnare prin injecție Arburg 270V, cu o temperatură 32 SA Cruz, M. Zanin polimer de degradare și de stabilitate 80 (2003) profil 31 - 37 de C160, 180, 180 și 190°C și temperatura de mușcăi de 50°C.

Materialele recuperate sunt supuse testărilor din diferite puncte de vedere (proprietăți mecanice, stabilitate termică și termooxidativă, stabilitatea culorii etc.), folosind metode fizico - chimice de analiză adecvate. Câteva dintre acestea sunt prezentate mai jos.

a). Evaluarea stabilității

În scopul de a evalua degradarea care ar fi avut loc în materiale recuperate, în această lucrare au fost efectuate reometru cuplu, FTIR, OIT și IFM. Pe un Mikro - Bantam moară criogenică, modelul CF, s-au pulverizat materiale de fulgii de recuperare, precum și materiale injectate cu și fără stabilizator astfel încât să aibă particulele fin divizate, sporind astfel omogenitatea sistemului. Pentru a determina procesele de degradare, în toate testele efectuate materialul recuperat a fost comparat, înainte de re prelucrare cu cel de după re prelucrare, cu și fără aditiv. În scopul de a facilita interpretarea și identificarea pe întreaga durată a lucrărilor, probele au fost prezentate ca în (Tab. 3.2.1.).

Tab. 3.2.1. - Terminologia utilizată pentru materiale în timpul de lucru.

Terminologie	Descriere
Recuperat	Material care a fost recuperat (spălat, la sol, uscate), dar nu reprocessate
Preprocesat	Material care a fost prelucrat prin extrudare și injecție fără stabilizator.
Stabilizat	Material care a fost prelucrat prin extrudare și injecție cu stabilizator.

b) Reometru cuplu

Pentru a verifica modificările în masa molară a probei, au fost determinate în funcție

de frecvență modul de forfecare și pierderile la depozitare, G' și G'' . Reometrul științific SR 200 a fost folosit la 180°C, între 0.1 - 500 rad/s în atmosfera de azot. Geometria folosită a fost cuplu, cu diametrul de 25 mm și unghiul de 0,1 rad. Rezultatele au fost analizate de deplasarea punctului de trecere în cazul în care G' coincide cu G'' , care permite estimarea dacă masa molară este în creștere sau în scădere precum și dacă distribuția în masă molară se reduce sau se extinde, după cum se arată în (Fig. 3.2.1.).

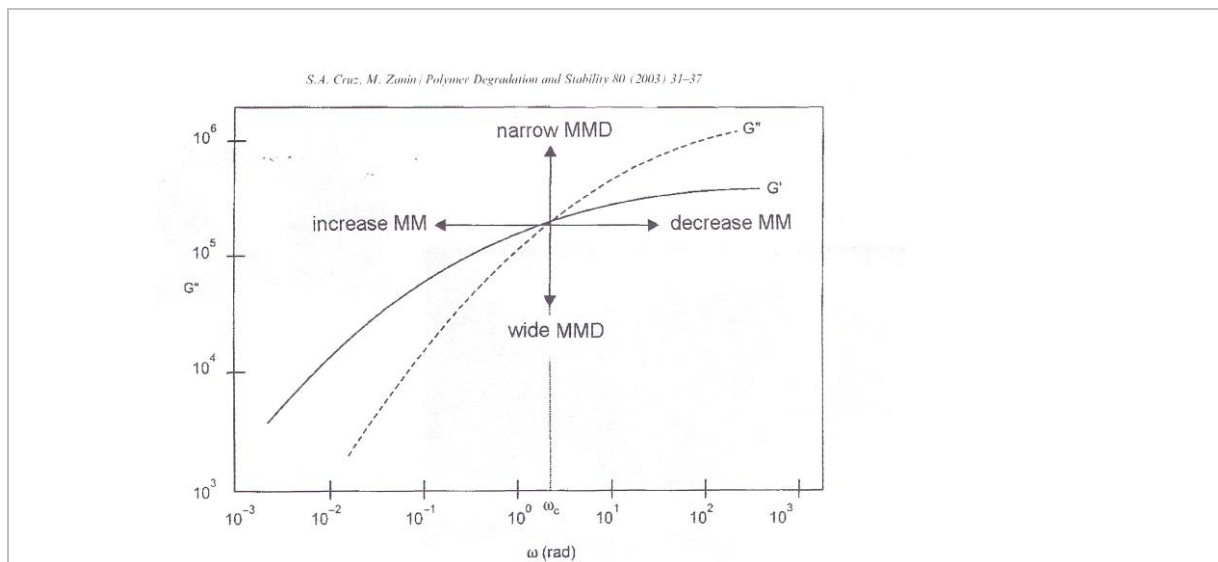


Fig. 3.2.1. - $G' = G''$ și curbele unui polimer ipotetic, care indică modul în care frecvența variază cu masa molară și masa molară de distribuție [12].

c) Spectroscopia în infraroșu

Măsurarea FTIR s-a efectuat pe un spectrometru Perkin-Elmer Spectrum 1000. Aceste teste au fost efectuate pe probe de film cald, presate ($\sim 180^\circ\text{C}$ și 10 MPa/cm²), scanate de 32 de ori, cu 4 cm⁻¹ rezoluția și 2 cm⁻¹ interval, 4000 - 400 cm⁻¹ de scanare, în valoare totală de trei teste pe eșantion.

d) Timpul de inducție a oxidării

Echipamentul MDSC (modulat DSC) Dupont, modelul 2920, a fost folosit pentru a măsura OIT. Probele de aproximativ 5 mg de HDPE sub formă de pulbere au fost încălzite la 20°C/min într-o atmosferă de azot până la 200°C. După atingerea acestei temperaturi, a fost efectuată izoterma la 5 min, și apoi atmosfera de N₂ a fost înlocuită cu cea de oxigen.

e) Indicele de curgere

Au fost efectuate testele indicelui de curgere cu un IFM 10 CB 10 plastometer, în conformitate cu ASTM D1238, pe probe pulverizate la 190°C.

f) Analiza reziduurilor de metale

Această analiză a folosit spectrofotometria de absorbție atomică cu flacără atomizare, care a fost efectuată cu un spectrofotometru model Perkin Elmer de 4100 de absorbție atomică. Elementele analizate au fost: Ni, Cr, Al, Mg, Ti și Si, care au fost selectate ca urmare a posibilității de a le utiliza în procesul de sinteză HDPE.

3.2.2. Rezultate și discuții

a) Caracterizarea de reziduri metalice

Este cunoscut că reciclarea prin reprocesare poate conduce la acumularea de resturi metalice în materialul supus reciclării, datorită proceselor de eroziune mecanică din utilajele de procesare. În scopul de a caracteriza reziduurile metalice prezente în HDPE recuperat, au fost efectuate teste de spectrofotometrie de absorbție atomică pentru următoarele metale: Ni, Cr, Al, V, Ti și Si. Rezultatele obținute sunt prezentate în (Tab. 3.2.2.).

Tab. 3.2.2. - Rezultatele analizelor de absorbție atomică de HDPE recuperate.

Metal	Ni	Cr	Al	Mg	V	Ti	Si
mg/g (ppm)	ND	13	95	130	ND	5200	200

ND nedetectat

În (Tab. 3.2.2.) se poate observa că metalele Ni și V nu s-au găsit, probabil că nu au fost în toate procesele de cataliză, de asemenea, deoarece acestea nu sunt de obicei folosite în formularea de coloranți și de umplură. Este bine cunoscut faptul ca HDPE poate fi sintetizată de obicei, prin intermediul proceselor Phillips și Ziegler. În procesul Ziegler catalizatorii sunt compusi din Ti, iar în procesul Phillips este Cr [29].

În analizele de reziduuri metalice prezența de Cr este mică, 13 ppm, dar prezența Ti este semnificativă. Ti găsit, este în jurul valorii de 5200 ppm, și poate fi atribuit reziduurilor

catalitice, precum și reziduurilor de umplere și pigmenți, cum ar fi oxid de titan, utilizat pentru a conferi culoarea albă materialelor termoplastice.

Dintre cele mai abundente elemente, Si ocupă locul al doilea, în jurul valorii de 200 ppm, care poate fi legat de reziduurile catalitice HDPE sintetizate cu catalizatorul Phillips. În ciuda Cr, fiind metal de bază pentru această sinteză, conform studiilor efectuate de către Moss și Zweifel [29], s-a observat că HDPE catalizează prin procesul Phillips, prezintă o rată mai mare de Si (85 ppm) decât cea de Cr (2,5 ppm).

Deși discuția se concentrează pe aceste două tipuri de catalizatori și respectiv a metalelor de tranziție, poate fi observat că și alte metale sunt prezente în cantități considerabile de exemplu, Mg și Al.

Variatatea de pigmenți și de umplutură utilizată în materialul reciclat face imposibil de a avea o corelare exactă între reziduuri de catalizatori și degradare de tip (cross-linking sau divizare).

b) Reometru cuplu

În reometru cuplu, proprietățile reologice sunt măsurată prin impunerea unui flux de glisare, de exemplu, în acest caz, de către rotirea unei limite superioare în formă de cuplu la o viteză unghiulară dată. Deși acest tip de reometru poate fi utilizat pentru a măsura cele mai mici tarife de forfecare ($<100 \text{ s}^{-1}$), se pot oferi informații importante reologice corelate cu structura moleculară a polimerului.

În cazul proprietăților vascoelastice în stare topită, G' și G'' pot varia în funcție de masa molară și de distribuția de masă molară. (Tab. 3.2.3.) indică valorile de pe axele x și y în cazul în care G' coincide cu G'' recuperat, reprocesat și stabilizat de HDPE.

Tab. 3.2.3. - Punctul de trecere în cazul în care $G' = G''$ de recuperat, reprocesat și stabilizat.

	$\omega(\text{rad})$	$G' = G'' (\text{Pa})$
Recuperat	9.20	39 455
Preprocesat	2.43	22 092
Stabilizat	9.25	36 869

Comparând valorile din (Tab.3.2.3) ilustrare în (Fig. 3.2.1.) se poate observa în mod clar faptul că aceste creșteri molare de masă și de distribuție, masa molară se extinde după ce HDPE este reprocesat. Acest comportament arată procesele de degradare care ar fi avut loc în

material. Creșterea în masă molară a polimerului, atunci când este reprocessat, poate fi din cauza formării de cross-linking care predomină în raport cu procesele de scindare a masei molare.

Degradarea prin reticulare predomină în HDPE convențional atunci când concentrația de forfecare, temperatura și oxigenul în mediu nu sunt prea mari. Variația distribuției în masă molară reflectă eterogenitatea, creșterea rămâne neschimbată din cauza sistemului de reprocessare. Excesul de antioxidant inhibă degradarea și materialul începe să arate o masă și o distribuție similare cu cele din materiale fără reprocessare.

c) Timpul de inducție a oxidării

În (Tab. 3.2.4.) se prezintă rezultatele OIT, în două exemplare pentru probele de material recuperate, reprocessate și stabilizate. Determinarea OIT prin DSC este, de obicei utilizată pentru a evalua performanța antioxidantilor primari în timpul reprocessării materialului, prin expunere într-o atmosferă de oxidant, la temperaturi ridicate și verificarea timpului necesar pentru oxidarea sa de a produce prin modificarea fluxului termic.

Conform rezultatelor din (Tab. 3.2.4.) materialele recuperate și reprocessate au prezentat aproape același timp inducție, arătând instabilitatea acestor materiale, în cazul în care sunt supuse la o atmosferă oxidantă și la temperaturi ridicate.

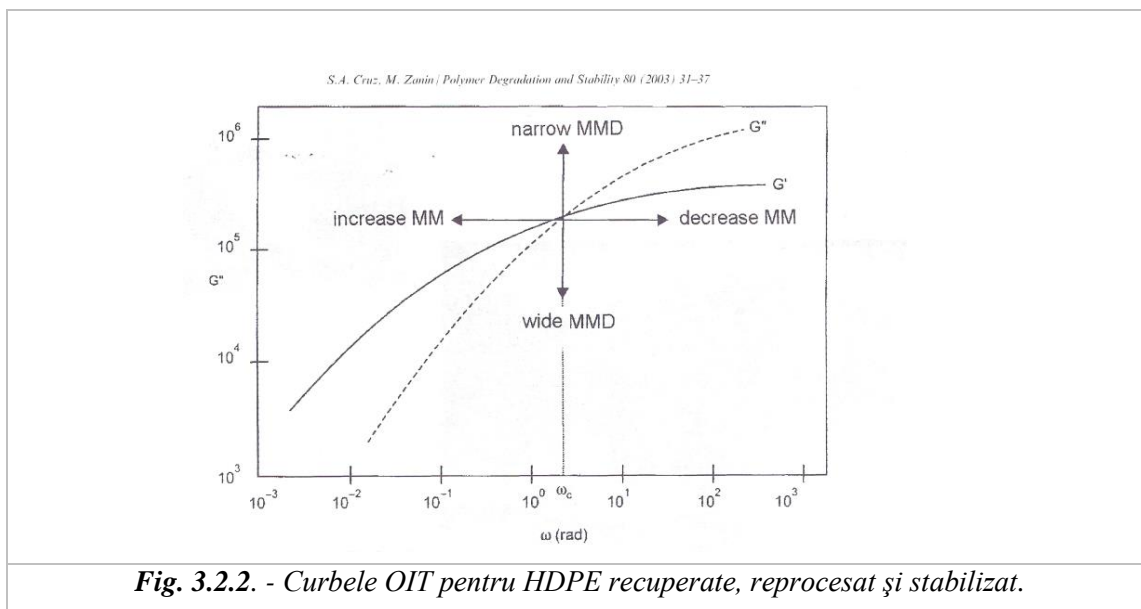
Tab. 3.2.4. - Rezultatele timpului de inducție oxidativ întocmit în dublu exemplar la recuperare, reprocessare și stabilizare de HDPE.

Eșantion	Timp de inducție (min)
Recuperat	3.6
Preprocesat	3.7
Stabilizat	60

Încorporarea unui stabilizator poate preveni acest efect, ceea ce duce la o creștere semnificativă a timpului de inducție. În (Fig. 3.2.2.) se prezintă rezultatele OIT privind aceste materiale, care arată în mod clar diferența între timpul de inducție și cel obținut, după încorporarea antioxidantilor. În ciuda timpului de inducție fiind același pentru ambele materiale recuperate și reprocessate, un aspect diferențiat poate fi identificat în (Fig. 3.2.2.) (curbe pentru recuperarea și reprocessarea materialelor).

Materialul reprocessat, imediat după începerea procesului oxidativ, prezintă o variație mai mare de flux de căldură față de materialul recuperat. Dacă se consideră că o mai mare

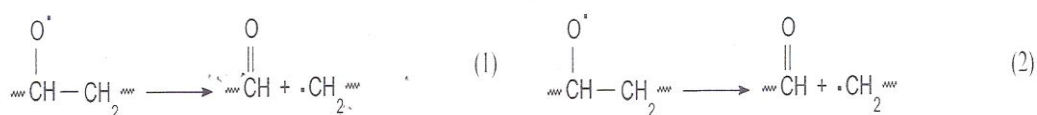
variație a fluxului de căldură, cantitatea de specii de oxidat este mai mare, este posibil să se concluzioneze că, în speciile cu mai mult material prelucrat sunt mult mai predispuse de a oxida în comparație cu materialul care nu a fost reprocessat. Este important să remarcăm faptul că acest efect, oricât de mic, poate fi verificat pentru toate probele, având în considerare testele duplicate.

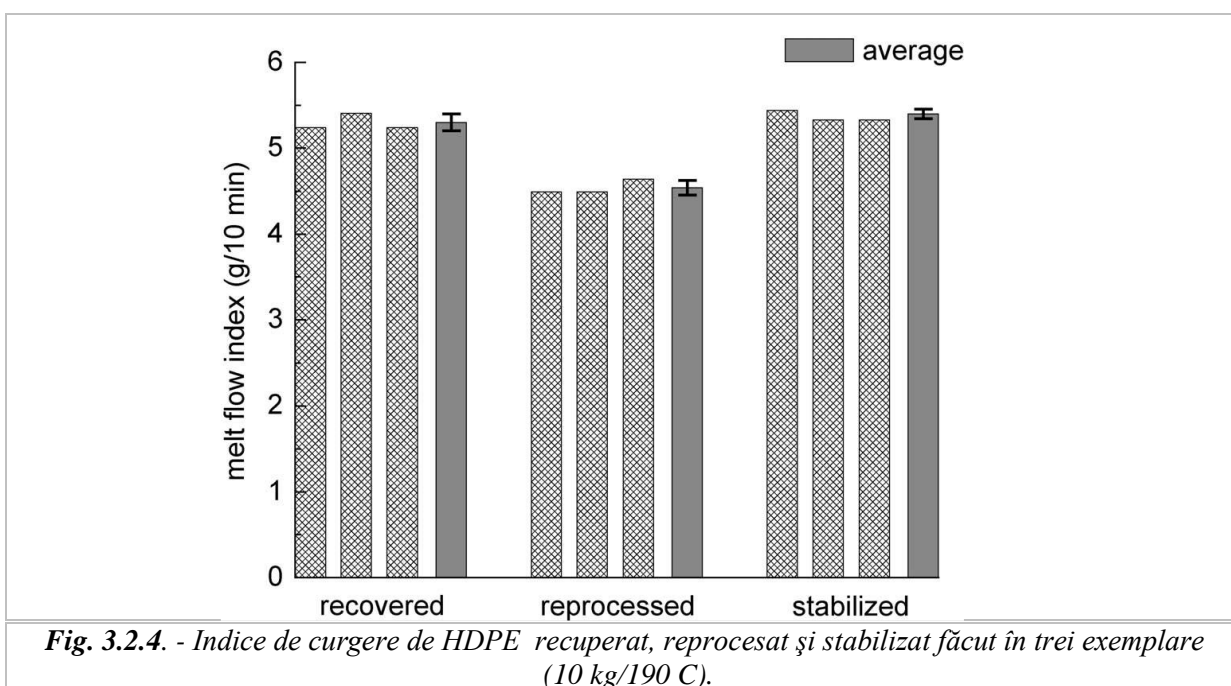
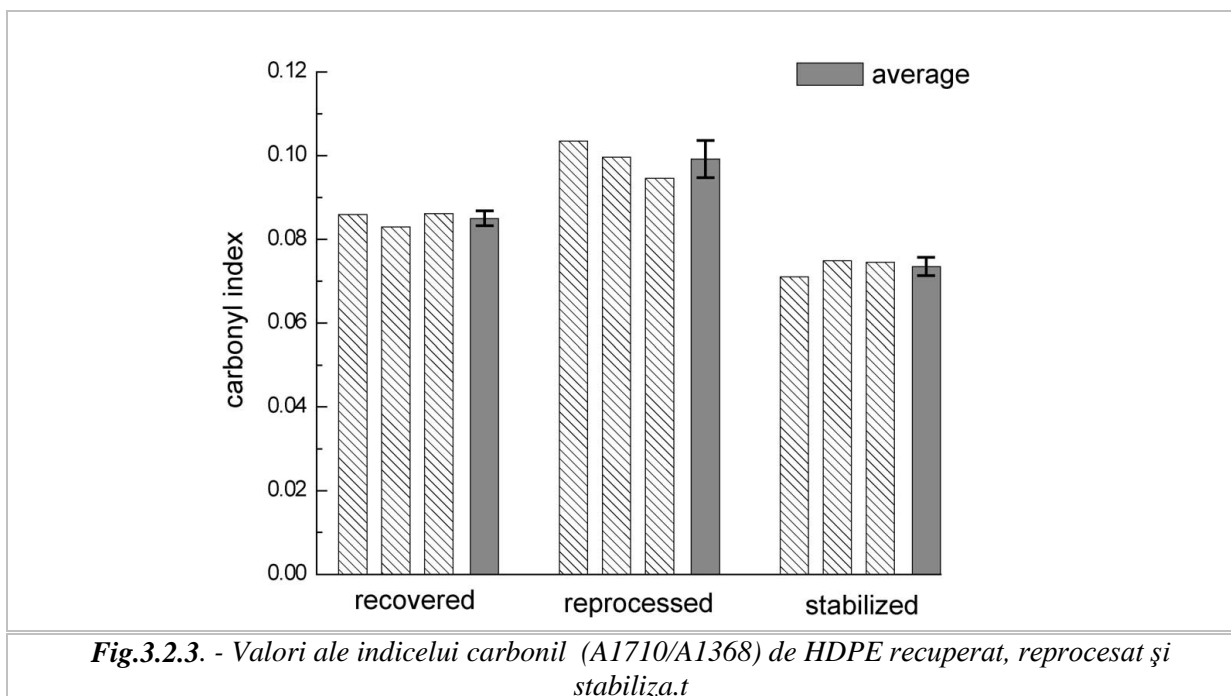


d) Indicele carbonil

În (Fig. 3.2.3.) se arată indicele carbonil, obținut ca raportul dintre zonele de absorbție ale vârfurilor carbonil (C=O) de la 1700 cm^{-1} și $\text{-CH}_2\text{-}$ la 1368 cm^{-1} , astfel încât să corecteze grosimea de variație, deoarece acest grup din urmă este invariant. Se poate observa că există o tendință de creștere a indicele carbonil pentru materialul reprocessat, și atunci când restabilizarea are loc, materialul prezintă niveluri comparabile și ușor mai scăzute în comparație cu valorile pentru materialul recuperat, demonstrând eficiența cantității și a tipului de stabilizator utilizat, cum s-a indicat anterior.

Formarea de carbonil (aldehide, acizi, g-lactone) ca urmare a proceselor de degradare derivă din b-scindarea radicalilor alcoxi și ruperea de radicali peroxi, așa cum sunt descrise în ecuațiile (1) și (2) [28].





S-a folosit ca aditiv, Irganox B215, compus dintr-un amestec de antioxidanți primar și secundar, evitându-se reacția de radicali liberi din faza de propagare și reacția de hidroperoxizii cu lanțuri intacte, descrescătoare, reducând astfel, formarea de grupări carbonil în lanțul de polimer, așa cum se vede în (Fig. 3.2.3.). Mulți autori [26,27,29] au verificat predominanța de degradare prin intermediul lanțului de reticulare pentru HDPE, cu toate acestea, este important faptul că pot să apară atât cross-linking cât și fenomene de scindare.

e) Indicele de curgere

Măsurătorile indicelui de curgere (în trei exemplare) a probelor de HDPE recuperat, reprocesat și stabilizat sunt prezentate în (Fig. 3.2.4.). Se poate observa că există o scădere a indicelui de curgere atunci când materialul este reprocesat, indicând o creștere a vâscozității și a masei molare a polimerului.

Acest comportament arată, de asemenea, că degradarea ar fi avut loc în material, așa cum a fost deja demonstrat de testele anterioare. Acesta poate fi, de asemenea, observat că după adăugarea a 0,2% din antioxidant indicele de curgere a rămas practic nemodificat în comparație cu materialul, fără reprocesare. Acest lucru arată din nou atât eficiența aditivilor folosiți cât și necesitatea de a fi utilizați în prelucrarea materialului în cauză.

Deși testele GPC au fost efectuate în această lucrare, nu vor fi raportate aici, deoarece, în ciuda tehnici GPC utilizată pe scară largă în studiul de variație în masă molară care decurge din procesele de degradare, aceasta nu a fost foarte concludentă din cauza faptului că numărul de masă molară medie (M_n), greutatea medie de masă molară (M_w) și valorile polidispersitate nu variază după prelucrarea și stabilizare.

La Mantia, Citta, Valenza și Roccasalvo [35], au raportat un comportament similar atunci când au analizat influența degradării pe HDPE reciclat. În conformitate cu acest studiu, prezența unor niveluri scăzute de degradare face curba de polidispersitate să rămână neschimbată și procesele de degradare a materialului să poată fi detectate.

3.3. DEGRADAREA LA RECICLAREA CHIMICĂ



Simbol chimic

În cadrul acestei anchete, au fost examinate reciclarea model și produsele bazate pe deșeurile LDPE, HDPE și PP prin două metode diferite: metoda tradițională de dizolvare/reprecipitare și tehnica mai provocatoare de piroliză. Prima aparține reciclării mecanice ce-a de-a doua reciclării chimice. În timpul primei tehnici, polimerul poate fi separat și reciclat utilizând un sistem de solvent/nonsolvent. În acest scop, diferiți solvenți/nonsolvenți au fost examinați la diferite procente în greutate și la diferite temperaturi,

folosind fie polimeri model ca materii prime, fie produse comerciale ale deșeurilor (ambalaje de film, pungi, țevi).

În plus, piroliza catalitică a fost efectuată într-un reactor cu pat fix, utilizând ca material fie model LDPE, HDPE și PP, fie deșeuri bazate pe acești polimeri. Au fost identificați toți compușii din fracțiile gazoase și petrol din piroliză.

Concluziile sunt foarte încurajatoare în ceea ce privește tehnicile alternative de reciclare a deșeurilor polimeri.

3.3.1. Materiale și metode

Polietilena model (LDPE și HDPE) și polipropilena (PP), au fost utilizate în acest studiu, împreună cu diferite produse comerciale (pelicule de ambalaj, saci, țevi, produse alimentare), realizate din acești polimeri. Solvenții utilizați (toluen, xilen, n-hexan) au fost de gradul reactiv. În toate experimentele de piroliză, a fost folosit un catalizator FCC cu următoarele caracteristici: suprafața totală: $178.4\text{m}^2/\text{g}$, zeolit Zona: $58.5\text{m}^2/\text{g}$, Z/M: 0,49, UCS: 24.26A °, Ni 150 ppm și V 367 ppm.

Procedura experimentală cuprinde: polimer (1 g) și solvent (20 ml) adăugate într-un balon echipat cu un condensator vertical și un agitator magnetic. Sistemul a fost încălzit pentru 30 de minute la temperatura dorită. Apoi, a fost răcit și soluția de polimer a fost turnată în mod corespunzător în nonsolvent. Polimerul a fost reprecipitat, spalat, filtrat și uscat într-un cuptor la $80\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 24 de ore.

Polimerul reciclat a fost obținut sub formă de pulbere sau granule. Xilenul și toluenul au fost folosiți ca solvenți, în timp ce n-hexan ca nonsolvent, alți parametri includ raportul volum cu solvent/nonsolvent: 1/3. Temperaturile și punctele de fierbere pentru fiecare solvent ($1400\text{ }^\circ\text{C}$ pentru xilen și $110\text{ }^\circ\text{C}$ pentru toluen) și polimerul la diverse concentrații.

Fourier transformă cu infraroșu (FT-IR) structura chimică a polimerilor model și a materialelor plastice, care a fost confirmată de către înregistrarea spectrelor IR înainte și după tehnica de reciclare. Instrumentul folosit a fost un FT-IR spectrofotometru Perkin-Elmer. Rezoluția de echipamente a fost de 4 cm^{-1} . Înregistrarea valorilor Gama a fost $450 - 4000\text{ cm}^{-1}$ și 16 spectrele au fost în medie pentru a reduce zgomotul.

Spectrul de frecvență comercial v5.0.1 (Perkin-Elmer SRL 1500F2429) a fost folosit pentru a calcula toate datele din spectre. Au fost utilizate filme subțiri polimerice în fiecare măsurătoare, formate de către o presă hidraulică, Paul-Otto Weber, la o temperatură de $20\text{ }^\circ\text{C}$ peste punctul de topire al fiecare polimer.

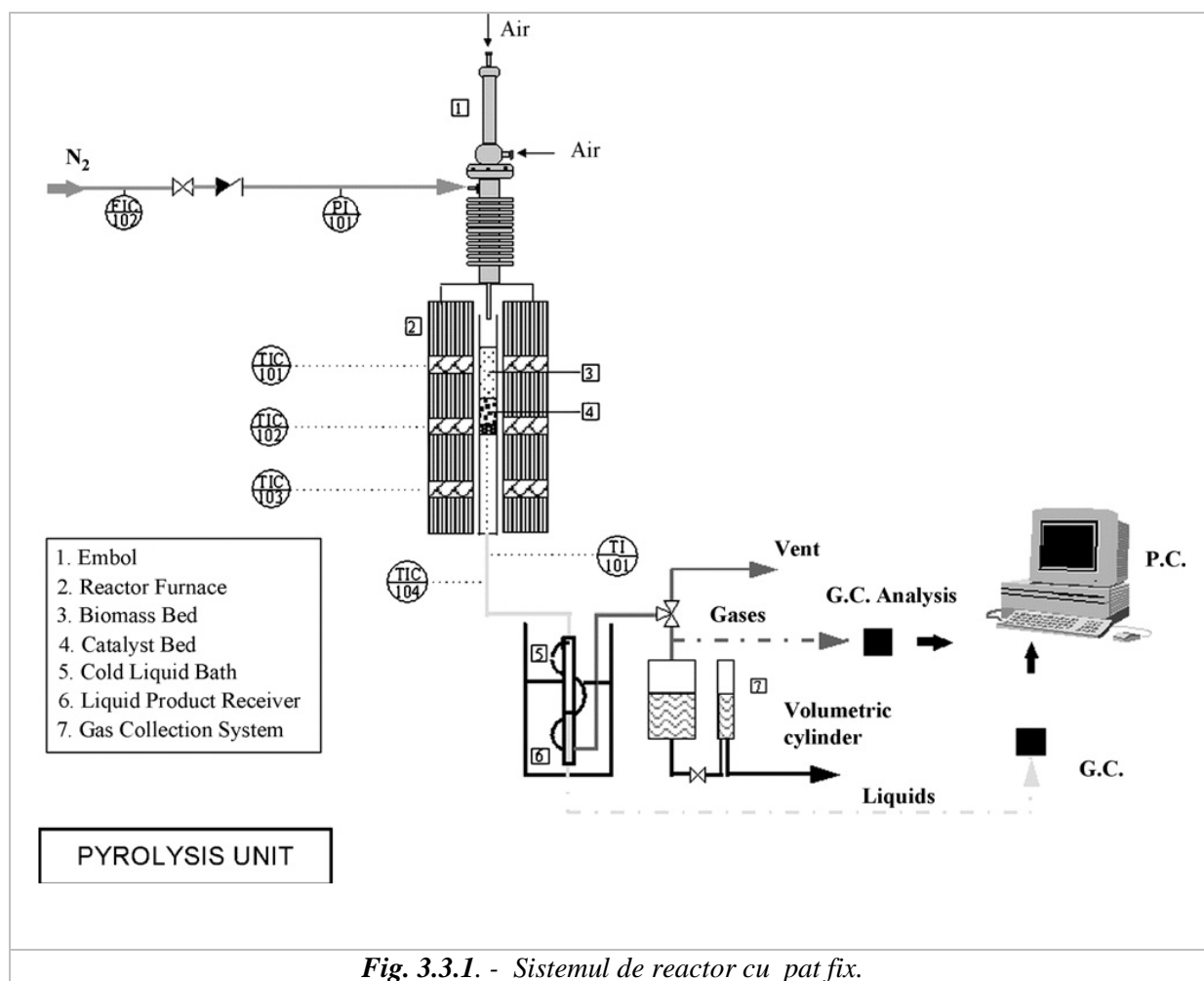


Fig. 3.3.1. - Sistemul de reactor cu pat fix.

Proprietățile mecanice la tracțiune au fost studiate la filme relativ subțiri de polimeri. Gantere în formă de tracțiune - exemplare de teste (porțiuni centrale, 5mm × 0,5 mm lungime grosime, gabaritul 22 mm) au fost tăiate din foi într-o presă de tăiere Wallace condiționate la 23 °C și umiditate relativă 55 – 60 % pentru 48 h. Stres-tulpina de date a fost obținută cu un model de Instron BlueHill 2 la tracțiune - testarea mașinilor, care a fost menținută în aceleași condiții și exploatate într-un ritm de 5 mm/min. Limita valorilor de curgere, rezistența la tracțiune și alungirea la rupere au fost determinate în conformitate cu ASTM D 1708 - 66.

Cel puțin cinci specimene au fost testate pentru fiecare probă și valorile medii raportate.

3.3.2. Piroliza

A fost utilizat în toate experimentele de piroliza un reactor cu pat fix, ilustrat în (Fig. 3.3.1.) la scară de laborator. Reactorul a fost umplut cu 0,7 g de catalizator FCC iar pistonul a

fost umplut cu polimer (1,5 g). Vata minerală de sticlă a fost plasată în partea de jos a reactorului, partea de sus a pistonului și în interiorul patului, în scopul de a separa catalizatorul de polimer. Sistemul a fost întotdeauna încălzit în prezența N₂ (30 ml / min) la o temperatură controlată în fiecare zonă a cuptorului.

De îndată ce temperaturile de reacție au fost atinse, polimerul a intrat în reactor și experimentul a început. Timpul experimentului a fost de 17 min, iar temperatura de reacție 450 °C. Atât experimentul (100 ml/min) cât și epurarea (30 ml/min), au fost efectuate în prezența N₂. Presiunea a fost controlată, înainte și după intrarea în pistonul din reactor pentru a identifica potențialul blocaj. Produsele lichide au fost colectate într-o baie de lichid (-17 °C) cantitativ și măsurate într-un receptor de sticlă cântărit în prealabil.

Produsele gazoase au fost colectate și măsurate. Probele lichide au fost analizate prin GC/MS într-un HP 5989 MS ENGINE (electroni de energie 70 eV; de emisie 300V; debitul de heliu: 0,7 cm³/min; coloană: HP 5 m/s). Produsele gazoase au fost analizate într-un HP 6890 GC, echipat cu patru coloane (precolumn: OV - 101; coloane: Porapak N, 5A sită moleculară și RT - Qplot și două detectoare (TCD și FID)). Cromatograful standardizat cu gaze, la concentrații cunoscute sub numele de amestecuri standard.

3.3.3. Rezultate și discuții

Reciclarea de LDPE, HDPE și PP prin tehnica de dizolvare/reprecipitare bazată pe principiul conform căruia polimerii, în general, pot fi dizolvați în solvenți cu valori similare ale parametrului de solubilitate, δ , au fost selectați pentru procesul de reciclare doi solvenți. Acești solvenți au fost xilenul [$\delta = 8,8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$] și toluenul [$\delta = 8,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$].

Poliiolefinele prezintă un parametru cu o valoare de solubilitate în apropiere de 8,0 (cal/cm³)^{1/2}. Au fost investigate pentru două sisteme de solvent/nonsolvent, trei temperaturi de dizolvare și patru concentrații inițiale de polimeri. Efectul acestor parametri privind recuperarea în procente din cele trei poliolefine model (LDPE, HDPE, PP) și mai multe produse comerciale pe bază de polimeri apar în (Tab. 3.3.1.). Este evident că în toate condițiile experimentale și pentru toate probele examinate în materie de recuperare, polimerul a fost mereu la înălțime. Xilenul s-a dovedit a fi un solvent foarte bun pentru toate poliolefinele examinate. O creștere a temperaturii de dizolvare conduce la valori crescute a polimerului recuperat. În schimb, creșterea concentrației polimerului în solvent duce la scăderea valorii, în principal din cauza dificultăților cauzate de vâscozitatea crescută a soluției.

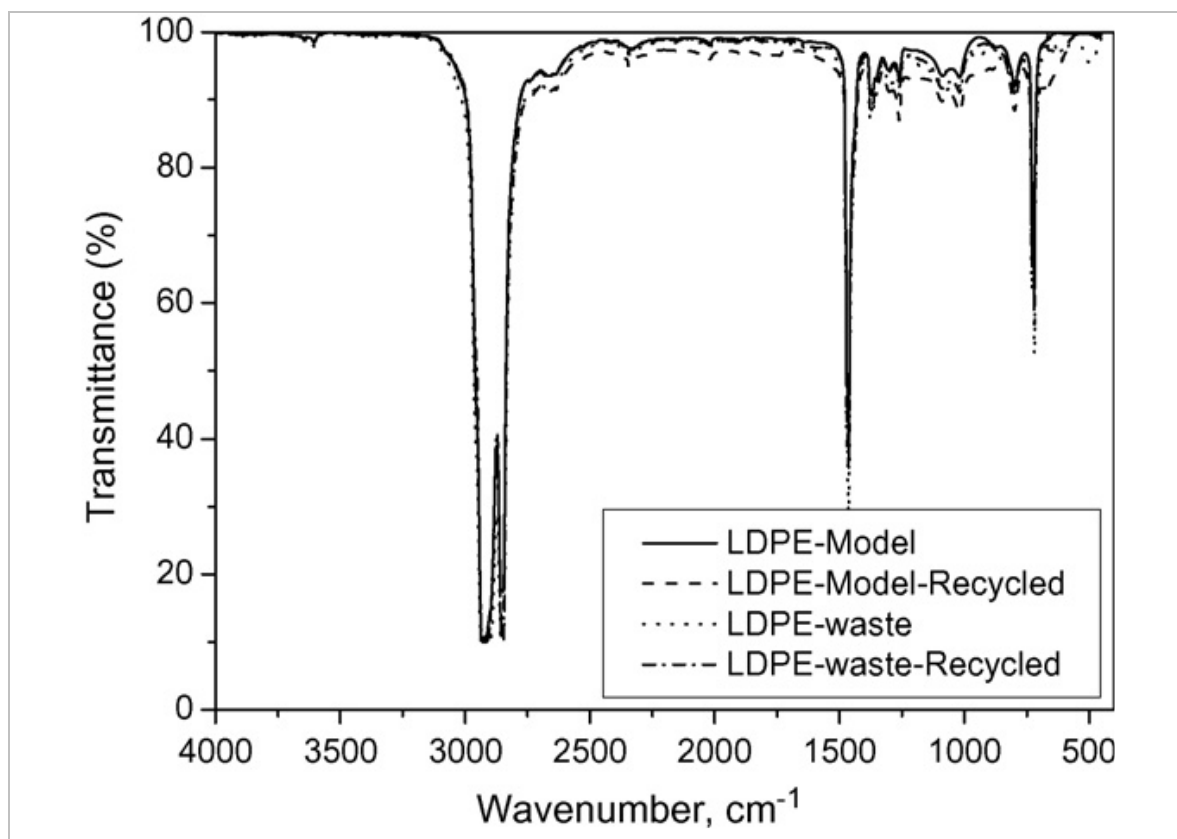


Fig. 3.3.2. - Spectrele FT-IR de model de LDPE și produsele comercial din plastic bazate pe LDPE înainte și după reciclare.

Ulterior, au fost investigate proprietățile polimerilor înainte și după tehnica de reciclare. Compararea FTIR spectrelor de solid obținute după reciclare a modelului LDPE sau a unui eșantion comercial bazate pe LDPE cu cea a polietilenei model identifică polimerul recuperat cu această tehnica.

Spectrele unui produs comercial din material plastic și modelul LDPE sunt prezentate în (Fig. 3.3.2.). Este evident că cele patru spectre (de exemplu, modelul de polimer și produsul de deșeuri înainte și după reciclare) sunt aproape identice. Aceleași rezultate au fost, de asemenea, obținute pentru HDPE și PP. În avans au fost investigate tracțiunea proprietăților mecanice ale polimerilor înainte și după reciclare.

Rezultatele măsurătorilor de la tracțiunea de rupere pentru model și produsele de deșeuri din plastic înainte și după reciclare sunt prezentate în (Tab. 3.3.2.) și (Tab. 3.3.3.). Datele sugerează, clasele reciclate (fie din polimeri modelul, fie din produsele reziduale) prezintă rezistență la tracțiune la niveluri de sarcină maximă competente cu cele ale polimerilor originali. Același lucru este valabil și pentru măsurătorile la tracțiunea de randament.

Chiar mai mult, există o indicație clară că, după reciclare modelul elastic crește probabil din cauza influenței fenomenelor de fracționare întâlnite în timpul dizolvării/reprecipitării (de exemplu, unde greutatea moleculară este mai mică fracțiunile pot rămâne solubile în faza de solvent/nonsolvent) precum și rolul aditivilor inițiali conținuți în materiile prime. [36-38]

Tab. 3.3.1. – Polimerul recuperat (wt.%), prin tehnica de dizolvare/reprecipitare

Solvent/nonsolvent	Temperatura (° C)	Concentrația (%, m / v)	LDPE	HDPE	PP
Toluen/n-hexan	110	5	97.7	96.7	98.2
Xilen/n-hexan	50	5	63.2	6.4	4.9
Xilen/n-hexan	100	5	98.9	98.3	75.5
Xilen/n-hexan	140	5	99.7	99.6	98.7
Xilen/n-hexan	140	10	99,8	99,7	99,7
Xilen/n-hexan	140	15	99,8	99,7	99,9
Xilen/n-hexan	140	20	95,9	99,4	97,4
Produsele comerciale de deșeuri					
Xilen/n-hexan	140	5	98.6 pelicule de ambalaj		
Xilen/n-hexan	140	5	99.6 pungă de plastic		
Xilen/n-hexan	140	5	98.8 țevă		
Xilen/n-hexan	140	5	98.3 alimente sac		
Xilen/n-hexan	140	5	98.5 sticla de plastic		
Xilen/n-hexan	140	5	99.0 capac din plastic		
Xilen/n-hexan	140	5	98.2 sticla din plastic		
Xilen/n-hexan	140	5	99.0 pahar din plastic		
Xilen/n-hexan	140	5	99.6 capac din plastic		

Tab.3.3.2.- Proprietăți mecanice ale polimerilor model înainte și după tehnica de reciclare.

	LDPE		HDPE		PP	
	Original	Reciclat	Original	Reciclat	Original	Recicla
Rezistența la sarcină maximă(MPa)	8,6	8,6	32,8	33,1	23,7	28,5
Alungirea la rupere (%)	83	146	550	553	620	682
Rezistența la randament (MPa)	8,6	8,6	14,4	14,9	18,5	21,3
Elasticitate (MPa)	303	360	104	128	297	354

Tab. 3.3.3. - Proprietăți mecanice ale deșeurilor de produse din plastic înainte și după tehnica de reciclare.

	LDPE		HDPE		PP	
	Original	Reciclat	Original	Reciclat	Original	Reciclat
Rezistența la sarcină	17,0	17,6	14,8	22,0	25,3	28,2

maximă(MPa)						
Alungirea la rupere (%)	711	722	721	732	602	652
Rezistența la randament (MPa)	8,8	8,9	14,8	17,2	23,3	25,0
Elasticitate (MPa)	175	182	189	250	626	674

3.3.4. Reciclarea LDPE, HDPE si PP prin piroliză

Cracarea termică sau piroliza, implică degradarea materialelor polimerice la încălzire în absența oxigenului (de obicei într-o atmosferă de azot). În timpul pirolizei temperaturile au crescut, în funcție de tipul de polimer, are loc scindare fie în lanț sau aleatorie a macromoleculelor. În primul caz monomerul poate să fie produs într-o sumă mare, în timp ce în al doilea, apare în principal în poliolefine (LDPE, HDPE, PP), valoarea de monomer produs este foarte scăzută. O revizuire privind tendințele actuale în reciclarea chimică de LDPE, HDPE si PP poate fi găsită în ref. [7].

În această anchetă, rezultatele sunt prezentate pe piroliza catalitică a modelului de LDPE, HDPE si PP folosind drept catalizator acid un FCC, precum și deșeurile de produse bazate pe acești polimeri. Valorile măsurate pentru mixul de produse apar în (Tab. 3.3.4.). Se constată că temperatura de piroliză, este destul de joasă, fracțiunea gazoasă a fost obținută de la toți polimerii. S-a observat că valorile relative de gaze și a fracțiunii de lichid depind foarte mult de tipul de polimer utilizat ca materie primă.

Tab. 3.3.4. - Mixul de produse din piroliza catalitică de LDPE, HDPE si PP.

Polimer	Temperatură(° C)	Gaz	Lichid (wt.%)	Reziduu (wt%)
model de polimeri				
LDPE	450	0,5	46,6	52,9
HDPE	450	0,5	38,5	61,0
PP	450	6,2	67,3	26,5
Deșeuri de produse				
LDPE	450	8,5	72,1	19,4
HDPE	450	3,3	44,2	52,5
PP	450	15,3	64,7	20,0

Astfel, a fost observată descompunere mai mare la PP, urmată de LDPE și HDPE. Se pare că polimerii ramificați mai mult, sunt mai puțin stabili în degradarea termică. În plus, deoarece produsul deșeurilor angajați pe baza LDPE (adică o pungă de plastic) a fost foarte subțire, degradarea acestuia a fost mai bună și cu un randament ridicat. Compoziția produsului gazos depinde de tipul polimerului, așa cum este ilustrat în (Tab. 3.3.5.). S-a observat că în

urma cracării poliolefinelor model nu se produce CO sau CO₂, deoarece nu există atomi de oxigen în macromolecule lor.

Cu toate acestea, unele cantități au fost măsurate în deșeuri, deoarece acestea conțin aditivi, care, probabil, includ atomi de oxigen. În plus, în toți polimerii examinați seriile de alcani și alchene au fost produse de la C₁ la C₅, cu procent mai mare pentru toate eșantioanele observate la C₄. În cele din urmă, compușii identificați în fracțiunea de lichid din piroliza de polimeri model apar în (Tab. 3.3.6.).

Tab. 3.3.5. - *Componența fracțiunii gazoase din piroliza catalitică a modelului LDPE, HDPE și PP produse de deșeuri pe baza acestor polimeri (% wt. pe polimer).*

	Polimeri model			Produse reziduale		
	LDPE	HDPE	PP	LDPE	HDPE	PP
Pe bază de hidrogen, H ₂	0,001	0,001	0,002	0,02	0,00	0,01
De dioxid de carbon, CO ₂	0,000	0,000	0,000	2,90	0,00	0,64
Monoxidul de carbon, CO	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00
Metan, CH ₄	0,002	0,001	0,030	0,03	0,01	0,04
Etan, C ₂ H ₆	0,003	0,002	0,072	0,00	0,01	0,11
Etilenă, C ₂ H ₄	0,004	0,002	0,026	0,03	0,02	0,05
Propan, C ₃ H ₈	0,011	0,007	0,060	0,03	0,05	0,10
Propilenă, C ₃ H ₆	0,068	0,058	1,101	0,65	0,44	2,73
nC ₄	0,190	0,176	2,565	1,76	1,25	6,21
nC ₅	0,050	0,057	1,003	0,74	0,37	2,47
IC ₅	0,080	0,119	0,664	1,28	0,69	1,52
C ₆	0,047	0,062	0,717	1,11	0,44	1,45
Total	0,456	0,485	6,240	8,5	3,28	15,33

Un amestec de hidrocarburi, a fost stabilit pentru toate cele trei probele din regiunea de combustibili comerciali. S-a constatat că cea mai mare parte este de compuși alifatici (normală și izo-alcani și alchene iso-), cu doar o proporție mică de substanțe aromatice. Acest lucru se datorează temperaturii de piroliză destul de scăzută.

În plus, o analiză detaliată a tuturor hidrocarburilor, detectate în fracțiunea lichidă de piroliză, a deșeurilor de produse bazate pe HDPE și LDPE apar în (Tab 3.3.7.) și (Tab. 3.3.8.) S-a observat că piroliza pungii de plastic realizate din LDPE conduce la o fracțiune în principal la nivelul C₇ - C₁₂, care se află în regiunea - benzină, de asemenea, componentele principale au fost și iso-alcani sau iso-alchene.

Tab.3.3.6. - *Compuși identificați în fracțiunea lichidă din piroliza catalitică a modelului LDPE, HDPE și PP (% wt. pe fracțiune de lichid).*

Polimer	LDPE	HDPE	PP
i-C ₆	-	2.9	1.6
C ₇	0.8	1.9	-
i-C ₇	1.4	2.9	1.0
C ₈ =	3.9	2.0	3.4
i-C ₈	0.3	1.8	2.1
C ₉	1.4	4.3	2.6
C ₁₀	8.0	5.7	5.2
C ₁₁	6.4	2.5	4.1
C ₁₂	8.1	4.7	9.1
C ₁₃	3.7	2.9	1.8
C ₁₄	7.9	6.1	6.3
C ₁₅ (+)	38,4	36,5	37,7
Naftene	7.1	21.4	7.9
Aromatice	2.9	0,8	0,6
Alți compuși	9,7	3,6	16.6

Tab. 3.3. 7. - Compuși identificați în fracțiunea lichidă din piroliza catalitică a deșeurilor de produse HDPE (% wt. pe fracțiune de lichid).

Numărul de carbon	n-alcani	n-alkene	iso-alcani	iso-alchenelor	naftene	aromatici	Total
C ₆				0.5	0,1		0,6
C ₇	0,2	0,2	0,3	1,4	0,5		2,6
C ₈		2,5	2,4	1,4	0,3	1,5	8,1
C ₉	0,3	0,5	2,4	2,7	1,2	1,4	8,5
C ₁₀	0,7	0,8	2,3	1,6	1,1	2,4	8,9
C ₁₁		3,1	3,2	0,8	0,2	0,4	7,7
C ₁₂	1,3	6,0	2,4	1,2	0,5		11,4
C ₁₃	0,9	3,0	2,1	0,5	0,3		6,8
C ₁₄	1,6	10,2	0,5		0,2		12,5
C ₁₅	1,9	2,9	0,9		0,2		5,9
C ₁₆	0,8	6,5	0,2				7,5
C ₁₇	0,7	0,4					1,1
C ₁₈	0,2	1,4	0,2				1,8
C ₁₉	0,8	1,9					2,7
C ₂₀	1,6	0,5					2,1
Total	11,0	39,9	16,9	10,1	4,6	5,7	88,2

Tab. 3.3.8. - Compuși identificați în fracțiunea lichidă din piroliza catalitică a deșeurilor de produse LDPE (% wt. pe fracțiune de lichid).

Numărul de carbon	n-alcani	n-alkene	iso-alcani	iso-alchenelor	naftene	aromatici	Total
-------------------	----------	----------	------------	----------------	---------	-----------	-------

C ₆				4,4	0,6		5,0
C ₇		0,8	4,8	6,0	1,6		13,2
C ₈		3,9	5,3	7,0	2,7	5,2	24,1
C ₉	0,3	1,7	3,5	4,4	3,6	9,0	22,5
C ₁₀	0,2	1,9	2,2	2,4	1,2	7,6	15,5
C ₁₁		0,9	4,2	1,0	1,8	3,8	11,7
C ₁₂	0,1	1,4	0,3	0,6	0,3	0,2	2,9
C ₁₃	0,1		1,1	1,0			2,2
C ₁₄		0,1		0,3			0,4
Total	0,7	10,7	21,4	27,1	11,8	25,8	97,5

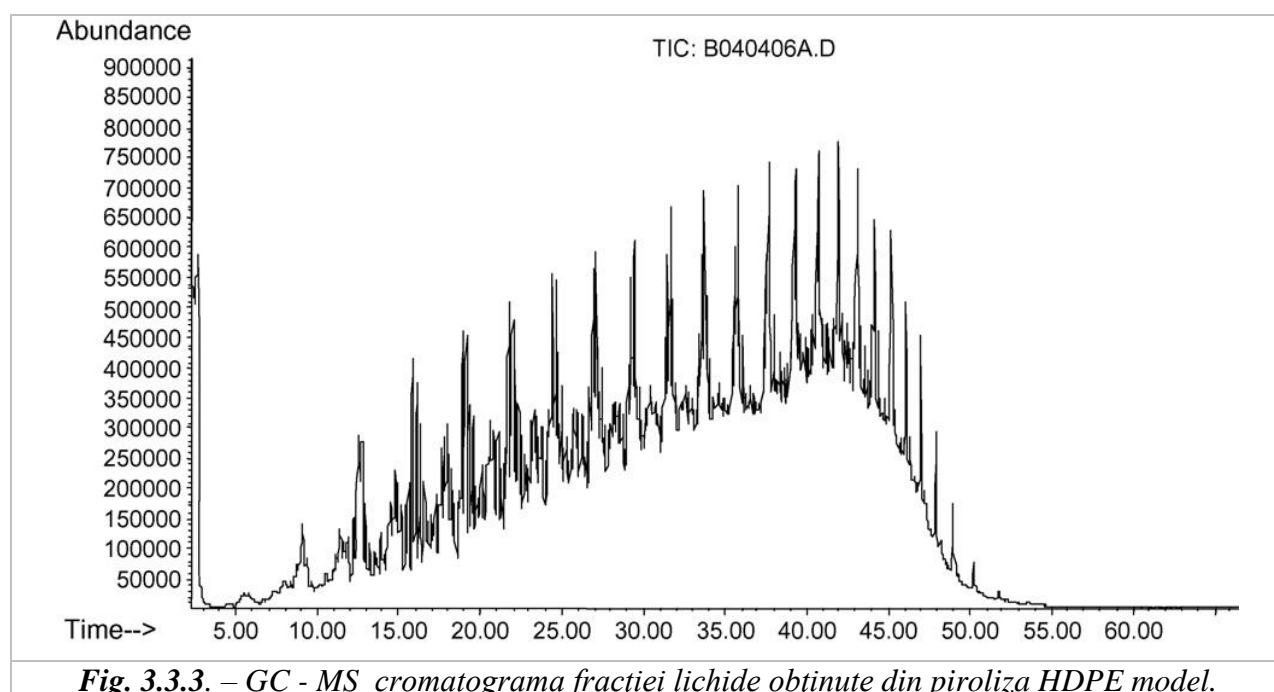


Fig. 3.3.3. – GC - MS cromatograma fracției lichide obținute din piroliza HDPE model.

În schimb, în hidrocarburi, HDPE bazate pe produse de deșeuri mai mari au fost detectate ca și componente principale alchenele normale. Un exemplu tipic de diagramă GC-MS pentru partea lichidă luată de la modelul HDPE prin piroliză este ilustrat în (Fig. 3.3.3.) - caracteristica liniei pentru hidrocarburi cu număr diferit de atomi de carbon. De asemenea, este clar că acestea nu sunt linii unice, ceea ce înseamnă existența unor alcani, alchene și alcadiene având același număr de atomi de carbon.

4. BIBLIOGRAFIE

- [1] <http://www.plasticseurope.org>.
- [2] <http://www.apme.org>.
- [3] J. Scheirs, Polymer Recycling, J. Wiley & Sons, W. Sussex, 1998.
- [4] D. S. Achilias, G.P. Karayannidis, reciclarea chimica a PET în cadru de dezvoltare durabilă, poluanți solului apei aerului. Focus 4 (2004) 385-396.
- [5] G.P. Karayannidis, D.S. Achilias, chimice de reciclare din poli (etilen tereftalat), Macromol. Mater. Eng. 292 (2007) 128-146.
- [6] J. Aguado, D.P. Serrano, în: J.H. Clark (Ed.), Reciclarea materiei prime din plastic Deșeuri, Societatea Regala de Chimie, Cambridge, 1999.
- [7] D. S. Achilias, P. Megalokonomos, G.P. Karayannidis, tendințele actuale în reciclarea chimica de poliolefine, J. Mediu. Prot. Ecol. 7 (2006) 407 - 413.
- [8] W. Kaminski, B. Schlesselmann, C. Simon, olefine din poliolefine și materiale plastice mixte prin piroliza, J. Anal. Appl. Pyrol. 32 (1995) 19-27.
- [9] Kenneth S. Whiteley, T. Geoffrey Heggs, Hartmut Koch, Ralph L. Mawer, Wolfgang Immel, "Polyolefins" în enciclopedie Ullmann de Chimie Industrială 2005, Wiley-VCH, Weinheim. Doi : 10.1002/14356007.a21_487
- [10] PE Moore *polipropilenă Manual Polimerizare, caracterizarea, Proprietăți, prelucrare, Aplicații*, Publishers Hanser: New York, 1996
- [11] "Istoria Winnington în procesul" . *Aceasta este Cheshire*. 23 august 2006. Arhivat de la original, pe Adus de 5 decembrie 2006.
- [12] "Poly - plastic All Star" . *Popular Mechanics* (popular Mecanică firmă): 126. Iulie 1949. <http://books.google.com/books?id=GtdAAAAMBAJ&pg=PA126>.
- [13] Peter JT Morris (2005) *Pionierii polimer: O istorie popular de Știință și Tehnologie din molecule mari*. Chemical Heritage Foundation. p.. 76. ISBN 0-941901-03-3 . <http://books.google.com/?id=GjtJfmxvSWgC&pg=PA76> .
- [14] A. Uddin, K. Koizumi, K. Murata, Y. Sakata, degradare termică și catalitică de tipuri diferite structural de polietilenă în păcură, Polym. Degrad. Stab. 56 (1997) 37-44.
- [15] G. Manos, I. Yusof, N.H. Gangas, N. Papayannakos, reciclare terțiar de polietilenă de combustibil de hidrocarburi prin cracare catalitică peste aluminiu argile stâlp, combustibili Energie 16 (2002) 485-489.
- [16] D. Serrano, J. Aguado, J. Escola, J. Rodriguez, G. San Miguel, o anchetă în degradare catalitică a LDPE cu ajutorul Py-GC/MS, J. Anal. Appl. Pyrol. 74 (2005) 370-378.

- [17] C.D. Papaspyrides, J.G. Poulakis, P. C. Varelides, Amodel proces de reciclare de polietilenă de joasă densitate, Res. Conserv. Recycl. 12 (1994) 177-184.
- [18] J.G. Poulakis, C.D. Papaspyrides, Reciclare de polipropilenă de dizolvare/Tehnica reprecipitation: I. Un studiu de model, Res. Conserv. Recycl. 20 (1997) 31-41.
- [19] J.G. Poulakis, C.D. Papaspyrides, tehnica de dizolvare / reprecipitation aplicate pe polietilena de inalta densitate: I. Modelul de reciclare experimente, Adv. Polym. Tehnic. 14 alineatul (3) (1995) 237-242.
- [20] G. Pappa, C. Boukouvalas, C. Giannaris, N. Ntaras, V. Zografos, K. Magoulas, A. Lygeros, D. Tassios, dizolvarea selectivă / precipitații tehnica de polimer de reciclare: o unitate de aplicație pilot, Res. Conserv. Recycl. 34 (2001) 33.
- [21] Ghiță, Simona. „Strategia investițională pentru implementarea sistemului integrat de gestionare a deșeurilor în România, în vederea îndeplinirii angajamentelor de aderare la Uniunea Europeană”. http://www.ccir.ro/forum/prezentari/mediu/Simona_Ghita.ppt.
- [22] Afacerea gunoiul, 1 August 2005, wall-street.ro, accesat la 26 februarie 2010
- [23] Companiile membre Eco-Rom au avut afaceri de aproximativ 1 mld. euro, 13 Februarie 2007, wall-street.ro,