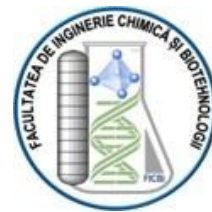




Universitatea Națională de Știință și Tehnologie  
POLITEHNICA București  
Școala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii



# TEZĂ DE DOCTORAT

## -REZUMAT-

*Valorificarea deșeurilor din polietilentereftalat (PET) în  
contextul economiei circulare*

*Recovery of polyethylene terephthalate (PET) waste in the  
context of circular economy*

Autor: Drd. Ing. Adriana-Cornelia Mârșolea (Cristea)

Conducător de doctorat: Prof. Dr. Ing. Cristina Orbeci

## CUPRINS

Introducere .....	8
I. Studiu documentar .....	11
Capitolul 1 - Economia circulară .....	12
1.1 Cadrul general .....	12
1.2. Importanța și beneficii .....	13
1.3 Cadrul legislativ la nivel european și național .....	16
1.3.1. Strategia europeană pentru materialele plastice, în contextual economiei circulară.....	16
1.3.2. Cadrul legislativ național privind managementul deșeurilor.....	29
Capitolul 2 - Materialele plastice în economia circulară.....	40
2.1. Producția și consumul de materiale plastice .....	40
2.2. Clasificarea și impactul materialelor plastice .....	41
2.2.3 Valorificarea deșeurilor din materiale plastice .....	50
Capitolul 3 - Polietilentereftalat (PET) .....	52
3.1. PET în viața cotidiană .....	52
3.1.1. Sinteza și proprietățile PET-ului .....	52
3.1.2. Utilizări ale PET-ului .....	54
3.2. Metode de degradare a PET-ului .....	55
3.2.1. Degradarea hidrolitică .....	55
3.2.2. Degradarea termică.....	56
3.2.3 Biodegradarea.....	56
3.3. Metode de reciclare PET .....	57
II. Contribuții originale .....	59
Obiectivele cercetării .....	60
Capitolul 4 - Materiale și metode experimentale.....	62

4.1. Materiale și reactivi .....	62
4.1.1. Deșeurile de polietilentereftalat .....	62
4.1.2. Agenți de umplere .....	63
4.2. Metode de caracterizare .....	70
4.2.1. Extracția în fază solidă .....	70
4.2.2. Cromatografie lichidă cuplată cu spectrometrie de masă (LC/MS) .....	71
4.2.3. Cromatografia de gel cu permeație .....	72
4.2.4. Teste de reologie .....	72
4.2.5. Fluorescența de raze X .....	73
4.2.6. Analiza FT-IR .....	73
4.2.7. SEM și EDX .....	74
4.2.8. Determinarea densității spumelor de poliuretan martor și de pur modificat .....	74
4.2.9. Teste de compresiune.....	74
4.2.10. Analize termice.....	75
4.2.11. Determinarea consumului chimic de oxigen (CCO – Cr).....	76
Capitolul 5 - Migrarea și levigarea Bisfenolului A din recipientele de apă de tip PET .....	78
5.1. Levigarea și migrarea Bisfenolului A .....	78
5.2. Influența temperaturii asupra migrării Bisfenolului A .....	80
5.3. Influența timpului de păstrare asupra migrării Bisfenolului A.....	81
5.4. Levigarea Bisfenolului A din recipientele de tip PET .....	85
5.5. Concluzii parțiale .....	86
Capitolul 6 - Levigarea PET din recipientele de apă.....	87
6.1. Teste de levigare a compușilor organici din recipientele de tip PET .....	87
6.2. Influența condițiilor de păstrare a recipientelor asupra mobilității contaminanților organici .....	88

6.3. Concluzii parțiale .....	95
Capitolul 7 - Valorificarea deșeurilor de polietilenterftalat sub formă de materiale compozite .....	96
7.1. Sinteza materialelor compozite .....	96
7.1.1. Depolimerizarea - glicoliza PET .....	96
7.1.2. Sinteza spumei poliuretanică .....	100
7.2. Caracterizarea materialelor compozite poliuretanică .....	103
7.2.1. Caracterizarea spectrală FT-IR .....	103
7.2.2. Determinarea densității materialelor compozite .....	105
7.2.3. Microscopie SEM și cartografiere EDX pentru spumele poliuretanică .....	106
7.2.4. Rezistența mecanică .....	114
7.2.5. Rezistența termică .....	118
7.2.6. Utilizarea compozitelor poliuretanică cu cenușă de pirită pentru reținerea ionilor de Hg <sup>2+</sup> din apa contaminată .....	121
7.3. Concluzii parțiale .....	123
Capitolul 8 - Valorificarea PET sub formă de spumă poliuretanică flexibilă .....	125
8.1. Sinteza spumei poliuretanică .....	125
8.1.1. Caracterizarea poliolului pe bază de PET și sinteza spumei poliuretanică .....	125
8.1.3. Reologia PET-ului depolimerizat și a componentei A .....	127
8.2. Caracterizarea spumei poliuretanică .....	133
8.2.1. Analiza FT-IR a spumelor poliuretanică .....	133
8.2.2. Analiza SEM și EDX a spumelor poliuretanică .....	136
8.2.3. Teste de compresiune a spumei poliuretanică .....	149
8.2.4. Analiza termică .....	151
8.3. Concluzii parțiale .....	155
Capitolul 9 - Concluzii .....	157

*Valorificarea deșeurilor din polietilentereftalat (PET)  
în contextul economiei circulare*

---

9.1. Concluzii generale.....	157
9.2. Contribuții originale și perspective viitoare .....	160
Listă de lucrări publicate .....	162
Participare la conferință .....	162
Bibliografie.....	162
Listă abrevieri.....	175
Listă figuri .....	177
Listă tabele .....	183

**Cuvinte cheie: deșeuri, polietilentereftalat (PET), bisfenol A, economie circulară**

## INTRODUCERE

Necesitatea abordării acestei teme de cercetare, derivă din adoptarea unor mecanisme care să asigure o redresare durabilă pe termen lung, în ceea ce privește parcursul României, către o economie circulară, vizând cu precădere, valorificarea deșeurilor din materialele plastice, acțiune menită să atingă parametrii optimi către o economie circulară.

Într-o lume interconectată la tendințele globale, abordarea acestei teme de cercetare, reprezintă o adevărată provocare, dat fiind faptul, că în pofida declarațiilor bine intenționate, acțiunile concrete în direcția realizării unei economii circulare au fost extrem de puține, iar susținerea lor din punct de vedere financiar a fost precară, ceea ce a dus la un dezechilibru în realizarea acestui parcurs către o economie circulară. Noutatea și originalitatea acestei teme de cercetare, constă în valorificarea materialelor plastice, în particular a polietilentereftalatului (PET) prin obținerea de materiale noi, precum și a altor tipuri de deșeuri - cenușă de pirită și nămol roșu, respectiv agenți de umplere cenușă de termocentrală sau deșeuri CRT.

Teza de doctorat este structurată în două părți intitulate: studiul documentar în care sunt prezentate acțiunile menite să contribuie la asigurarea obiectivelor specifice conceptului de sustenabilitate și activitatea de cercetare originală, care cuprinde rezultatele experimentale desfășurate în cadrul stagiului doctoral.

Capitolul 1 este axat pe aspectele privind importanța și beneficiile implementării conceptului de economie circulară, precum și pe prezentarea cadrului legislativ, actualizat la nivel european și național.

În cadrul acestui capitol, studiul de literatură a evidențiat importanța economiei circulare cu accent pe domeniul materialelor plastice, respectiv aspecte referitoare la impactul materialelor plastice asupra atât a sănătății umane cât și a mediului înconjurător cu accent pe strategia națională privind utilizarea materialelor plastice.

Capitolul 2 prezintă aspecte referitoare la clasificarea și valorificarea materialelor plastice din punct de vedere al economiei circulare iar în capitolul 3 sunt descrise caracteristicile ambalajelor din polietilentereftalat (PET) precum și metode de degradare și reciclare, a polietilenterftalatului.

În cadrul capitolului 4, primul capitol din partea a doua a tezei de doctorat, este prezentată justificarea alegerii temei, scopul și obiectivele tezei de doctorat, respectiv materialele și metodele experimentale care au stat la baza studiului, obținerea și caracterizarea materialelor compozite noi obținute prin reciclarea polietilentereftalatului (PET), analizele care au stat la baza depolimerizării polietilentereftalatului (PET).

Capitolul 5 descrie testele de migrare și de levigare a contaminantului organic de tip Bisfenol A, influența temperaturii și a timpului de păstrare a apei necarbogazoase în recipientele din polietilentereftalat (PET), iar capitolul 6 prezintă influența condițiilor de depozitare asupra recipientelor din polietilentereftalat (PET) prin studierea migrării compușilor organici și prin utilizarea de teste de levigare.

Capitolele 7 și 8 descriu sinteza și caracterizarea materialelor compozite obținute în urma depolimerizării polietilentereftalatului (PET), urmate de valorificarea acestora.

Capitolul 9 este dedicat concluziilor generale rezultate în urma studiilor experimentale care au stat la baza cercetărilor originale.

Teza se încheie cu prezentarea contribuțiilor originale, perspectivelor ulterioare de dezvoltare a cercetării, a listei de lucrări publicate și a conferințelor la care au fost diseminate rezultatele experimentale, precum și a referințelor bibliografice.

Teza cuprinde 186 pagini, 69 de figuri, 23 de tabele și 110 de referințe bibliografice.

Rezultatele acestei lucrări au fost valorificate prin 4 publicații din care 2 articole în jurnale cotate ISI și 1 articol în Buletinul Științific UPB plus 1 articol în curs de publicare. De asemenea, rezultatele au fost prezentate la 1 conferință internațională.

## I. STUDIU DOCUMENTAR

Conceptul de economie circulară este un model nou de abordare a producției și a consumului de produse și a deșeurilor rezultate.

Tranziția de la un model liniar de tip materie primă – procesare – consum – deșeu rezultat în ultimii 100 de ani, model care a contribuit la o epuizare rapidă a resurselor, dar și la creșterea explozivă a cantității de deșeuri, la un sistem circular astfel încât, deșeurile rezultate în urma consumului să devină valorificabile sub formă de materii prime secundare reprezintă un proces complex și cu o abordare strategică. Așadar conceptul de circularitate este în strânsă legătură cu cel al eficienței utilizării resurselor naturale la nivel de sistem, respectiv de-a lungul întregului ciclu de viață a produselor, precum și cu transformarea deșeurilor în produse noi.

Importanța gestionării eficiente a deșeurilor are ca obiectiv general prevenirea și diminuarea impactului asupra mediului. Reciclarea și contabilizarea produselor vor contribui la diminuarea epuizării resurselor naturale și la reducerea semnificativă a pierderii biodiversității.

Economia circulară are drept scop reciclarea deșeurilor în detrimentul depozitării acestora, cunoscut fiind faptul că o gestionare eficientă aduce beneficii reale mediului și sănătății umane dar și economiei în ansamblul său.

### **Polietilentereftalat (PET)**

Polietilentereftalat (PET) este un tip de plastic care este neted, transparent și relativ subțire. PET-ul este utilizat în mod obișnuit pentru producția recipientelor pentru îmbutelierea băuturilor răcoritoare și alcoolice și ambalarea unor alimente. PET-ul acționează, de asemenea, ca barieră pentru gaze împiedicând astfel pătrunderea oxigenului la alimentele ambalate [19]. Materialele plastice din PET pot devenii periculoase în diverse condiții severe de mediu deoarece crește riscul ca anumiți contaminanți, cum ar fi acetaldehida, stibiu, ftalați etc., să migreze în alimentele ambalate.



În ceea ce privește reducerea efectelor toxice ale deșeurilor de plastic asupra mediului și sănătății publice, managementul deșeurilor joacă un rol major. Pentru reducerea globală a deșeurilor din materiale plastice și poluarea oceanelor este nevoie de îmbunătățiri privind colectarea, tratarea și eliminarea adecvată a deșeurilor de materiale plastice [32].

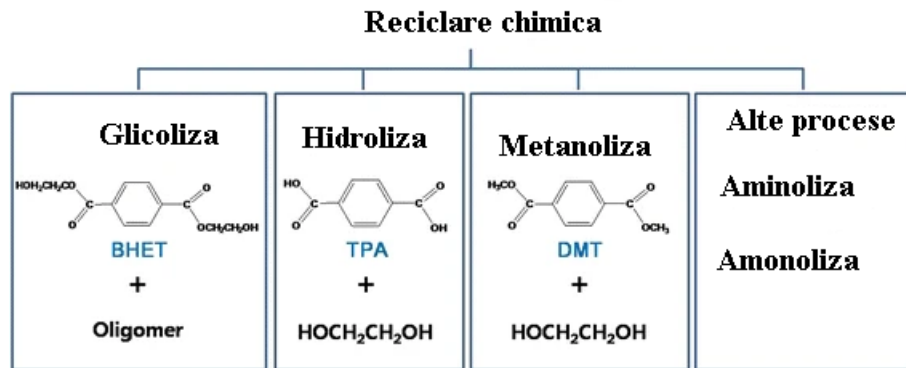
Valorificarea deșeurilor din materiale plastice în scopul reducerii poluării mediului se poate realiza prin încurajarea reciclării acestora pentru fabricarea de noi produse care să respecte standardele de calitate în vigoare. Această inițiativă poate conduce la diminuarea impactului negativ asupra mediului și la îmbunătățirea calității sănătății populației [37].

PET se obține în urma reacției dintre bis(2-hidroxi etil tereftalat) și etilen glicol. Deoarece PET-ul are proprietăți extrem de bune vis a vis de rezistența la apă, este adesea folosit pentru fabricarea sticlelor de plastic pentru apă minerală, alcool și băuturi. PET-ul este ușor reciclabil și are numărul "1" ca simbol de reciclare. Potrivit unui număr mare de rapoarte la nivel mondial, PET-ul cu o producție anuală de 56 de tone metrice, este cel mai folosit termoplast din lume. Industria textilă consumă aproximativ 60% din cantitatea de PET, alți consumatori importanți includ industria de ambalare și îmbuteliere cu 30% [38].

Metode de degradare PET: hidrolitică, termică și biodegradare.

Metode de reciclare PET: **metoda chimică de reciclare**

Reciclarea chimică, este însoțită de transformarea lanțului PET. Prin scindarea lanțului polimeric, polimerul PET poate fi descompus fie în monomerii săi, fie în oligomerii săi și alte substanțe chimice [47]. Este o metodă care costă mai mult decât reciclarea mecanică. Reciclarea chimică trebuie implementată la scară largă pentru a deveni fezabilă din punct de vedere economic. În comparație cu alte metode de reciclare, reciclarea chimică este singura metodă care respectă principiile „sustenabilității” [48] deoarece produce materii prime originale. Tehnologiile de reciclare chimică așa cum sunt redate în **figura 3.1** [49] disponibile comercial, implică procese precum glicoliză, hidroliză, reacții de metanoliză și reacții de aminoliză.



**Fig. 3.1.** Reciclarea chimică a PET-ului [49]

### Metoda mecanică de reciclare

Reciclarea mecanică este metoda ideală atunci când este aplicată la o sursă separată de deșeurile de plastic și este cea mai potrivită metodă de reciclare a materialelor plastice față de topirea, reconfigurarea și alte metode chimice, deoarece, în acest caz, reducerea proprietăților mecanice este minimă [50].

De seamenea, reciclarea mecanică este o metodă convențională de reciclare. După ce recipientele din plastic sunt sortate și separate de contaminanții asociați, spălate și uscate, acestea sunt măcinate (fulgi), topite și reprocesate în pelete de plastic prin extrudare [51].

## II. CONTRIBUȚII ORIGINALE

### OBIECTIVELE CERCETĂRII

Obiectivul principal al acestei lucrări este acela de a contribui la eficientizarea utilizării în mod rațional și responsabil al resurselor, pentru atingerea obiectivelor secundare care stau la baza principiilor sustenabilității și competitivității, în privința reducerii cantității de deșeurile de materiale plastice generate, a compușilor organici contaminanți care se găsesc în recipiente de polietilentereftalat (PET), precum și metode de valorificare a materialelor plastice, sub forma unor materiale compozite ale căror aplicații să poată contribui la prevenirea generării cantităților de deșeurile de material plastic.

Obiectivele principale ale acestei teze au fost:

1. Evaluarea eliberării contaminanților organici din recipientele de tip PET

2. Valorificarea deșeurilor rezultate din consumul de lichide alimentare ambalate în recipiente de plastic de tip PET.

Obiectivul 1 a fost atins prin îndeplinirea următoarelor 3 direcții specifice:

1a. Teste de levigare a compușilor organici din recipientele de tip PET

1b. Influența condițiilor de depozitare a recipientelor din PET asupra mobilității contaminanților organici

1c. Migrarea și levigarea Bisfenolului A din recipientele de apă de tip PET

- ✓ Evaluarea migrării și levigării Bisfenolului A
- ✓ Influența temperaturii asupra migrării Bisfenolului A
- ✓ Influența duratei de păstrare asupra migrării Bisfenolului A
- ✓ Evaluarea eliberării Bisfenolului A din recipientele de tip PET pe baza modelului de migrare Piringer

Cel de-al doilea obiectiv a presupus îndeplinirea a două direcții secundare, fiecare având și obiective specifice:

2a. Valorificarea PET-ului sub formă de materiale compozite

- ✓ Sinteza materialelor compozite
- ✓ Caracterizarea materialelor compozite rezultate
- ✓ Cromatografie de permeație cu gel
- ✓ Analiza FT-IR
- ✓ Analiza SEM și EDX
- ✓ Teste de compresiune
- ✓ Analiza termică

2b. Valorificarea PET-ului sub formă de materiale compozite flexibile

- ✓ Sinteza materialelor compozite
- ✓ Caracterizarea materialelor compozite
  - Analiza FT-IR
  - Analiza SEM și EDX
  - Teste de compresiune
  - Analiza termică

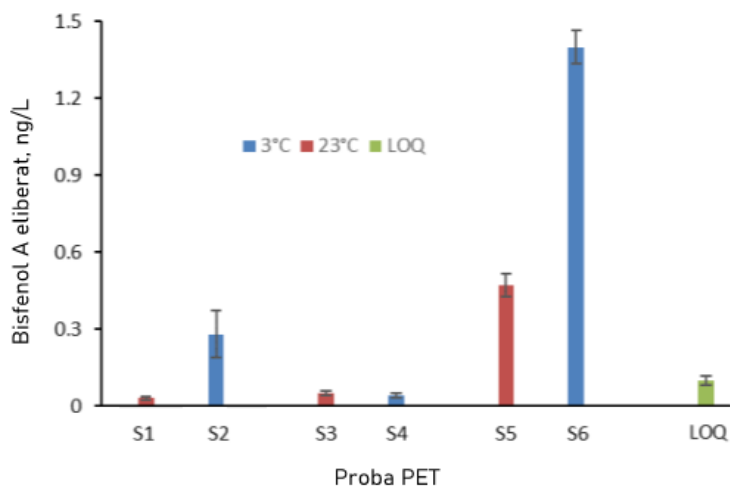
## **CAPITOLUL 5 - MIGRAREA ȘI LEVIGAREA BISFENOLULUI A DIN RECIPIENTELE DE APĂ DE TIP PET**

Obiectivul acestui capitol este de a evalua eliberarea Bisfenolului A din mai multe sortimente de recipiente de tip PET utilizate pentru îmbutelierea apei minerale necarbogazoase prin teste de migrare și levigare. Se prezintă de asemenea influența temperaturii și a timpului de depozitare a apei necarbonate minerale din recipientele PET asupra gradului de eliberare a Bisfenolului A din acestea (teste de migrare). Potențialul de contaminare a apei cu Bisfenol A, datorită depozitării sale pe termen lung în recipiente PET, de asemenea este evaluat (teste de levigare).

### **5.2. INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA MIGRĂRII BISFENOLULUI A**

Eliberarea Bisfenolului A din probele de PET la două temperaturi de depozitare, și anume la 3°C, temperatură care reprezintă temperatura obișnuită pentru depozitarea alimentelor și băuturilor în incinte frigorifice, și la 23°C, temperatură care reprezintă depozitarea la temperatura camerei, este prezentată în **Fig. 5.1**. După cum se poate observa, există o diferență importantă între cele trei mărci PET în ceea ce privește eliberarea BPA. În cazul mărcii A (probele S1 și S2), aparent Bisfenolul A este eliberat din PET doar la temperatura camerei, concentrația sa în apa îmbuteliată fiind de 0,28 ng/L după două săptămâni de păstrare. Pentru marca B (probele S3 și S4), concentrația de Bisfenol A în apa îmbuteliată este sub limita de cuantificare (LOQ), indiferent de temperatura de depozitare. În ceea ce privește marca C (probele S5 și S6), Bisfenolul A este eliberat din PET la ambele temperaturi de depozitare, dar mai pronunțat la temperatura camerei. Astfel, concentrația de Bisfenol A în apa îmbuteliată este de aproximativ trei ori mai mare pentru recipientele PET depozitate la temperatura camerei comparativ cu cele depozitate la temperatura de 3°C. De asemenea, concentrația de Bisfenol A în apa din recipientul PET corespunzător mărcii C, păstrat la temperatura camerei este de peste cinci ori mai mare decât în cazul recipientului PET corespunzător mărcii A. Cu toate acestea, concentrațiile de Bisfenol A determinate se situează sub limitele acceptate conform Directivei (UE) 2020/2184 a Parlamentului European și a

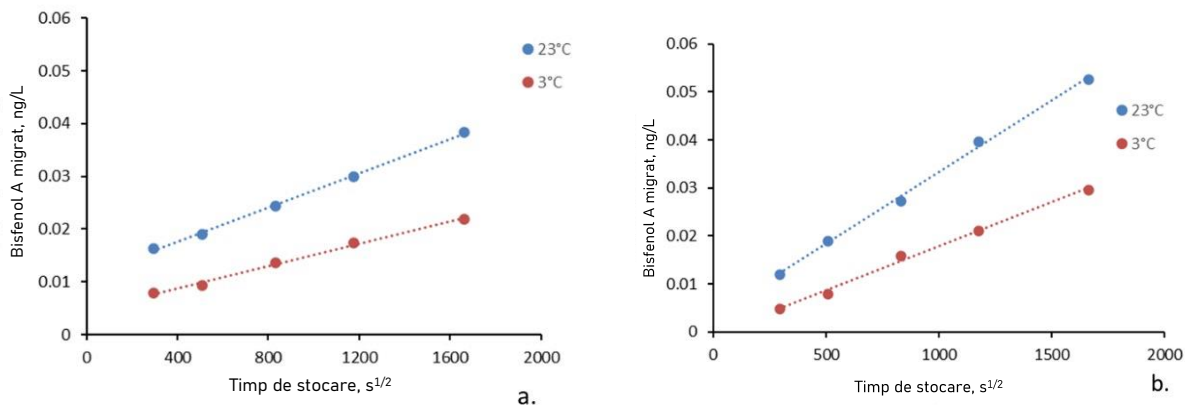
Consiliului din 16 decembrie 2020 privind calitatea apei destinate consumului uman, care sunt de până la 2,5 µg/L [64].



**Fig. 5.1.** Bisfenol A eliberat din probe de PET: marca A (S1 și S2); marca B (S3 și S4); marca C (S5 și S6); LOQ – limita de cuantificare

Trebuie menționat că nu există informații cu privire la materia primă din care sunt fabricate recipientele de tip PET, indiferent de marcă, în sensul că nu se știe dacă acestea au fost fabricate utilizând polietilentereftalat virgin sau reciclat. De asemenea, dacă materia primă provine din PET reciclat, nu se știe de câte ori a fost reciclată. Dacă Bisfenolul A este prezent în PET doar ca un contaminant, atunci prezența sa în apa îmbuteliată depinde de materia primă și de procesul de fabricație al recipientelor PET. De asemenea, eliberarea Bisfenolului A din recipientul PET depinde de proprietățile fizico-chimice ale recipientului PET ca produs, dar și de stabilitatea acestuia în diferite condiții de mediu. Această afirmație ar putea fi susținută de gradul diferit de eliberare a bisfenolului A din recipientele mărcilor investigate, recipiente stocate în diferite condiții de depozitare.

### 5.3. INFLUENȚA TIMPULUI DE PĂSTRARE ASUPRA MIGRĂRII BISFENOLULUI A

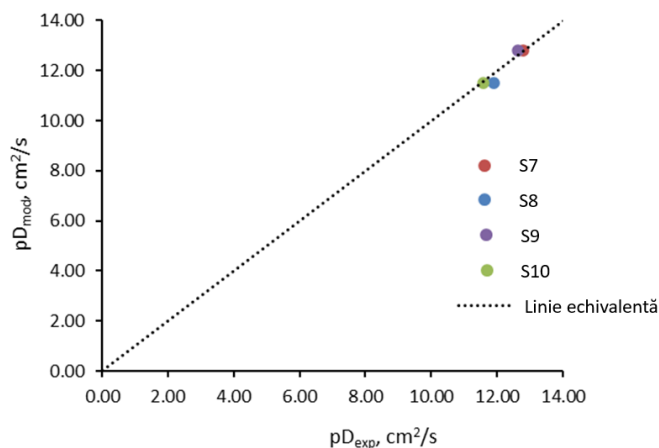


**Fig. 5.2.** Cinetica migrării Bisfenolului A din sticlele PET: a. PET marcă D (neutilizat); b. PET marcă C (folosit)

**Tabel 5.2.** Valorile cologaritmice ale coeficienților de difuzie calculați din datele experimentale și preziși de model (marca C: S7 și S8; marca D: S9 și S10).

Codul Probei	S7	S8	S9	S10
$pD_{exp}$	12.83	11.90	12.64	11.58
$pD_{mod}$	12.8	11.52	12.80	11.52

Rezultatele obținute după comparația dintre valorile cologaritmice ale coeficienților de difuzie preziși de model și calculați din rezultatele testelor de migrare sunt prezentate în **figura 5.3**. După cum se poate observa, valorile acestor cologaritmi sunt destul de apropiate între ele, cu o ușoară subestimare a modelului pentru proba S8. Acest rezultat demonstrează încă o dată că mobilitatea migrantului depinde în mare măsură de proprietățile fizico-chimice ale matricei polimerice.



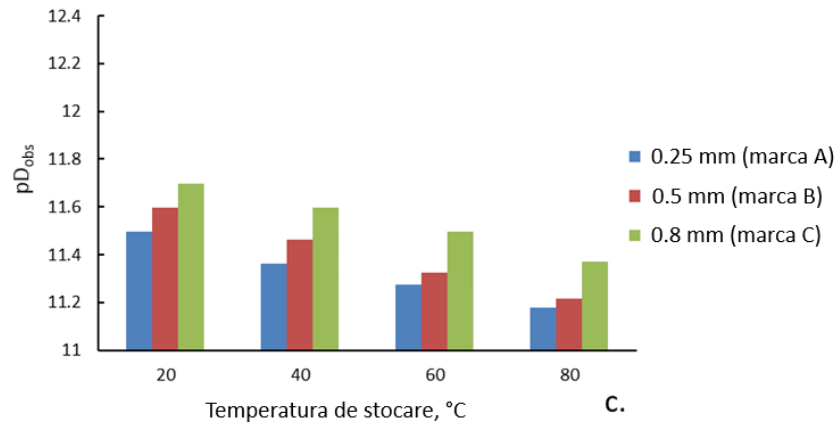
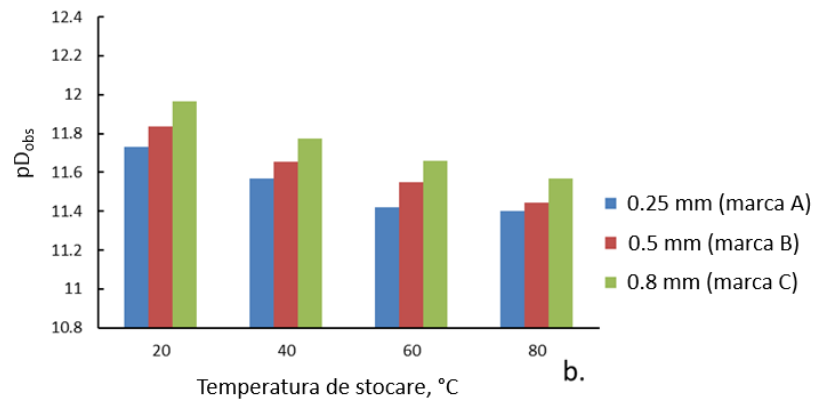
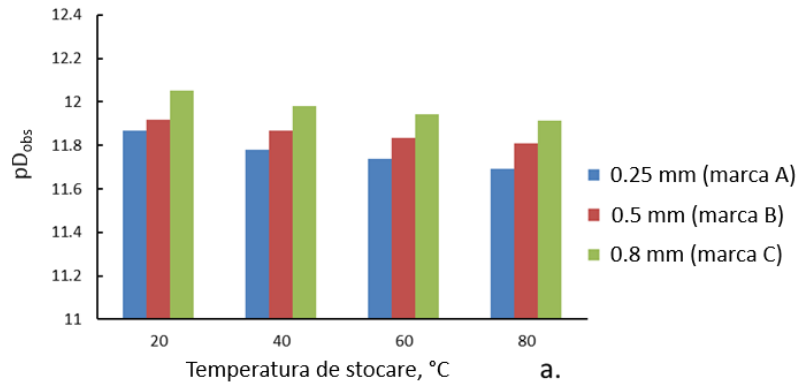
**Fig. 5.3.** Comparație între valorile cologaritmice ale coeficienților de difuzie preziși de model și calculați din rezultatele testelor de migrare (PET marca C: S7 și S8; PET marca D: S9 și S10)

## CAPITOLUL 6 - LEVIGAREA PET DIN RECIPIENTELE DE APĂ

**Figura 6.3** și **Figura 6.4** arată mobilitatea compușilor organici în recipientele PET în funcție de condițiile de depozitare, precum și de grosimea pereților containerelor PET. Mobilitatea a fost calculată pe baza rezultatelor testelor de levigare TCLP, precum și prin utilizarea unui model de levigare adaptat pentru acest tip de teste de levigare (**ecuația 6.1**) [67].

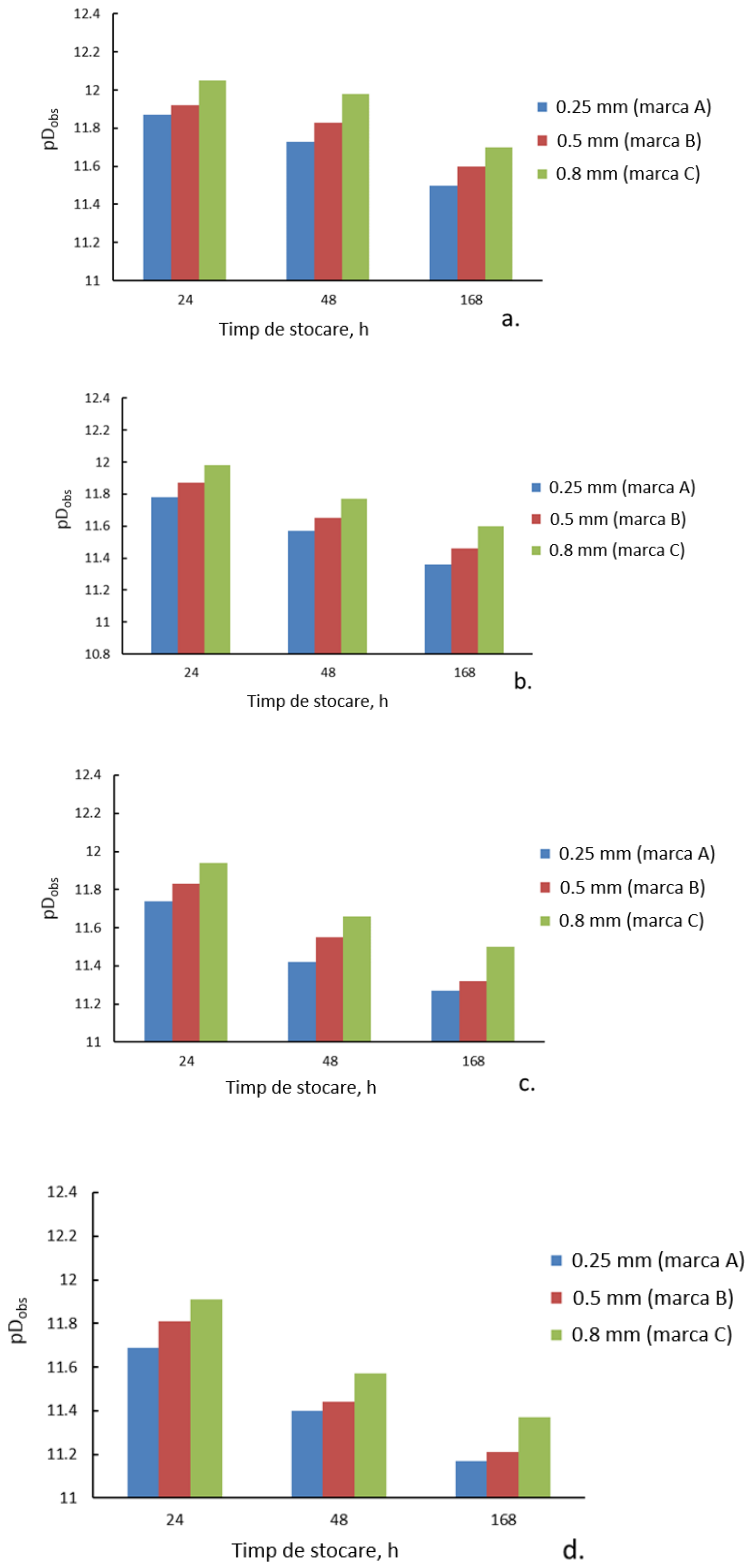
$$C_{TCLP} = C_0 \frac{M_P}{V_l} \frac{A_P}{V_P} \left( \frac{4D_{obs}}{\pi} \right)^{0,5} t^{0,5} \quad (6.1)$$

unde  $C_0$  este concentrația inițială a contaminantului organic în solid (g/kg),  $M_P/V_l$  este raportul solid-lichid corespunzător testului de levigare TCLP,  $A_P/V_P$  este raportul aria-volum al particulelor PET iar  $D_{obs}$  (m<sup>2</sup>/s) este difuzivitatea observată care exprimă mobilitatea contaminanților organici. Trebuie remarcat faptul că mobilitatea este de obicei exprimată ca logaritm negativ al difuzivității observabile (-log  $D_{obs}$  sau  $pD_{obs}$ ) și, prin urmare, cu cât valoarea este mai mare, cu atât mobilitatea contaminantului este mai mică.



**Fig. 6.3.** Mobilitatea contaminanților organici în funcție de temperatura de depozitare: a. 24 h; b. 48 h; c. 168 h.





**Fig. 6.4.** Mobilitatea contaminanților organici în funcție de timpul de depozitare:  
a. 20 °C; b. 40 °C; c. 60 °C, d. 80 °C.

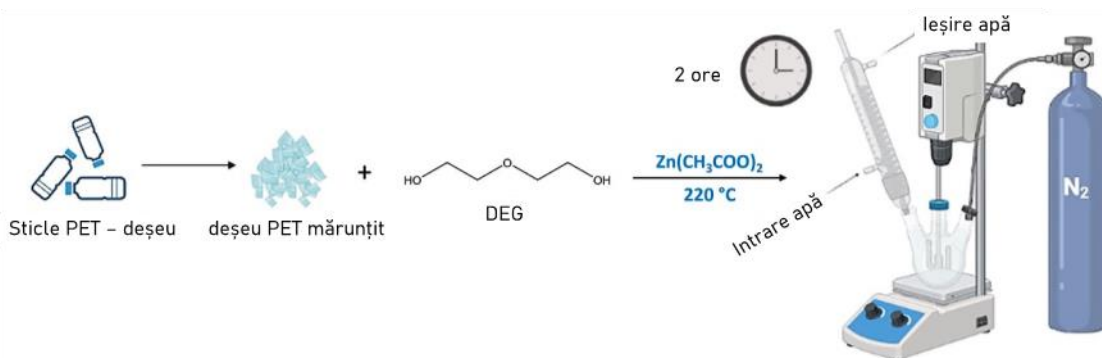
## CAPITOLUL 7 - VALORIFICAREA DEȘEURILOR DE POLIETILENTERFTALAT SUB FORMĂ DE MATERIALE COMPOZITE

Scopul principal al acestui studiu a fost de a valorifica deșeurile de tip PET, provenite din ambalaje utilizate pentru băuturile răcoritoare, prin sintetizarea și caracterizarea unor noi materiale compozite pe bază de spumă poliuretanică umplută cu două tipuri de deșeurile industriale anorganice: cenușa de pirită și nămolul roșu. Aplicațiile au în vedere reținerea  $Hg^{2+}$  din apa contaminată pentru prima categorie de compozite pe bază de poliuretanică și pirită, în timp ce a doua categorie de materiale pe bază de spumă poliuretanică și nămol roșu își poate găsi aplicabilitatea în reabilitarea pavajelor sau în proiectarea dalelor de pavaj.

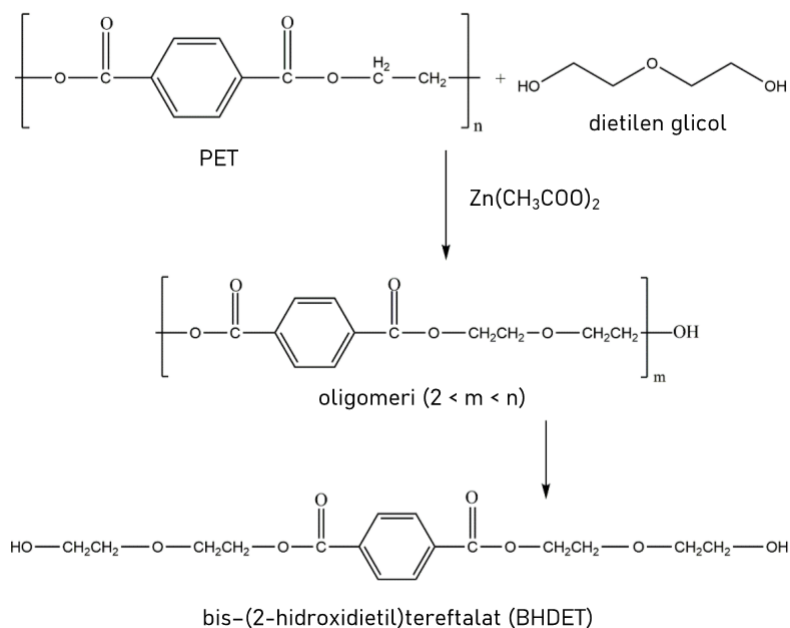
### 7.1.1. Depolimerizarea - glicoliza PET

Deșeurile de tip PET (marca C: recipiente folosite) provenite din recipientele de apă necarbo-gazoasă au fost măcinate după îndepărtarea capacului în bucăți mici de  $3 \times 4 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$  (**figura 7.1a**). Într-un reactor echipat cu agitator mecanic (**figura 7.1b**), condensator și termostat au fost adăugate 240 g de polietilentereftalat, 150 g de dietilenglicol și 1,5 g de acetat de zinc drept catalizator așa cum este detaliat în **figura 7.1.c** Reacția a fost efectuată la scară de laborator în atmosferă de azot la o temperatură de  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  sub agitare continuă timp de 2 ore.

Depolimerizarea catalitică a polietilenterftalatului în prezența dietilenglicolului a condus la formarea de bis-(2-hidroxi-dietil) tereftalat (BHDET) [68] așa cum este descris în **figura 7.2**.



**Fig. 7.1.** Instalație de laborator a depolimerizării deșeurilor PET



**Fig.7.2.** Reacțiile de depolimerizare pentru PET în prezența DEG

### 7.1.2. Sinteza spumei poliuretanică

**Tabelul 7.2.** prezintă compozițiile materialelor sintetizate

Proba	Poliol din PET, g	MDI, g	Ulei de ricin, g	Cenușă de pirită, g	Nămol roșu, g
Martor	2	2	1	-	-
PUR-py-1	2	2	1	0,2	-
PUR-py-2	2	2	1	0,3	-
PUR-py-3	2	2	1	0,4	-
PUR-rm-1	2	2	1	-	0,2
PUR-rm-2	2	2	1	-	0,3
PUR-rm-3	2	2	1	-	0,4

## 7.2. CARACTERIZAREA MATERIALELOR COMPOZITE POLIURETANICE

### 7.2.2. Determinarea densității materialelor compozite

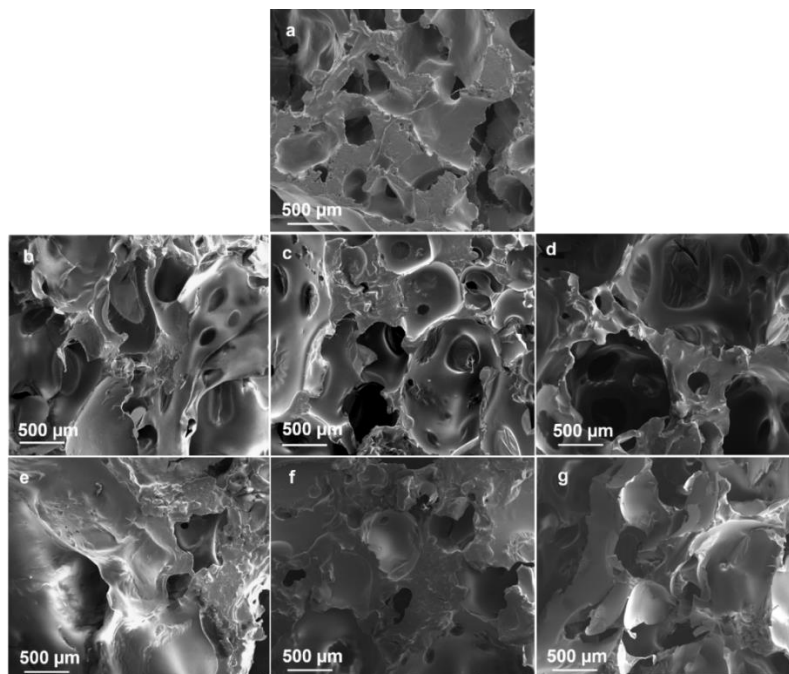
Densitatea materialelor compozite sintetizate a fost determinată în conformitate cu procedura standardizată ASTM D 7710-14, valorile densităților obținute fiind prezentate în tabelul 7.3

**Tabel 7.3.** Densitatea materialelor compozite poliuretanică.

Proba	Densitate, kg/m <sup>3</sup>
Martor	112
PUR-py-1 (0,2 g)	136
PUR-py-2 (0,3 g)	154
PUR-py-3 (0,4 g)	132
PUR-rm-1 (0,2 g)	143
PUR-rm-2 (0,3 g)	123
PUR-rm-3 (0,4 g)	126

### 7.2.3. Microscopie SEM și Cartografiere EDX pentru spumele poliuretanic

Imaginile SEM prezentate în **figura 7.8** au relevat o structură poroasă pentru spuma martor (**figura 7.8a**), modificată cu cenușă de pirită (**figura 7.8b-d**) și modificată cu nămol roșu (**figura 7.8e-g**). Deși concentrația agenților de umplere a crescut în seriile PUR-py-1 la PUR-py-3, respectiv PUR-rm-1 la PUR-rm-3, nu a existat nicio modificare semnificativă a dimensiunii porilor de la un specimen compozit la altul.



**Fig. 7.8.** Imagini SEM ale probei martor (a), spume poliuretanic umplute cu cenușă de pirită (b: 0,2 g; c: 0,3 g; d 0,4 g), respectiv cu nămol roșu (e: 0,2 g; f: 0,3 g; g 0,4 g)

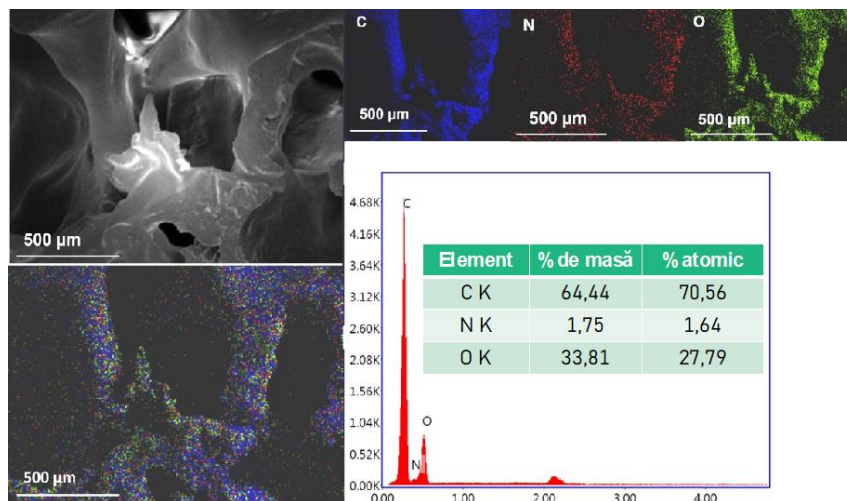


Fig. 7.11. Spectrul EDX și hărțile EDX pentru proba martor

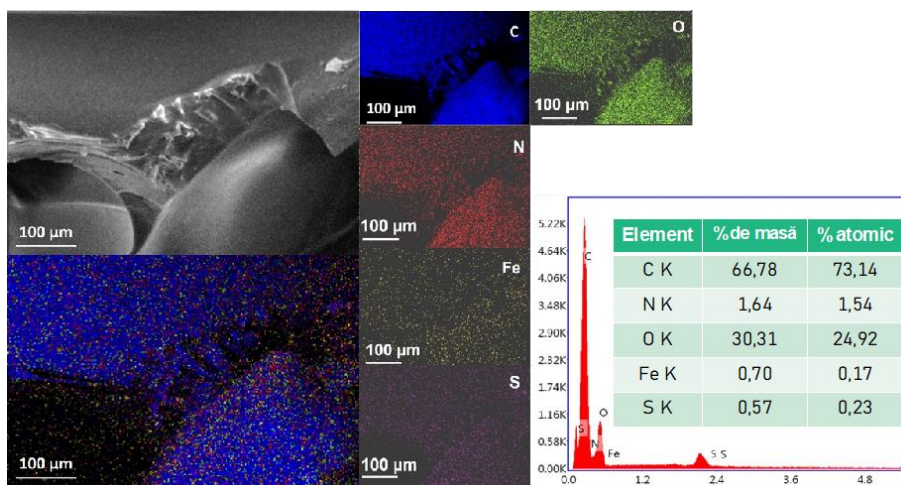


Fig. 7.12. Spectrul EDX și hărțile EDX pentru proba PUR-py-1 (0,2 g)

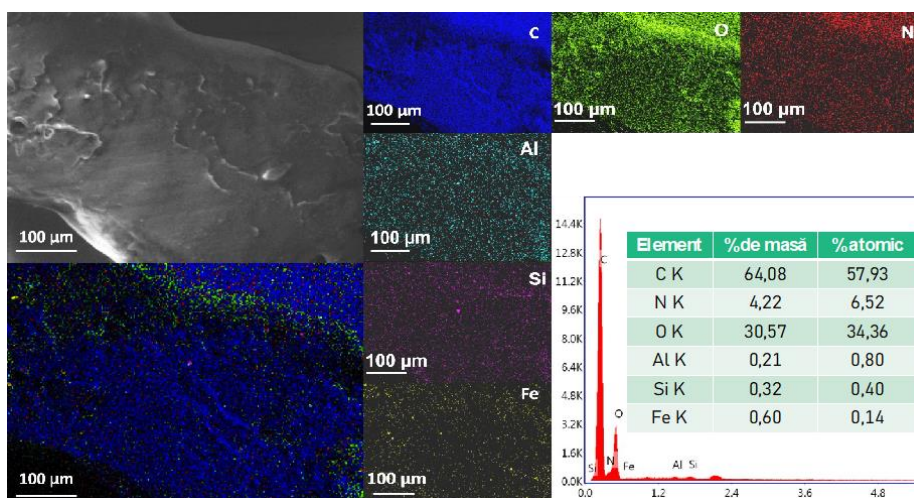
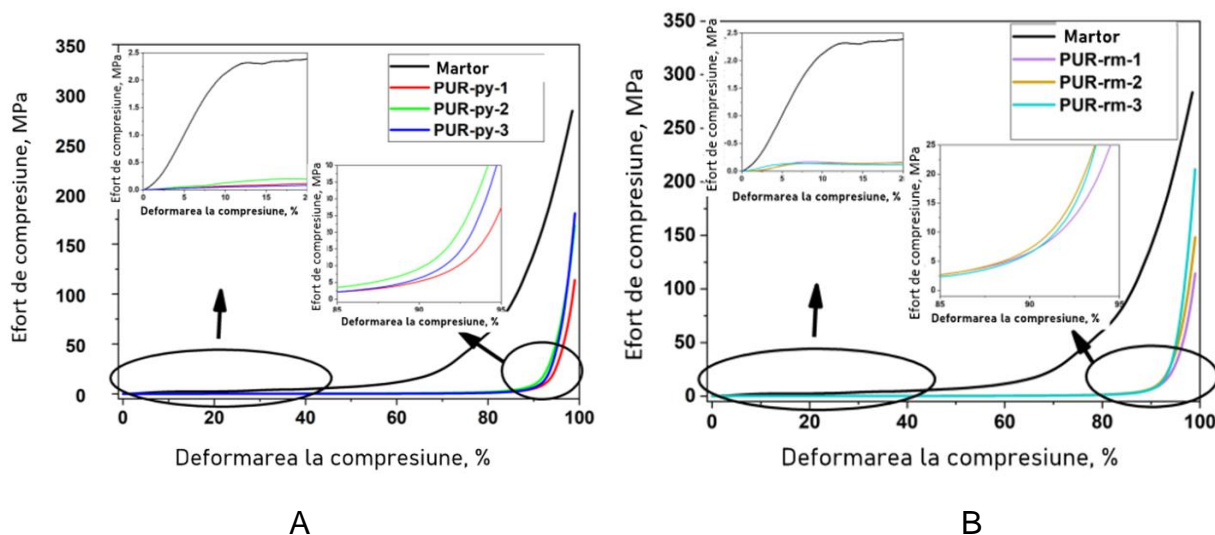


Fig. 7.15. Spectrul EDX și hărțile EDX pentru proba PUR-rm-1 (0,2 g)

În concluzie, cartografierea EDX a confirmat distribuția uniformă a elementelor în toate cazurile, fiind în acord cu analiza SEM care a arătat o bună distribuție a agenților de umplere în structura de spumă 3D PUR.

#### 7.2.4. Rezistența mecanică

În **figura 7.18** s-a reprezentat grafic forța de compresiune funcție de deformarea la compresiune pentru probele martor și spumele poliuretanică umplute cu cenușă de pirită (**figura 7.18A**), respectiv cu nămol roșu (**figura 7.18B**). Pe baza formei curbelor, au fost identificate trei regiuni (zona elastică, zona de platou și zona de densificare) care caracterizează comportamentul mecanic al tuturor probelor și acestea sunt în acord cu datele din literatura de specialitate [77].

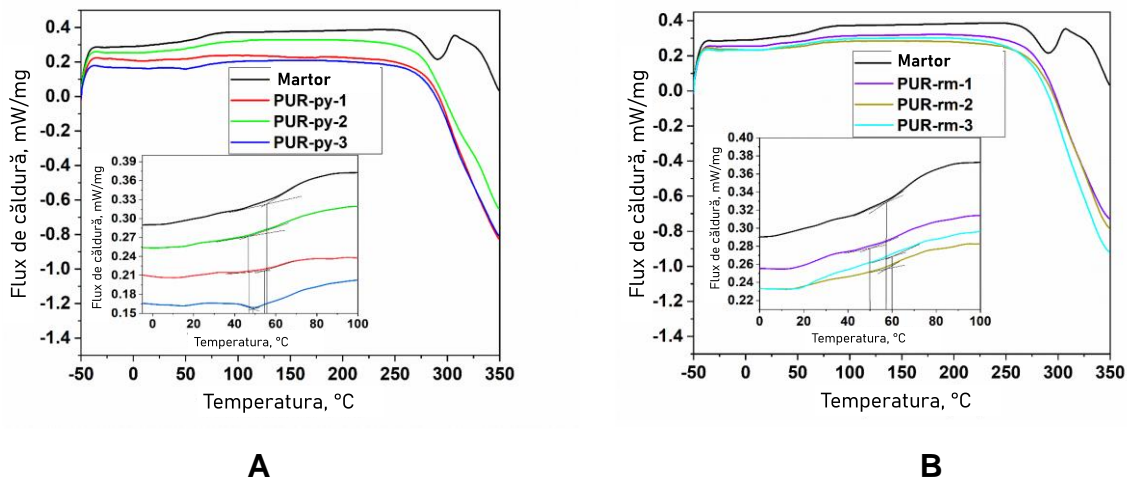


**Fig. 7.18.** Teste de compresiune pentru probe martor și spume poliuretanică umplute cu cenușă de pirită (A), respectiv nămol roșu (B)

În concluzie, ambele tipuri de eșantioane au înregistrat performanțe bune de compresiune indiferent de agentul de armare, dar stabilirea unei dependențe clare a  $\sigma_{pe}$  cu valorile densității nu a fost posibilă datorită faptului că probele nu prezintă o omogenitate ridicată în urma dispersării dificile a agentului de umplere în componenta A (tabelul 7.4) [92-94]. În toate cazurile, indiferent de agentul de armare folosit, etapa de densificare a fost obținută pentru valori ale deformării la compresiune mai mari de 95% (Figura 7.18A și Figura 7.18B).

## 7.2.5. Rezistența termică

Analiza DSC (**figura 7.20**) a fost utilizată pentru a determina valorile temperaturii de tranziție vitroasă ( $T_g$ ) pentru toate materialele sintetizate (**tabelul 7.5**). S-a observat că valorile  $T_g$  scad odată cu creșterea concentrației umpluturii de cenușă de pirită (**Figura 7.19A**), în timp ce în cazul compozitelor modificate cu nămol roșu valoarea  $T_g$  variază după cum urmează  $T_{gPUR-rm-3} > T_{gPUR-rm-2} > T_{g\text{ Martor}} > T_{gPUR-rm-1}$ . În cazul compozitelor cu pirită, comportamentul poate fi atribuit flexibilității lanțului macromoleculi. Probabil, având în vedere forma mai regulată și dimensiunea mai mică a deșeurilor de pirită în comparație cu nămolul roșu, particulele de cenușă de pirită sunt distribuite mai uniform în matricea polimerică și lanțurile sunt mai susceptibile să acopere particulele de pirită sau să alunece între particulele agentului de armare (**figura 7.21**). Pentru eșantioanele pe bază de nămol roșu, se formează agregate mai voluminoase, iar lanțurile polimerice sunt împiedicate să alunece unul către altul, ceea ce duce la o flexibilitate mai mică în comparație cu celelalte eșantioane (**figura 7.21**).

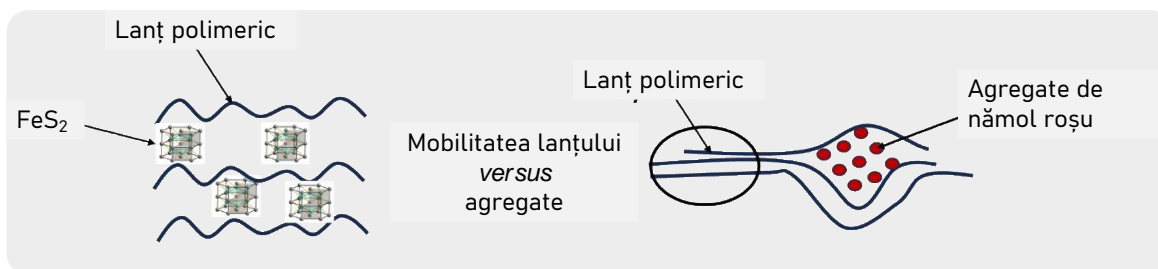


**Fig. 7.20.** Analiza DSC pentru spume PUR modificate cu pirită (A), respectiv cu nămol roșu (B) PUR-py-1: 0,2 g; PUR-py-2: 0,3 g; PUR-py-3: 0,4 g; PUR-rm-1: 0,2 g; PUR-rm-2:0,3 g; PUR-rm-3: 0,4 g

**Tabel 7.5.** Valorile temperaturii de tranziție,  $T_g$ , înregistrate pentru toate probele.

Proba	$T_g$ , °C	Proba	$T_g$ , °C
Martor	57		

PUR-py-1 (0,2 g)	<b>55</b>	PUR-rm-1	<b>50</b>
PUR-py-2 (0,3 g)	<b>47</b>	PUR-rm-2	<b>57</b>
PUR-py-3 (0,4 g)	<b>49</b>	PUR-rm-3	<b>60</b>

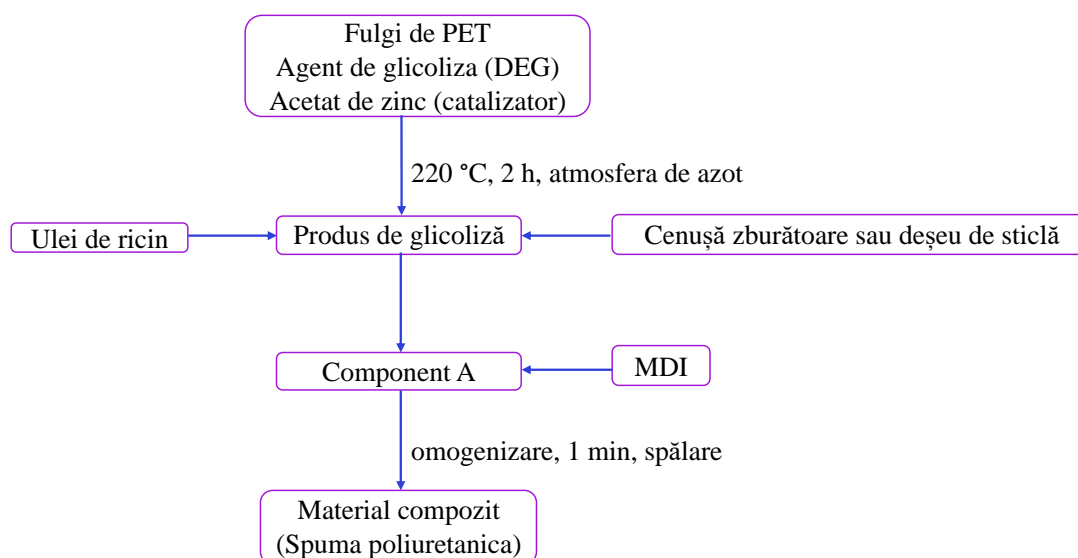


**Fig. 7.21.** Ilustrarea mobilității lanțurilor polimerice în prezența agregatelor de pirită comparativ cu formarea agregatelor de nămol roșu printre lanțurile polimerice

## CAPITOLUL 8 - VALORIFICAREA PET SUB FORMĂ DE SPUMĂ POLIURETANICĂ FLEXIBILĂ

În acest capitol sunt prezentate sinteza și caracterizarea spumei poliuretanică (PUR) obținute din produse de depolimerizare poli(etilen tereftalat) (PET) și a două tipuri de agenți de umplere, și anume cenușă de termocentrală și deșeurii CRT

În figura 8.1 este prezentată schematic procedura de obținere a spumei poliuretanică.



**Fig. 8.1.** Procedura de obținere a spumei poliuretanică flexibile



În toate compozițiile s-a păstrat constant raportul molar dintre grupările NCO/OH (1,3) (tabelul 8.1). Concentrația agentului de umplere pentru cele două tipuri de materiale a variat de la 4 până la 8%, codurile reprezentând concentrația umpluturii.

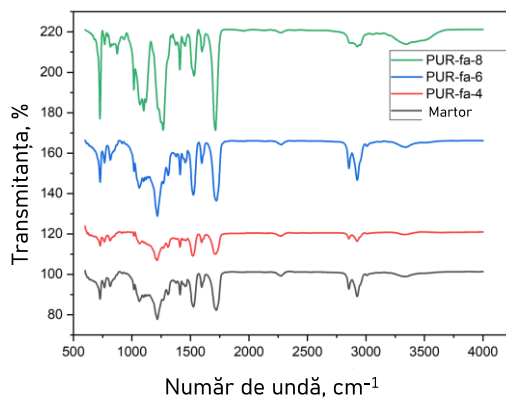
**Tabel 8.1.** Compoziția probelor sintetizate

Codul probei	Poliol din PET, g	MDI, g	Ulei de ricin, g	Cenușă de termocentrală, g	Deșeu CRT, g
Blank	2	2	1	-	-
PUR-fa-4	2	2	1	0,2	-
PUR-fa-6	2	2	1	0,3	-
PUR-fa-8	2	2	1	0,4	-
PUR-gw-4	2	2	1	-	0,2
PUR-gw-6	2	2	1	-	0,3
PUR-gw-8	2	2	1	-	0,4

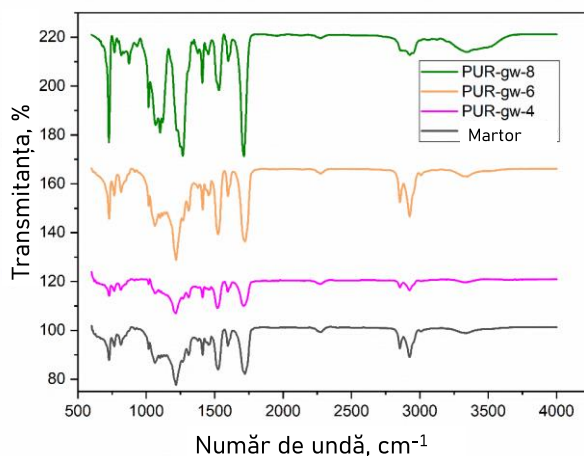
### 8.2.1. Analiza FT-IR a spumelor poliuretanică

Pentru a evidenția reacția dintre poliolul pe bază de PET și componenta izocianat, probele de poliuretan au fost investigate prin analiza FT-IR (**Figura 8.4.**).

Analiza FT-IR (**figura 8.4a si 8.4b**) a evidențiat vibrațiile caracteristice structurii poliuretanică pentru toate eșantioanele atât cu umplură de cenușă de termocentrală [73] cât și cu umplură de deșeuri CRT. Banda de la  $3332\text{ cm}^{-1}$  atribuită vibrației de întindere a legăturii NH și banda de la  $1721\text{ cm}^{-1}$  atribuită vibrației de întindere a legăturii C = O au confirmat formarea grupărilor uretanice datorită reacției dintre grupările OH și grupările NCO din diizocianat de metil (MDI) [73].



(a)

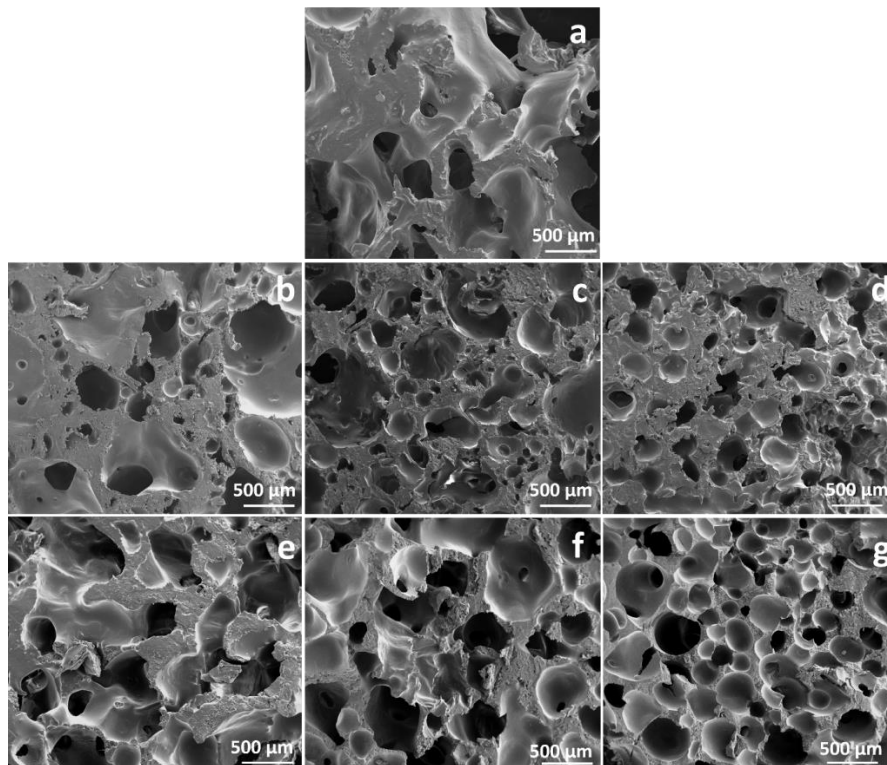


(b)

**Fig. 8.4.** Spectrele FT-IR ale probei martor și spumelor poliuretanică pe bază de cenușă de termocentrală (a) și deșeurii CRT (b); PUR-fa-4: 0,2 g; PUR-fa-6: 0,3 g; PUR-fa-8: 0,4 g; PUR-gw-4: 0,2 g; PUR-gw-6: 0,3 g; PUR-gw-8: 0,4 g.

### 8.2.2. Analiza SEM și EDX a spumelor poliuretanică

În **figura 8.7**, micrografiile SEM indică o structură celulară specifică spumei poliuretanică [99]. Se observă că pe măsură ce concentrația agentului de umplere crește, dimensiunea porilor scade. În cazul spumelor poliuretanică umplute cu cenușă de termocentrală, imaginile din **figura 8.7b, c, d** efectuate la aceeași mărire arată că porii spumei poliuretanică PUR-fa-8 sunt mai mici în comparație cu porii probei martor și ai celorlalte două probe cu conținut mai mic de cenușă de termocentrală (PUR-fa-4 și PUR-fa-6). Același comportament a fost observat și pentru materialul cu deșeurii CRT ca agent de umplere (**Figura 8.7e, f, g**). Astfel, materialul în care s-au format cei mai mici pori este materialul ce conține cea mai mare concentrație de agent de umplere (PUR-gw-8), comparativ cu PUR-gw-4 și PUR-gw-6. În același timp s-a constatat că numărul de pori crește cu creșterea concentrației de agent de umplere. Astfel, PUR-fa-8, respectiv PUR-gw-8 au prezentat cel mai mare număr de pori conform imaginilor SEM (**Figura 8.7d**, respectiv **Figura 8.7g**).

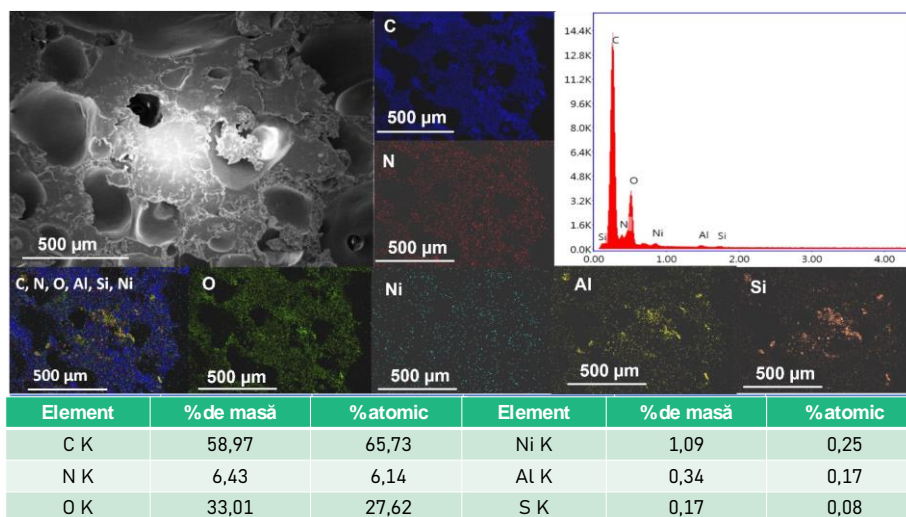


**Fig. 8.7.** Micrografiile SEM ale probelor de poliuretanic (a.) și poliuretanic umplute cu cenușă de termocentrală (b. PUR-fa-4: 0,2 g; c. PUR-fa-6: 0,3 g; d. PUR-fa-8), respectiv deșeurii CRT (e. PUR-gw-4: 0,2 g; f. PUR-gw-6:0,3 g; g. PUR-gw-8: 0,4 g).

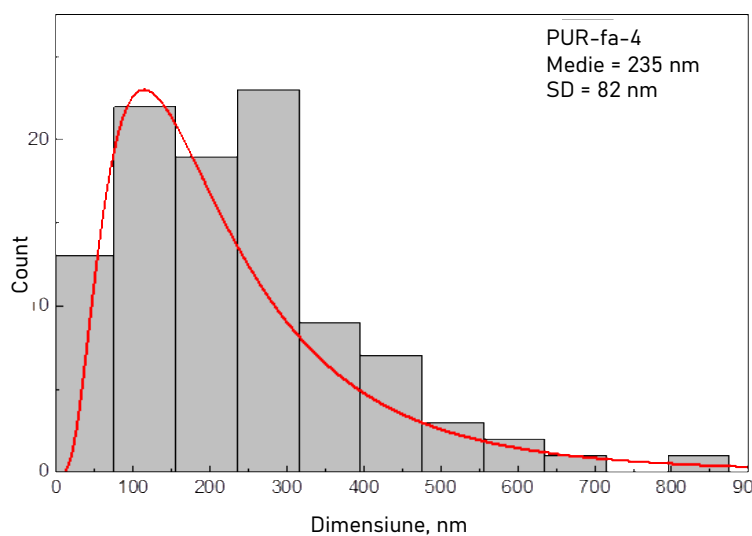
În cazul compozitelor din spume poliuretanic modificate cu cele două tipuri de agenți de umplere, performanțele mecanice ale materialelor ar putea fi influențate semnificativ de distribuția umpluturii în întreaga matrice polimerică. Din acest motiv, s-a realizat o analiză cartografică EDX pentru toate probele pentru a investiga răspândirea cenușii de termocentrală sau a deșeurilor de sticlă în compoziția poliuretanică. Spectrul și cartografierea EDX au relevat distribuția celor mai intense semnale atribuite diferiților oxizi metalici identificați în compoziția chimică a celor două tipuri de deșeurii prin analiza XRF (**tabelul 4.3.**).

Dimensiunea porilor probelor de poliuretanic umplute cu cenușă de termocentrală respectiv ai probelor PUR-fa-4, PUR-fa-6 și PUR-fa-8 (**Figurile 8.9, 8.10 și 8.11**) a fost determinată pe baza analizei SEM și s-a constatat că a variat de la 23 μm la 800 μm (proba PUR-fa-4), de la 28 μm la 750 μm (proba PUR-fa-6) și de la 30 μm la 444 μm (proba PUR-fa-8). Cel mai mare procent de pori s-a dovedit a fi al porilor cu dimensiunea cuprinsă între

98 – 302  $\mu\text{m}$ , 46 – 198  $\mu\text{m}$ , respectiv 51 – 202  $\mu\text{m}$  diametru, având diametrul mediu  $235 \pm 82$   $\mu\text{m}$ ,  $178 \pm 65$   $\mu\text{m}$ , respectiv  $178 \pm 58$   $\mu\text{m}$ .



(a)



(b)

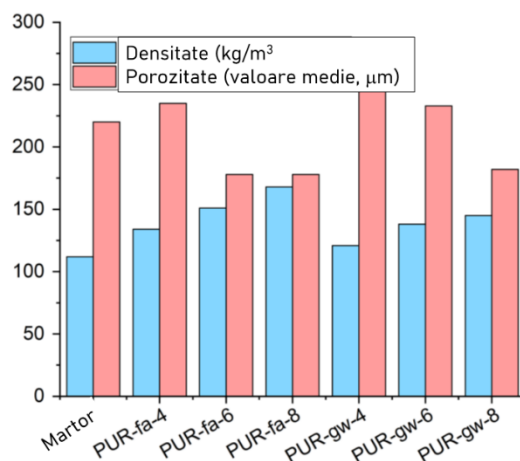
**Fig. 8.9.** Spectrul EDX și hărțile EDX a spumei poliuretanică cu agent de umplere cenușă de termocentrală (a) și distribuția granulometrică (b) pentru proba PUR-fa-4 (0,2 g).

În **tabelul 8.2** sunt prezentate datele obținute pentru distribuția dimensiunii porilor pentru toate probele într-o manieră concisă pentru a evidenția diferența dintre probe. Pentru a obține o corelație între porozitate și densitate, valorile medii pentru acești parametri au fost reprezentate grafic pentru toate probele, așa cum se arată în **figura**

**8.15.** Valorile densității (conform datelor din **tabelul 8.3**) în cazul formulărilor modificate cu cenușă de termocentrală au crescut pe măsură ce concentrația umpluturii a crescut de la proba PUR-fa-4 la PUR-fa-8, în timp ce dimensiunea porilor a scăzut. Aceeași tendință a fost observată și în cazul spumei poliuretanică modificată cu deșeuri CRT. Valorile densității în cazul probelor pe bază de deșeuri CRT au fost mai mici comparativ cu cele ale probelor realizate cu cenușă de termocentrală, acest lucru fiind atribuit dimensiunii particulelor umpluturii (**figura 8.16**). De menționat că această corelație este în acord cu datele din literatura de specialitate [101] , iar valorile obținute pentru densități cuprinse între 112 kg/m<sup>3</sup> (probă martor) și 168 kg/m<sup>3</sup> (PUR-fa-8) sunt specifice pentru spumele flexibile [102].

**Tabel 8.2.** Caracterizarea spumei PUR – determinarea distribuției dimensionale a porilor

Proba	Valoarea medie a porilor (μm)	SD (μm)	Min-Max (μm)	FWHM (μm)
Martor	220	78	48 -635	100-255
<b>PUR-fa-4</b> (0,2 g)	235	82	23-800	98-302
<b>PUR-fa-6</b> (0,3 g)	178	65	28-750	46-198
<b>PUR-fa-8</b> (0,4 g)	178	58	30-444	51-202
<b>PUR-gw-4</b> (0,2 g)	259	95	36-561	89-269
<b>PUR-gw-6</b> (0,3 g)	233	105	27-754	51-225
<b>PUR-gw-8</b> (0,4 g)	182	75	49-523	63-201

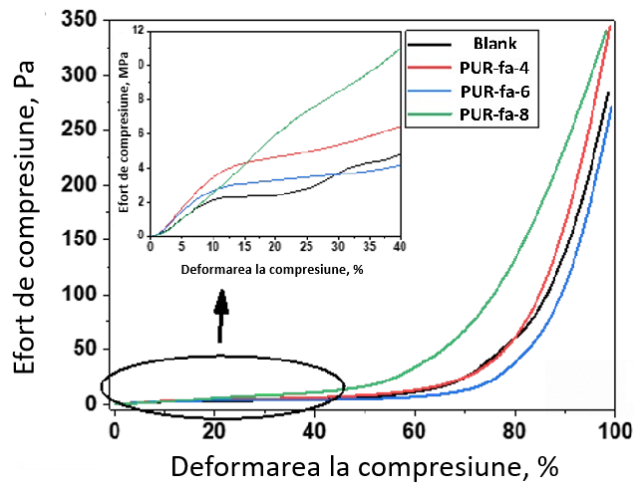


**Fig. 8.15.** Valorile medii pentru porozitate și densitate ale spumelor poliuretanică sintetizate; PUR-fa-4: 0,2 g; PUR-fa-6: 0,3 g; PUR-fa-8; PUR-gw-4: 0,2 g; PUR-gw-6:0,3 g; PUR-gw-8: 0,4 g.

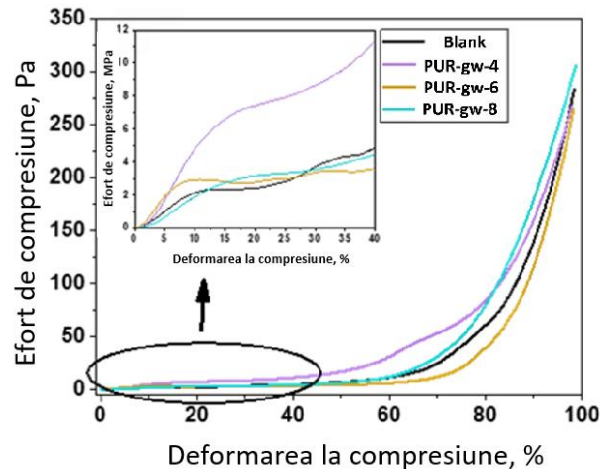
### 8.2.3. Teste de compresiune a spumei poliuretanică

În **figura 8.17** este reprezentată grafic forța de compresiune funcție de deformarea la compresiune pentru probele martor și spumele PUR umplute cu cenușă de termocentrală (**figura 8.17A**), respectiv cu deșeuri CRT (**figura 8.17B**).

Testele mecanice de compresiune ale spumei PUR au confirmat că forța de compresiune și deformarea la compresiune au crescut pentru probele în care a fost adăugată cea mai mică concentrație de agent de umplere. Astfel, cele mai bune performanțe mecanice au fost înregistrate pentru proba PUR-fa-4 (**figura 8.17A** – imagine detaliată), respectiv PUR-gw-4 (**Figura 8.17B** – imagine detaliată). Pe baza alurii curbelor, se poate observa că trei regiuni caracterizează comportamentul mecanic al tuturor probelor, și anume zona elastică, zona de platou și zona de densificare, zone confirmate și de Petru și Novák [103].



(A)



(B)

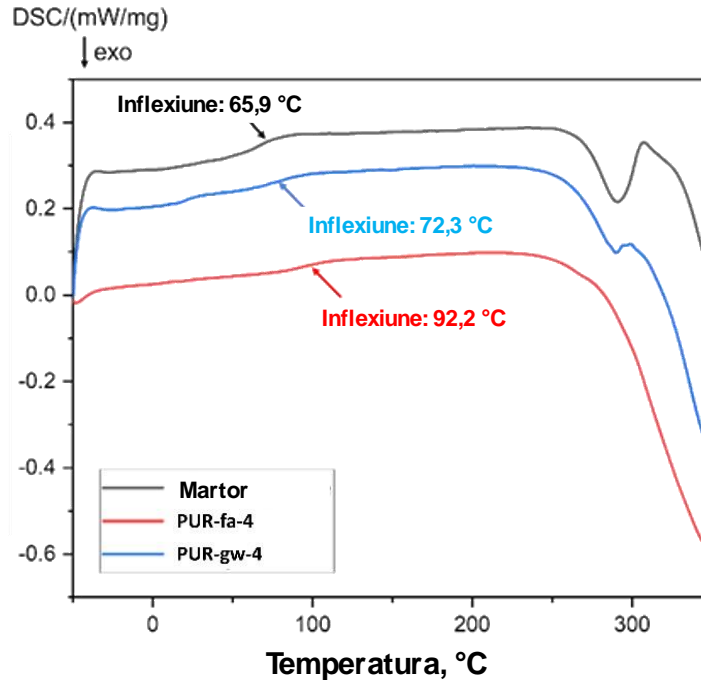
**Fig. 8.17.** Teste de compresiune pentru probe martor și spume poliuretanică umplute cu cenușă de termocentrală (A): PUR-fa-4: 0,2 g; PUR-fa-6: 0,3 g; PUR-fa-8, respectiv deșeuri CRT (B): PUR-gw-4: 0,2 g; PUR-gw-6: 0,3 g; PUR-gw-8: 0,4 g.

#### 8.2.4. Analiza termică

Prin analiza DSC (figura 8.19),  $T_g$  (temperatura de tranziție vitrosă) a fost determinată pentru toate probele care au înregistrat cele mai bune rezultate din punct de vedere al performanțelor mecanice (PUR-fa-4, respectiv PUR-gw-4) comparativ cu proba martor.

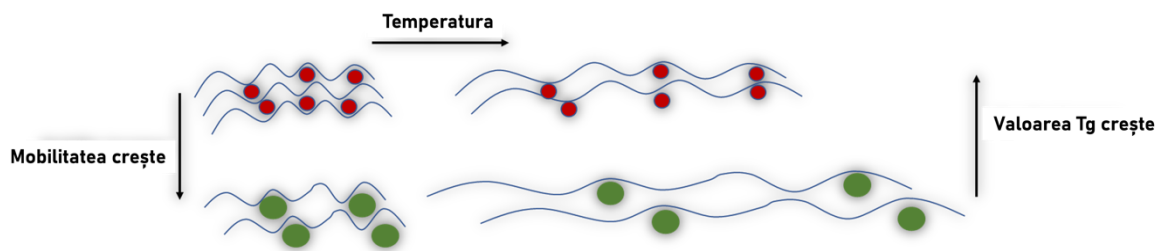
În cazul probei PUR-gw-4, valoarea  $T_g$  crește în comparație cu valoarea înregistrată pentru proba martor. Cea mai mare valoare a  $T_g$  a fost înregistrată pentru compozitul umplut cu cea mai mică concentrație de cenușă de termocentrală, PUR-fa-4.

$T_g$  este un parametru care caracterizează mobilitatea/flexibilitatea lanțului polimeric, valoarea fiind mai mică odată cu pierderea mobilității lanțului. Creșterea  $T_g$  în cazul PUR-urilor armate cu diferiți agenți de umplere poate fi explicată prin prevenirea mobilității lanțurilor polimerice (efect de compactare) care determină o structură mai slăbită pe măsură ce crește temperatura.



**Fig. 8.19.** Diagrama DSC pentru proba Martor, PUR-fa-4 (0,2 g) și PUR-gw-(0,2 g).

În **figura 8.20** este prezentată influența dimensiunii agenților de umplere asupra mobilității lanțului polimeric, o dimensiune mai mică a particulelor (o suprafață specifică mai mare) inducând o temperatură de tranziție vitrosă  $T_g$  mai mare [109]. În cazul utilizării cenușii de termocentrală (reprezentată prin sfere roșii în **figura 8.20**), valoarea  $T_g$  a fost de 92,2 °C, în timp ce în cazul folosirii deșeurilor CRT (sferele verzi) valoarea  $T_g$  a fost mai mică (72,3 °C).



**Fig. 8.20.** Influența mobilității asupra temperaturii de tranziție vitrosă ( $T_g$ ).

Din punct de vedere al caracteristicilor termice, se poate concluziona că pentru probele sintetizate cele mai mari valori ale temperaturii de tranziție vitrosă au fost înregistrate pentru spumele poliuretanică modificate cu cea mai mică concentrație de cenușă de termocentrală.



## CAPITOLUL 9 – CONCLUZII

### 9.1. CONCLUZII GENERALE

În ultimii ani a crescut foarte mult interesul pentru mediul înconjurător și astfel s-a dezvoltat o nouă ramură a chimiei și anume "chimia verde". Astăzi se efectuează din ce în ce mai multe studii care încearcă să înlocuiască materialele poluante cu compuși "prietenoși" cu mediul.

Odată cu creșterea cererii de produse industrializate, ambalajele flexibile din plastic sunt utilizate pe scară largă datorită versatilității lor. În industria alimentară, ambalarea are o importanță deosebită asupra valorii comerciale a unui produs. Datorită rezistenței chimice, PET-ul este compatibil cu posibilitățile de ambalare a alimentelor.

Testele de migrare sunt definite ca transferul de compuși chimici din ambalaj în alimente. Permeabilitatea în sistemele de ambalare din plastic constă în trecerea substanțelor chimice în alimente și este condiționată de o serie de factori precum temperatura de depozitare și timpul de depozitare a alimentului.

Noutatea și originalitatea acestei teme de cercetare, constă în valorificarea materialelor plastice, în particular a polietilentereftalatului (PET) prin obținerea de materiale noi, precum și a altor tipuri de deșeuri - cenușă de pirită și nămol roșu, respectiv agenți de umplere cenușă de termocentrală sau deșeuri CRT.

Evaluarea comportamentului de levigare a compușilor organici din recipientele PET utilizate pentru îmbutelierea apei s-a realizat prin intermediul procedurii TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). Rezultatele obținute au evidențiat faptul că temperatura de depozitare, precum și timpul de depozitare influențează levigabilitatea compușilor organici din recipientele PET. Eliberarea Bisfenolului A din PET este mai pronunțată la temperatura camerei comparativ cu eliberarea acestuia la o temperatură corespunzătoare unei incinte frigorifice. Rezultatele obținute sugerează faptul că Bisfenolul A se concentrează în apa îmbuteliată datorită migrării sale din sticla PET. De asemenea, s-a dovedit că difuzivitatea Bisfenolului A crește odată cu creșterea temperaturii de depozitare.

Testele de levigare au confirmat potențialul de contaminare cu Bisfenol A a apei necarbonatate îmbuteliate pe termen lung în recipiente PET.

Studiile experimentale au indicat faptul că eliberarea Bisfenolului A din PET depinde în mare măsură de marca PET. Mai mult, cu cât grosimea peretelui recipientului este mai mare cu atât mobilitatea compușilor scade având drept consecință eliberarea mai lentă a contaminanților în levigat. Difuzivitățile observabile, stabilite pe baza datelor experimentale și prin modelare, indică un potențial semnificativ de levigare a compușilor organici din compoziția recipientelor PET.

În ce privește valorificarea altor tipuri de deșeuri alături de PET, au fost sintetizate și caracterizate 6 tipuri de materiale compozite folosind produsul de glicoliză al fulgilor PET, cenușă de pirită și nămol roșu. Astfel, au fost concepute trei tipuri de spume poliuretanică cu concentrații diferite de pirită sau nămol roșu pentru reținerea  $Hg^{2+}$  din apele contaminate (cele cu pirită) și reabilitarea pavajelor (cele cu nămol roșu). Analiza FT-IR a confirmat formarea grupării uretanice în urma reacției dintre diol și MDI în toate cazurile, în timp ce microscopia SEM, spectrele EDX și hărțile EDX au fost utilizate pentru a confirma structura poroasă a spumei poliuretanică și distribuția uniformă a pulberilor reziduale în pereții celulari.

Valorificarea celor trei tipuri de deșeuri industriale periculoase s-a efectuat cu succes și au fost obținute spume poliuretanică pentru aplicații viitoare în decontaminarea apei și materiale de construcții, cum ar fi reabilitarea pavajelor. Spumele poliuretanică sunt rezultatul reacției dintre diolul obținut din depolimerizarea deșeurilor PET în prezența dietilenglicolului (DEG) și a agentului de întărire diizocianat de metil (MDI). Analiza reologică a produsului glicolizat a confirmat caracteristica tixotropă pseudoplastică. Analiza TGA a demonstrat că spumele poliuretanică și-au mărit rezistența termică în comparație cu probele martor. În cazul compozitului modificat cu nămol roșu, rezistența termică a crescut odată cu creșterea concentrației nămolului roșu, în timp ce în cazul probelelor cu cenușă de pirită s-au înregistrat unele rezultate ușor contradictorii. Analiza DSC a indicat, pentru probele cu pirită, o scădere a valorilor  $T_g$  până la 47 °C, în comparație cu proba martor (57 °C), în timp ce valorile  $T_g$  pentru probele pe bază de nămol roșu au crescut până la 60 °C, pe măsură ce concentrația nămolului roșu a crescut. Acest comportament a fost reflectat și în testele de compresiune și poate fi atribuit unei

posibile formări de agregate de pirită. În cazul spumei poliuretanică cu nămol roșu, rezistența mecanică a scăzut pe măsură ce a crescut concentrația agentului de umplere.

Pentru a demonstra că materialul compozit poliuretanic modificat cu cenușă de pirită este un bun candidat pentru materialele care pot contribui la reținerea  $Hg^{2+}$  din apele uzate, proba PUR-py-3, încărcată cu cea mai mare concentrație de cenușă de pirită, a fost contactată cu o soluție apoasă contaminată cu  $HgCl_2$ . Spectrul EDX și hărțile EDX au confirmat prezența mercurului pe suprafața spumei poliuretanică pe bază de cenușă de pirită, absența elementului Fe datorându-se cel mai probabil capacității ridicate a cenușii de pirită de a reține mercurul.

În cazul componentei A rezultată din PET-ul depolimerizat, uleiul de ricin și agenții de umplere, comportamentul reologic nu a fost afectat de tipul umpluturii sau de concentrația umpluturii menținând comportamentul de tip Bingham. Componenta polioliol a fost compusă din produse de glicoliză rezultate din depolimerizarea polietilenterftalatului (PET) în prezența dietilenglicolului și a uleiului de ricin. Testele reologice au arătat că PET-ul degradat este un fluid pseudoplastic non-newtonian, în timp ce adăugarea uleiului de ricin a schimbat comportamentul amestecului într-un fluid Bingham. După viteza critică de forfecare, amestecul acționează ca un fluid newtonian. Analiza FT-IR a evidențiat reacția dintre poliolioli și diizocianați, confirmând formarea structurii poliuretanică fără exces de grupe funcționale care ar putea influența proprietățile mecanice ale produselor finale. Microscopia SEM și cartografierea EDX au indicat o structură celulară în care agenții de umplere au fost încorporați uniform. În toate cazurile, spectrul EDX a fost în corelare cu analiza XRF efectuată pentru umpluturi. Porozitatea probelor a scăzut odată cu creșterea concentrației agentului de umplere. Valorile densității au variat de la  $112 \text{ kg/m}^3$  până la  $168 \text{ kg/m}^3$  și s-a observat o tendință de creștere pe măsură ce concentrația agentului de umplere a crescut. Valorile înregistrate pentru densitate au confirmat formularea spumei poliuretanică cu caracteristici flexibile, care au fost confirmate și de testele mecanice de compresiune, indiferent de agentul de umplere. Testele mecanice de compresiune au confirmat că cele mai bune performanțe mecanice au fost înregistrate de compozitele cu cea mai mică concentrație de agent de umplere, în timp ce cea mai mare rezistență termică a fost obținută de spumele poliuretanică cu cea mai mare concentrație de agent de armare. Analiza termică TGA a indicat două etape de descompunere specifice

legăturilor uretanice și profilului Gram-Schmidt pentru compușii volatili. Masa reziduală s-a dovedit a fi mai mare pentru spumele poliuretanică modificate cu cea mai mare concentrație de umplutură, indiferent de agentul de umplere utilizat. Valoarea cea mai mare a temperaturii de tranziție vitrosă ( $T_g$ ) determinată prin analiza DSC a fost obținută pentru spuma poliuretanică modificată cu cea mai mică concentrație de cenușă de termocentrală. Valoarea temperaturii de tranziție vitrosă  $T_g$  a crescut până la 92,2 °C pentru PUR-fa-4 comparativ cu PUR-gw-4 (72,3 °C), fiind influențată de mobilitatea lanțului polimeric atribuită morfologiei și dimensiunii agenților de umplere. Astfel, spumele flexibile poliuretanică obținute ar putea fi utilizate în diverse aplicații, cum ar fi ingineria auto și civilă.

## 9.2. CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE VIITOARE

Studiile experimentale referitoare la eliberarea Bisfenolului A din PET au indicat faptul că aceasta depinde în mare măsură de marca PET. Cu cât grosimea peretelui recipientului este mai mare cu atât mobilitatea compușilor scade, deci are loc eliberarea mai lentă a contaminanților în levigat. Evaluarea eliberării Bisfenolului A din recipientele de tip PET s-a realizat pe baza modelului de migrare Piringer, ca element de noutate.

Studiile experimentale au permis sinteza și caracterizarea unor spume poliuretanică flexibile fabricate din deșeuri industriale. Astfel pot fi valorificate deșeuri industriale precum PET, cenușă de pirită, deșeuri CRT și nămol roșu.

Au fost concepute trei tipuri de spume poliuretanică cu concentrații diferite de pirită sau nămol roșu pentru reținerea  $Hg^{2+}$  din apele contaminate (cele cu cenușă de pirită) și reabilitarea pavajelor (cele cu nămol roșu).

Prin aceasta s-a oferit o alternativă pentru a aborda problemele generate de deșeuri prin proiectarea de compozite/produse cu valoare adăugată, cu proprietăți promițătoare pentru materialele utilizate în reținerea ionilor de  $Hg^{2+}$ , pentru epurarea apelor uzate,

respectiv în aplicațiile utilizate în zona construcțiilor precum pavele sau reabilitarea pavajelor.

Spumele flexibile poliuretanică obținute din produse de depolimerizare PET și a două tipuri de agenți de umplere - cenușă de termocentrală și deșeuri de sticlă, ar putea fi utilizate în diverse aplicații, cum ar fi ingineria auto și civilă.

De asemenea este de menționat și o altă direcție de valorificare a materialelor rezultate din depolimerizarea PET, uleiul de ricin și alți agenți de umplere pot fi realizate filme cu potențiale aplicații în industria de fashion.

## LISTĂ DE LUCRĂRI PUBLICATE

1. Adriana Cornelia Mârșolea (Cristea), Cristina Orbeci, Edina Rusen, Paul Octavian Stănescu, Oana Brincoveanu, Roberta Irodia, Cristian Pîrvu, Adrian Dinescu, Constantin Bobirică, Alexandra Mocanu, Design of polyurethane composites obtained from industrial plastic wastes, pyrite and red mud, **Construction and Building Materials 405 (2023)** 133319

**FI = 7,4**

2. Adriana C. Mârșolea, Florentina L. Chiriac, Cristina Orbeci, Liliana Bobirică, Constantin Bobirică, Migration and leaching behaviour of Bisphenol A from polyethylene terephthalate water bottles under different storage conditions **International Journal of Food Science and Technology 2023**, 58, 5609–5615

**FI = 3,3**

3. Adriana C. Mârșolea, Cristina Orbeci, Liliana Bobirică, Constantin Bobirică, Leaching behavior of polyethylene terephthalate containers used for water bottling, **U.P.B. Sci. Bull., Series B, acceptat**

**FI = 0,5**

**FI cumulat = 11,2**

4. Adriana Cornelia Mârșolea (Cristea), Alexandra Mocanu, Paul Octavian Stănescu, Oana Brincoveanu, Cristina Orbeci, Roberta Irodia, Cristian Pîrvu, Adrian Dinescu, Constantin Bobirică, Edina Rusen, Synthesis and characterization of polyurethane flexible foams provided from PET derivatives, fly ash, and glass wastes, **Helyon**, trimis spre publicare iunie **2023, under review**

## PARTICIPARE LA CONFERINȚĂ

- Mârșolea Adriana Cornelia, Chiriac Florentina Laura, Orbeci Cristina, Bobirică Constantin, Bobirică Liliana, Vasile Ion Iancu, Assessment of Bisphenol A Release from PET Water Bottles under Different Storage Temperature and Duration, 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering Sinaia, ROMANIA , September 7 – 9, 2022