



Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București
Facultatea de Energetică

Școala Doctorală de Inginerie Energetică
060042 București, Splaiul Independenței, nr. 313, sector 6



REZUMAT

TEZĂ DE DOCTORAT

STUDIU PENTRU OPTIMIZAREA PROCESULUI DE
PIROLIZĂ ÎN SCOPUL VALORIFICĂRII ENERGETICE A
DEȘEURILOR POLIMERICE

Autor: Drd.ing. Mircea Gabriel MACAVEI

Conducător de doctorat: Prof.dr.ing. Cosmin MĂRCULESCU

**Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București
Facultatea de Energetică**



TEZĂ DE DOCTORAT

STUDIU PENTRU OPTIMIZAREA PROCESULUI DE PIROLIZĂ ÎN SCOPUL VALORIFICĂRII ENERGETICE A DEȘEURILOR POLIMERICE

Autor: Drd.ing. Mircea Gabriel MACAVEI

Conducător științific: Prof.dr.ing. Cosmin MĂRCULESCU

CUPRINS

Lista figurilor.....	1
Lista tabelelor.....	1
1. Introducere și contextul general al cercetării.....	1
1.1 Identificarea problemei	1
1.2 Scopul și obiectivele cercetării.....	1
1.3 Structura tezei.....	3
2. Tipuri de deșeuri polimerice și procese de piroliză pentru valorificare	5
2.1 Caracteristici fundamentale ale polimerilor și materialelor plastice	5
2.2 Date statistice privind producția, consumul și gestionarea deșeurilor polimerice	5
2.3 Tehnologii curente de valorificare a deșeurilor polimerice	6
2.4 Piroliza convențională.....	6
2.5 Piroliza asistată de microunde.....	6
3. Caracterizare fizico-chimică a deșeurilor de LDPE.....	8
3.1 Proprietăți generale ale LDPE.....	8
3.2 Caracterizarea deșeurilor de tip LDPE	8
4. Studii experimentale privind piroliza LDPE în regim convențional.....	10
4.1 Procesarea LDPE prin piroliză non-catalitică	10
4.2 Procesarea LDPE prin piroliză catalitică	11
4.3 Procesarea LDPE prin co-piroliza cu deșeuri de oase.....	11
5. Studii experimentale privind piroliza asistată de microunde a LDPE	13
5.1 Studiu privind alegerea materialului susceptibil	13
6. Bilanțul energetic al proceselor de conversie utilizate	16
7. Concluzii generale.....	19
7.1 Rezultate obținute.....	19
7.2 Contribuții originale	20
7.3 Perspective de dezvoltare	21
7.4 Contribuții științifice	21
7.4.1 Articole științifice publicate	21
7.4.2 Articole științifice acceptate în curs de publicare	21
7.4.3 Stagii de pregătire.....	22
7.4.4 Membru în proiecte de cercetare.....	22
Bibliografie.....	23

LISTA FIGURILOR

<i>Figura 3.1. Profilul de temperatură din interiorul probei de LDPE la temperaturile 500 °C, 550 °C și 600 °C pentru cele două cazuri (expunere directă la temperatura de proces și expunere cu o rată constantă de încălzire de 10 °C/min).</i>	8
<i>Figura 3.32. Potrivirea curbelor experimentale pentru ambele rate de încălzire cu reprezentarea teoretică „Master Plot” pentru temperatura de 500 °C.</i>	9
<i>Figura 4.1. Reprezentarea schematică a reactorului de piroliză convențională</i>	10
<i>Figura 4.2. Distribuția de produși pentru cele două tipuri de experimente (încălzire treptată –stânga și expunere directă –dreapta)</i>	11
<i>Figura 4.3. Distribuția de produși în cazul pirolizei catalitice</i>	11
<i>Figura 5.1. Instalația de microunde Sairem MiniFlow 200SS și principalele elemente componente</i>	14
<i>Figura 5.2. Configurația experimentală utilizată pentru testarea bio-cărbunelui</i>	14
<i>Figura 5.3. Compoziția gazului de piroliză asistată de MW a LDPE</i>	15
<i>Figura 5.4. Distribuția produșilor de reacție pentru cele 4 tipuri de experimente, MAP 400W</i>	15
<i>Figura 6.1. Diagrama Sankey de conversie energetică a LDPE – reactant și produși de reacție pentru experimentele de piroliză convențională</i>	17
<i>Figura 6.2. Diagrama Sankey de conversie energetică a LDPE în produși de reacție pentru experimentele MAP 400W</i>	18
<i>Figura 6.3. Consumurile de energie termică specifice configurației experimentale de piroliză în sistem convențional și asistată de microunde</i>	18

LISTA TABELELOR

<i>Tabel 4.8. Compoziția medie a gazelor de co-piroliză LDPE și L3/C3/A3</i>	12
--	----

1. INTRODUCERE ȘI CONTEXTUL GENERAL AL CERCETĂRII

1.1 IDENTIFICAREA PROBLEMEI

Deșeurile polimerice au devenit o provocare majoră la nivel global, din cauza volumului tot mai mare de materiale plastice produse și a deficiențelor în gestionarea acestor deșeuri. Deși în ultimi ani s-a pus un accent puternic pe dezvoltarea sistemelor de colectare și reciclare, o proporție majoritară a deșeurilor din plastic nu este valorificată eficient, cea mai mare parte sfârșind în depozite de gunoi, sau depozitare necontrolată, ajungând în ecosistemele naturale [1].

Una dintre direcțiile promițătoare de valorificare a deșeurilor plastice este reciclarea termochimică prin piroliză, proces de degradare termică a polimerilor în absența oxigenului. Prin piroliză, macromoleculele polimerice sunt cracate în molecule mai mici, rezultând trei categorii principale de sub-produși: gaz de piroliză (cu valoare combustibilă, bogat în compuși precum H_2 , CH_4 și hidrocarburi ușoare), ulei (fracție lichidă formată din hidrocarburi cu masă moleculară medie, care poate fi utilizat drept combustibil lichid) și un solid denumit cocs. Spre deosebire de incinerare, care implică oxidarea completă a deșeurilor, piroliza are loc într-un mediu controlat, neoxidant, conducând la emisii poluante reduse și la recuperarea unei proporții însemnate din energia chimică a deșeurilor sub formă de produși utili. De exemplu, uleiul de piroliză obținut din plastic are o putere calorifică comparabilă cu cea a combustibililor convenționali și poate fi utilizat ca substitut după rafinare [2]. Astfel, piroliza oferă o cale de reciclare chimică ce contribuie la economia circulară și închide bucla deșeu-resursă.

În acest context, piroliza asistată de microunde a apărut ca o alternativă prin care se încearcă să depășească o parte din limitările încălzirii convenționale. Principiul de bază constă în utilizarea energiei microundelor pentru a încălzi direct materialul de deșeu din interior, la nivel molecular, prin interacțiunea câmpului electromagnetic cu materialul, sau cu un agent susceptibil adăugat [3].

Spre deosebire de mecanismul de încălzire convențional, care încălzește proba de la suprafață spre interior, microundele penetrează volumul de material și poate genera căldură la nivel molecular, din interiorul probei. Mecanismul de încălzire volumetric conduce la o încălzire mult mai rapidă și mai uniformă [4] și poate avea ca efect reducerea timpului necesar pentru atingerea temperaturii de piroliză și, conducând la economii de energie în comparație cu încălzirea conductivă. Totodată, procesarea cu microunde poate crește randamentul de conversie în produși utili și a calității acestora [5].

1.2 SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII

Scopul general al cercetării este optimizarea procesului de piroliză în vederea valorificării energetice a deșeurilor polimerice, cu accent pe tehnologia pirolizei convenționale și asistate de microunde aplicată polietilenei de joasă densitate (LDPE). Pentru realizarea acestui scop, au fost stabilite următoarele obiective specifice ale cercetării:

- Caracterizarea deșeurii polimerice LDPE utilizat ca materie primă, din punct de vedere al compoziției chimice (analiză elementală pentru C, H, N, S, conținut de oxigen estimat), al proprietăților fizice relevante (densitate, structură moleculară prin spectroscopie FTIR, grad de cristalinitate) și al potențialului energetic (conținut de substanțe volatile, conținut de cenușă și putere calorifică). Caracterizarea inițială urmărește să evidențieze în ce măsură

deșeul LDPE este potrivit pentru valorificarea prin piroliză (de exemplu, un conținut ridicat de carbon și hidrogen și un conținut neglijabil de cenușă indică un potențial mare de conversie în produse volatile).

- Studiul comportării termice a LDPE prin analize termogravimetrice (TGA), în scopul determinării parametrilor termici caracteristici (temperatura de inițiere a procesului de degradare și a intervalelor de devolatilizare, pierderea de masă în funcție de temperatură).
- Determinarea cineticilor de reacție a procesului de piroliză a LDPE, pe baza datelor experimentale obținute. Acest obiectiv implică identificarea modelelor cinetice și a parametrilor (energie de activare, factori pre-exponențiali) care descriu cel mai bine descompunerea termică a polimerului, prin aplicarea diverselor metode cinetice (metode izoconversionale și modelarea după mecanisme de reacție prestabilite).
- Optimizarea procesului de piroliză în regim convențional. Pe baza informațiilor din literatura de specialitate s-au desfășurat campanii experimentale de piroliză în regim convențional a deșeului LDPE, urmărind optimizarea acestuia prin introducerea de catalizatori performanți, precum și a unor materiale de co-piroliză.
- Identificarea și selectarea materialelor susceptori de microunde adecvate pentru piroliza LDPE. Având în vedere că LDPE este slab absorbant al energiei de microunde, introducerea unui susceptor (un material cu pierderi dielectrice ridicate, care se încălzește eficient în câmp microunde) este necesară pentru a iniția și susține procesul. S-au investigat două tipuri de susceptori (bio-cărbune obținut din biomasă și grafit) evaluându-se performanța în absorbția și conversia microundelor în energie termică. Obiectivul este de a selecta susceptorul optim care să asigure o încălzire rapidă și uniformă a deșeului de LDPE.
- Optimizarea parametrilor de proces ai pirolizei asistate de microunde, pe baza experimentelor de laborator. S-a urmărit determinarea condițiilor optime care maximizează conversia LDPE și randamentele de obținere a produșilor doriți. De exemplu, ajustarea puterii microundelor și a poziției susceptoului poate influența semnificativ proporția de produs lichid în raport cu cel gazos, precum și consumul energetic al procesului. Optimizarea a urmărit atât obținerea unui randament energetic cât mai ridicat, cât și controlul distribuției fracțiilor în direcția maximizării fracției celei mai valoroase din punct de vedere energetic.
- Sinteza de bio-catalizatori pe bază de bio-cărbune și alte materiale suport, utilizați cu scopul de a îmbunătăți procesul de piroliză. În cadrul acestui studiu s-au sintetizat noi catalizatori prin impregnarea unor metale (Ni, Fe) pe suport de bio-cărbune activat sau pe alte materiale (cenușă, zeoliți), folosind metode asistate de microunde și ultrasunete pentru o dispersie uniformă a precursorilor. Scopul acestor catalizatori este dublu: **(i)** să acționeze ca susceptori în masa deșeului de LDPE și **(ii)** să catalizeze reacțiile de cracare. În acest sens s-au studiat, testat și caracterizat acești catalizatori, precum și influența lor asupra distribuției produșilor de piroliză.
- Analiza distribuției produșilor obținuți prin piroliză (gaz, lichid, solid) și evaluarea calității acestora. În urma experimentelor, s-a urmărit determinarea cantităților produse din fiecare fracție, precum și caracterizarea compoziției lor. Pentru fracția gazoasă, s-au măsurat concentrațiile principalilor componenți (H_2 , CH_4 , CO , CO_2 și hidrocarburi ușoare etc.) folosind analize cromatografice, evidențiind modul în care diferiți catalizatori sau condiții de proces modifică compoziția gazului. Totodată, pentru fracțiile lichide, de ceară și cele gazoase produse s-a determinat potențialul energetic (puterea calorifică).

1.3 STRUCTURA TEZEI

Teza este organizată în șapte capitole, după cum urmează:

Capitolul 1 – Introducere și contextul general al cercetării. Acest capitol prezintă problematica care a stat la baza realizării lucrării (gestionarea deșeurilor polimerice și necesitatea valorificării lor energetice), analiza comparativă a tehnologiilor actuale de gestionare a deșeurilor polimerice, cu accent pe piroliza convențională și cea asistată de microunde.

Capitolul 2 – Tipuri de deșeuri polimerice și procese de piroliză pentru valorificare. În acest capitol s-a analizat literatura de specialitate referitoare la metodele de reciclare și valorificare a deșeurilor plastice. Sunt trecute analizate metodele convenționale (reciclarea mecanică, recuperarea energetică prin incinerare) și limitele acestora. Apoi, se detaliază procesele termochimice de conversie, în special piroliza. Se subliniază evoluția tehnologiilor de piroliză a plasticului, de la procesele clasice la cele asistate de microunde, evidențiindu-se avantajele și dezavantajele fiecărui proces.

Capitolul 3 – Caracterizare fizico-chimică a deșeului de LDPE. Acest capitol este dedicat descrierii proprietăților deșeului polimeric folosit în investigațiile experimentale. În prima parte a capitolului a fost realizată caracterizarea detaliată a deșeului LDPE (compoziția chimică elementară și proximă, analiza structurală prin FTIR și determinarea puterii calorifice). Apoi, se prezintă studiile termogravimetrice (TGA/DTG) efectuate pe probe de LDPE, atât în regim de încălzire graduală, cât și prin expunere directă la anumite temperaturi. Se prezintă cinetica de degradare observată și se identifică parametrii cinetici ai procesului de piroliză a LDPE-ului.

Capitolul 4 – Studii experimentale privind piroliza LDPE în regim convențional. În acest capitol s-a studiat potențialul de valorificare energetică în regim convențional a deșeului LDPE, prin realizarea a trei tipuri de campanii experimentale: (i) piroliză convențională la diverse temperaturi de proces și viteze de încălzire, (ii) optimizarea acestor procese prin utilizarea de catalizatori și (iii) experimente de co-piroliză a LDPE cu un material biomasă organică sub formă de deșeu de oase de pui. Prin analiza bilanțului masic și a compoziției gazului de piroliză, s-a studiat efectul pe care aceste configurații experimentale îl are asupra procesului de valorificare a LDPE.

Capitolul 5 – Studii experimentale privind piroliza asistată de microunde a LDPE. Acest capitol se concentrează pe investigarea modului în care microundele pot fi folosite eficient pentru a converti deșeurile de LDPE în produși utili. Se urmărește eficientizarea și optimizarea procesului. În prima parte, sunt prezentate rezultatele privind alegerea materialului susceptibil optim. S-au testat mai multe materiale susceptoare (precum bio-cărbune derivat din biomasă și materiale standard ca grafitul), evaluându-se capacitatea lor de absorbție a microundelor. În continuare, capitolul detaliază experimentele de piroliză asistată de microunde realizate la diferite puteri și condiții. Au fost investigate două configurații principale de microunde: (i) sistemul la 2,45 GHz cu putere de 200 W și (ii) un sistem la 915 MHz cu putere de 400 W. Totodată Capitolul 5 include și investigații asupra activării bio-cărbunelui rezultat din piroliză, dar și sinteza de catalizatori pe bază de bio-cărbune și cenușă, folosind o metodologie combinată microunde-ultrasunete (MW-US).

Capitolul 6 – Bilanțul energetic al proceselor de conversie utilizate. Acest capitol prezintă analiza energetică a proceselor studiate. Un aspect important abordat în capitolul 6 este bilanțul energetic al procesului de piroliză, comparând cele două procese studiate: piroliza convențională și cea asistată de MW. Pe baza datelor experimentale și a calculelor

termodinamice, s-au determinat contribuțiile de energie necesare proceselor de conversie studiate, precum și pentru fiecare etapă de transformare din cadrul acestora.

Capitolul 7 – Concluzii generale și contribuții originale. Lucrarea se încheie cu o sinteză a principalelor constatări științifice și tehnice obținute pe parcursul cercetării. Se sintetizează modul în care au fost soluționate obiectivele propuse și se subliniază contribuțiile originale aduse de teză în domeniul valorificării energetice a deșeurilor polimerice prin piroliza convențională și cea asistată de microunde.

2. TIPURI DE DEȘEURI POLIMERICE ȘI PROCESE DE PIROLIZĂ PENTRU VALORIFICARE

2.1 CARACTERISTICI FUNDAMENTALE ALE POLIMERILOR ȘI MATERIALELOR PLASTICE

Materialele plastice, în mod particular, sunt polimeri sintetici organici, definiți de capacitatea lor caracteristică de plasticitate (abilitatea de a se deforma permanent sub acțiunea unei forțe externe, fără să se fisureze sau să se rupă), datorită legăturilor covalente din lanțurile lungi de monomeri.

Polimerii termoplastici reprezintă cea mai largă clasă de materiale plastice. Termoplasticele pot fi topite prin încălzire și solidificate prin răcire în mod repetat, permițând astfel procesarea ușoară [6]. Din această categorie fac parte și poliolefinele. Aceștia sunt polimeri constituiți exclusiv din carbon și hidrogen, obținuți prin polimerizarea alchenelor (hidrocarburi cu legătură dublă C=C). Principalii polimeri sunt polietilena (PE) și polipropilena (PP), care au și ponderea cea mai mare în producția și consumul total de plastic, datorită producerii cu ușurință, proprietăților și a prețului relativ scăzut [7].

PE este obținută prin polimerizarea monomerului de etilenă la diferite presiuni. Principalii polimeri sunt: polietilena de joasă densitate (LDPE), polietilena de înaltă densitate (HDPE), polietilena de medie densitate (MDPE). Pentru producerea LDPE se aplică o presiune ridicată, iar pentru HDPE presiunea este joasă [8]. Odată cu creșterea gradului de ramificare, densitatea acestora scade. PE este utilizat preponderent la ambalaje (folie, pungi, flacoane), bunuri de consum, jucării, țevi, componente auto etc., datorită flexibilității, rezistenței chimice și costului scăzut [8].

2.2 DATE STATISTICE PRIVIND PRODUCȚIA, CONSUMUL ȘI GESTIONAREA DEȘEURILOR POLIMERICE

Statisticile recente indică o producție accelerată de plastic și, odată cu aceasta, provocările legate de gestionarea deșeurilor. Producția globală de mase plastice a atins 400,3 Mt în 2022 și a continuat să crească până la 413,8 Mt în 2023 [9].

Dintre tipurile de polimeri plastici, ponderea cea mai mare în producția totală este reprezentată de PE –26,2%, urmată de PP –19%. PVC (utilizat mai ales în construcții) și PET (utilizat la ambalaje pentru băuturi) au fiecare în 12,8%, respectiv 6,2%; PS (folosit la ambalaje de protecție și izolații) 5%. Restul de 16% este format din alți polimeri termoplastici (precum ABS, policarbonat, poliamide etc.) și materiale termorezistente (rășini epoxidice) [9].

La nivel european, aproape 40% din plastic este folosit pentru ambalaje, 20,4% în sectorul construcțiilor (ex. țevi, termoizolații, membrane, ferestre din PVC etc.), 8,8% în industria de automobile (pentru componente, carcase, finisaje interioare), 6,2% pentru echipamentele electrice și electronice și 3,2% în agricultură (folii, ghivece, sisteme de irigații) [10]. Restul de 21,4% este clasificat ca “alte” utilizări (inclusiv sectorul medical, mobilier, produse industriale diverse ș.a.) [10].

2.3 TEHNOLOGII CURENTE DE VALORIFICARE A DEȘEURILOR POLIMERICE

Metodele de reciclare și recuperare abordate în această lucrare au fost clasificate în:

1. **Reciclarea mecanică**, prin care se amână, dar nu se evită complet eliminarea finală a deșeurilor. Prin utilizarea plasticului reciclat se reduce cantitatea de plastic primar necesar [11];
2. **Recuperarea resurselor** sau **reciclarea chimică**, prin descompunerea structurii polimerice a plasticului pentru a obține monomerii originari. Acești monomeri pot fi utilizați apoi ca materie primă în producerea de noi plastice [12]. Cele mai studiate și avansate tehnologii de recuperare a resurselor din deșeurile de plastic sunt: depolimerizarea, hidrocracare, gazeificarea, și piroliza.
3. **Recuperarea energiei**, adică incinerarea pentru valorificarea energetică a deșeurilor plastice care nu pot fi reciclate sau a căror reciclare nu este fezabilă economic.

2.4 PIROLIZA CONVENȚIONALĂ

Piroliza este descompunerea termochimică a materialului organic la temperaturi ridicate, în absența oxigenului, într-o atmosferă inertă. Spre deosebire de procesele de ardere, care implică prezența oxigenului, piroliza se bazează pe descompunerea termică, transformând deșeurile în produși gazoși, solizi sau lichizi. Aceștia pot fi utilizați ulterior pentru generarea de energie sau ca materii prime chimice [13].

În general, piroliza materialelor este guvernată de procesul de devolatilizare, care constă în descompunerea termică a materialului și eliberarea compușilor volatili din material. Devolatilizarea plasticului este un fenomen complex ce poate fi sintetizat și descris în trei etape: inițiere, propagare și terminare [14]:

1. **Etapa de inițiere.** Energia termică furnizată provoacă ruperea aleatorie a legăturilor C–C din scheletul polimerului (scindare aleatorie pe lanț) sau, uneori, ruperea la capătul lanțului (scindare de lanț la capăt), generând radicali liberi.
2. **Etapa de propagare.** Radicalii astfel formați inițiază o reacție în lanț ce conduce la (i) transferul de hidrogen (înlocuirea unui atom de hidrogen dintr-o moleculă de polimer de către un radical, generând o nouă specie radicalică) și la (ii) sciziunea β (radicalii secundari se descompun la nivel β , formând olefine și regenerând radicalii primari) [14], [15].
3. **Etapa de terminare.** Radicalii existenți se recombina, formând molecule stabile și închizând astfel lanțurile reactive. Aceste produse stabile nu mai participă la reacția în lanț și apar în compoziția finală a gazelor și uleiurilor obținute [14], [16].

2.5 PIROLIZA ASISTATĂ DE MICROUNDDE

Piroliza asistată de microundde reprezintă o tehnologie avansată de conversie termochimică a deșeurilor, în care energia microundelor (MW) este folosită pentru a converti deșeurile de plastic în produși valoroși. Principala diferență dintre această tehnologie și piroliza convențională constă în mecanismul de încălzire, care permite încălzirea volumetrică a materialului spre deosebire de încălzirea preponderent de suprafață (prin conducție și convecție) în sisteme convenționale de piroliză [17], [18]. Această diferență îi oferă o serie de avantaje, precum o distribuție a temperaturii mai rapidă și uniformă, eficiență energetică superioară și o creștere a calității produșilor finali [18].

Materialele plastice pure au în general valori foarte mici ale $\tan(\delta)$. De exemplu, PE, PP și PET au $\tan(\delta) \sim 0,001-0,003$ [17]. Aceste valori sunt insuficiente pentru absorbție și conversie eficientă. În schimb, materiale precum carbura de siliciu (SiC) și cărbunele activ au $\tan(\delta)$ de ordinul 0,2–0,9, ceea ce îi face absorbanți buni de microunde [17]. Pentru a depăși această limitare inherentă a plasticului, se folosesc materiale dielectrice, denumite frecvent susceptori de microunde. Aceste materiale absorbante au rolul de a converti energia absorbită din microunde în energie termică, care este apoi transmisă plasticului prin conducție, facilitând astfel reacția de piroliză [1], [18]. Cei mai uzuali susceptori sunt: cărbune activ, grafit, bio-cărbune, SiC și diverse oxizi metalici.

Din perspectivă tehnică, piroliza asistată de microunde prezintă o serie de diferențe față de piroliza convențională, atât în ceea ce privește modul de transfer al căldurii, cât și performanța procesului și calitatea produselor.

3. CARACTERIZARE FIZICO-CHIMICĂ A DEȘEULUI DE LDPE

Materialul ales pentru studiul experimental constă în deșeuri plastice generate în sectorul ambalajelor industriale, provenite în special din foliile utilizate pentru ambalarea paleților utilizați pentru diverse mărfuri (precum echipamente electrice, electrocasnice, mobilă etc.). Astfel, deșeurile investigate în cadrul acestui studiu sunt folii din LDPE.

În acest capitol sunt aplicate mai multe metodologii de analiză a deșeului LDPE. Se realizează analiza elementală (CHNS) și analiza proximă. De asemenea, se efectuează spectroscopia în infraroșu cu transformare Fourier (FTIR) pentru identificarea grupărilor funcționale caracteristice și evaluarea gradului de cristalinitate. Puterea calorifică a deșeului este determinată ca indicator al potențialului energetic, iar comportamentul termic este investigat prin analiza termogravimetrică (TGA), însoțită de un studiu cinetic al procesului de piroliză. Aceste metode complementare oferă o imagine asupra proprietăților deșeului studiat, constituind baza optimizării procesului de piroliză.

3.1 PROPRIETĂȚI GENERALE ALE LDPE

Densitatea LDPE la 20 °C variază între 0,91 și 0,94 g/cm³ [19], această valoare fiind determinată de structura sa moleculară, caracterizată printr-un grad ridicat de ramificare [20]. Din punct de vedere mecanic, LDPE se distinge printr-o rezistență bună la impact și o ductilitate ridicată, caracteristici care permit materialului să se deformeze sub sollicitare mecanică, fără a se rupe [21], [22]. LDPE prezintă, de asemenea, o rezistență bună la umiditate și la numeroase substanțe chimice (acizi, baze, alcoolii și esteri). În plus, LDPE are o permeabilitate redusă la vaporii de apă, caracteristică importantă în protecția produselor sensibile la umiditate [20], [23], [24]. În ceea ce privește proprietățile termice, LDPE are un punct de topire cuprins între 105 și 115 °C, iar temperatura la care începe degradarea termică depășește 440 °C.

3.2 CARACTERIZAREA DEȘEULUI DE TIP LDPE

Analiza elementală a indicat un conținut mediu de 85,3 wt % C și 13,4 wt % H, cu urme de N (< 0,2 wt %) și S (< 0,001 wt %) valorile fiind comparabile cu cele ale LDPE-ului pur. Analiza proximă a arătat peste 99,8 wt % substanțe volatile și doar 0,18 wt % cenușă, ceea ce sugerează potențialul de conversie aproape integrală în produse condensabile/fază gazoasă. Prin spectrul FTIR, benzile caracteristice la 718, 1458, 2854 și 2909 cm⁻¹ confirmă structura specifică polietilenei de joasă densitate, formată din grupări metilen cu terminații metil. Gradul de cristalinitate a fost calculat la 46,4% pentru deșeul LDPE studiat. Puterea calorifică superioară măsurată cu bomba calorimetrică caracterizează acest deșeu ca un bun material de interes energetic, cu valori de ≈ 46 MJ/kg.

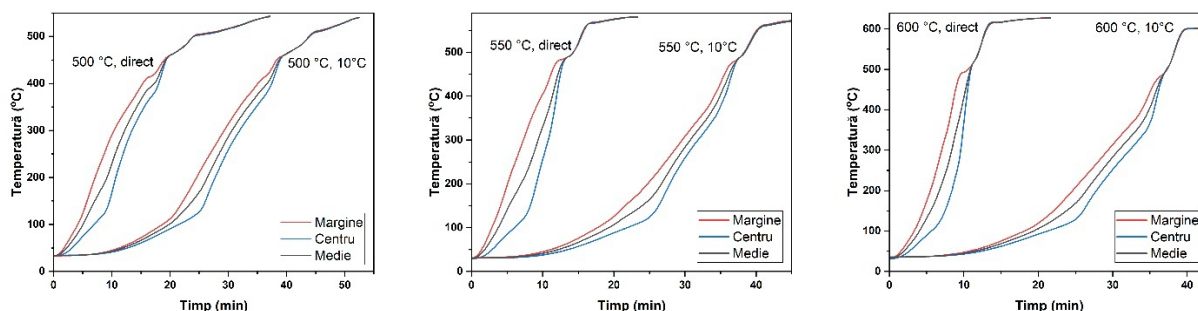


Figura 3.1. Profilul de temperatură din interiorul probei de LDPE la temperaturile 500 °C, 550 °C și 600 °C pentru cele două cazuri (expunere directă la temperatura de proces și expunere cu o rată constantă de încălzire de 10 °C/min).

Studiile TGA efectuate la 500 °C, 550 °C și 600 °C au evidențiat o degradare termică într-o singură etapă principală, cu pierderi masive semnificative în intervalul 450–500 °C. Indiferent de temperatura finală sau de modul de încălzire (introducere directă la temperatura țintă vs. încălzire graduală cu 10 °C/min), LDPE-ul s-a descompus aproape complet, conversia totală în produse volatile depășind 99% din masa inițială. La sfârșitul pirolizei, reziduul solid rămas a fost sub 1 wt.% ($\approx 0,3\text{--}0,5\%$ la 500 °C și sub 0,1% la temperaturi mai ridicate), confirmând rezultatele analizei proximale privind conținutul neglijabil de componente nevolatile.

Metoda Coats-Redfern a evidențiat că modelele F1 (ordinul I) și D3 (difuzie tridimensională Jander) oferă energii de activare comparabile cu rezultatele prezente în literatură (≈ 110 kJ/mol, respectiv ≈ 170 kJ/mol) și coeficienți de corelație ($R^2 > 0,997$) superiori, pentru toate cele trei regimuri izoterme investigate. Însă, valorile ridicate ale coeficienților de corelație ($R^2 > 0,99$) pentru mai multe modele cinetice testate indică totuși că metoda Coats-Redfern singură nu poate identifica mecanismul de reacție, fiind necesare metode suplimentare. Analiza master-plot a confirmat într-o măsură mecanismul difuzional la încălzirea lentă și de ordin 2-3 pentru încălzirea rapidă.

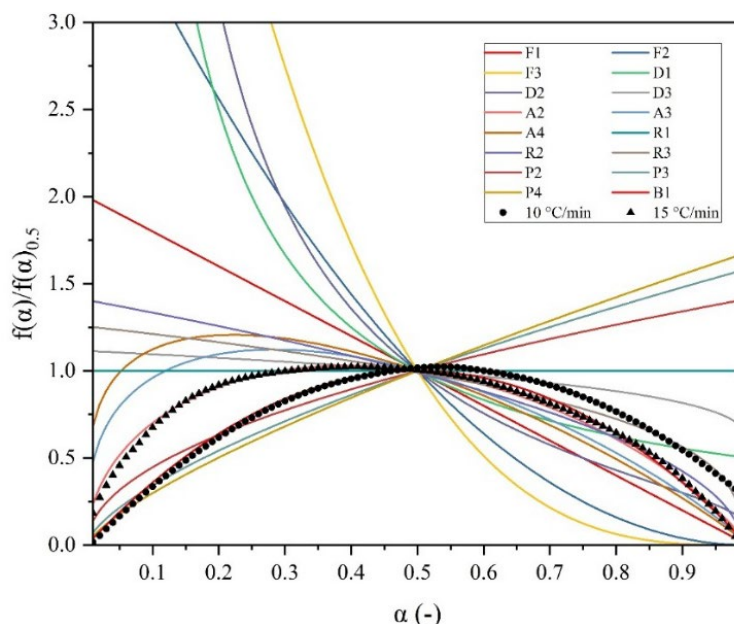


Figura 3.2. Potrivirea curbelor experimentale pentru ambele rate de încălzire cu reprezentarea teoretică „Master Plot” pentru temperatura de 500 °C.

În concluzie, deșeurile LDPE investigate dispune de: **(i)** puritate și materiale volatile potrivite proceselor avansate de piroliză; **(ii)** un prag de degradare termică între 450 °C și 500 °C; și **(iii)** o putere calorifică ridicată pentru recuperarea energetică. Datele confirmă viabilitatea procesării termice a acestui flux de deșeu și furnizează bazele pentru optimizarea proceselor de piroliză în reactoare convenționale sau asistate de microunde.

4. STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND PIROLIZA LDPE ÎN REGIM CONVENȚIONAL

În acest capitol se studiază comportamentul termochimic al LDPE supus pirolizei convenționale, atât în absența, cât și în prezența catalizatorilor. Totodată, se investighează și efectul sinergic al LDPE cu alte materiale organice în cadrul procesului de co-piroliză. Studiul pirolizei convenționale a fost realizat utilizând în trei configurații experimentale:

1. **Piroliza non-catalitică**, unde s-au comparat două regimuri de încălzire (creștere controlată de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ vs. expunere directă la temperatura-țintă) la trei niveluri termice (500, 550 și 600 $^{\circ}\text{C}$).
2. **Piroliza catalitică** la 600 $^{\circ}\text{C}$ cu viteza de încălzire de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. LDPE a fost pirolizat în prezența a doi catalizatori (BSTZc și HZSM-5) plasați pe un suport din fibră de cuarț.
3. **Co-piroliza LDPE/biomasă**. Biomasa selectată pentru studiul co-pirolitic au fost deșeuri agro-alimentare de tip oase de pui.

4.1 PROCESAREA LDPE PRIN PIROLIZĂ NON-CATALITICĂ

În acest capitol s-a studiat piroliza la temperatura de 500 $^{\circ}\text{C}$, 550 $^{\circ}\text{C}$ și 600 $^{\circ}\text{C}$ în două regimuri de încălzire: încălzire controlată, cu $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ și prin expunere directă la temperatura de proces.

Configurația experimentală este reprezentată schematic în Figura 4.1.

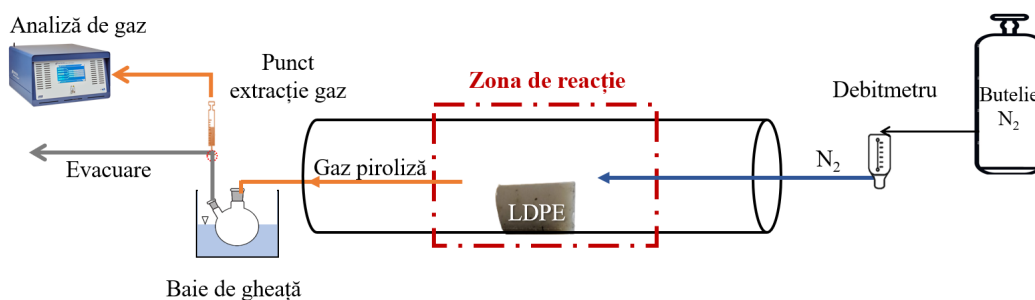


Figura 4.1. Reprezentarea schematică a reactorului de piroliză convențională

Distribuția produșilor în urma pirolizei LDPE arată o influență semnificativă atât a temperaturii de proces, cât și a modului de încălzire. În cazul încălzirii cu viteză constantă de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, se observă o reducere treptată a fracției solide (ceară) de la 66,3 wt.% la 500 $^{\circ}\text{C}$ la 44,8 wt.% la 600 $^{\circ}\text{C}$, odată cu creșterea proporției de gaz de la 33,7 wt.% la 55,2 wt.%. O tendință similară, se constată și în cazul expunerii directe la temperatura finală, unde ceara scade de la 60,1 wt.% (500 $^{\circ}\text{C}$) la doar 38,0 wt.% (600 $^{\circ}\text{C}$).

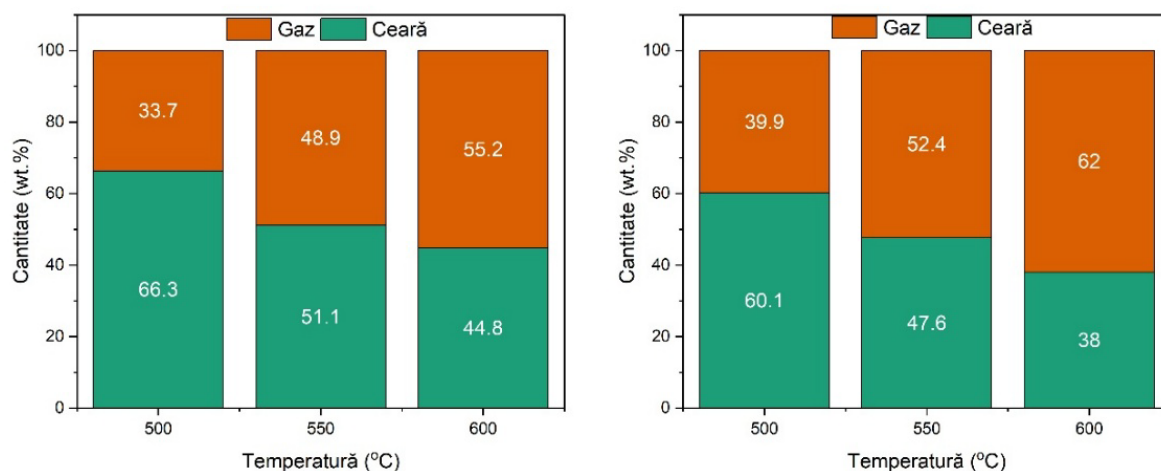


Figura 4.2. Distribuția de produși pentru cele două tipuri de experimente (încălzire treptată – stânga și expunere directă –dreapta)

4.2 PROCESAREA LDPE PRIN PIROLIZĂ CATALITICĂ

Utilizarea catalizatorilor BSTZc și HZSM-5 în piroliza LDPE influențează semnificativ distribuția produșilor de reacție. În absența catalizatorului, se observă o distribuție tipică pentru LDPE, formată din ceară (44,8 %) și gaz (55,2 %). Introducând catalizatorul BSTZc în procesul de piroliză, se constată o creștere semnificativă a fracției de ceară la 60,1 % și reducere a gazului de piroliză la 39,9 %. Acest lucru sugerează o activitate catalitică moderată care favorizează producerea unor hidrocarburi mai grele, prin limitarea cracării complete a legăturilor polimerice. Utilizarea HZSM-5 a condus la cea mai ridicată proporție de ceară, 81,3 %.

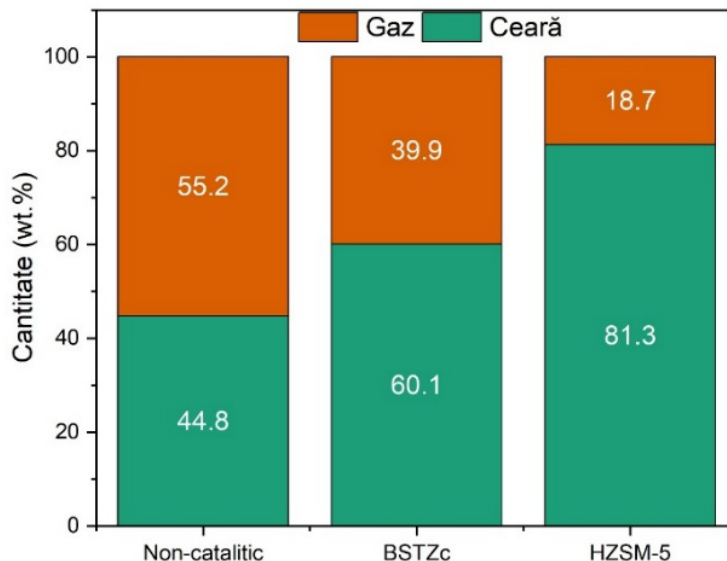


Figura 4.3. Distribuția de produși în cazul pirolizei catalitice

4.3 PROCESAREA LDPE PRIN CO-PIROLIZA CU DEȘEURI DE OASE

În studiul de co-piroliză, deșeurile de LDPE au fost utilizate sub formă de fulgi, iar deșeurile de oase de pui sub 3 forme: Deșeurile de oase de pui uscate (L3), Bio-cărbune din deșeurile de oase (C3), Cenușă din deșeurile de oase (A3).

Compoziția gazului de proces este influențată semnificativ de tipul de material utilizat în co-piroliză, conform **Error! Reference source not found..** În toate cele trei experimente de co-

piroliză, CO₂ și CO reprezintă compușii predominanți din gaz (28-44 vol.% CO₂, respectiv 9-20 vol.% CO). Pe măsură ce deșeurile de oase sunt pre-tratate termic (L3 → A3 → C3), conținutul de CO₂ scade cu aproximativ 15 puncte procentuale, în timp ce conținutul de CO crește (de la 8,5 vol.% la maximum de 20,45 vol.% pentru C3). Același fenomen de creștere se observă și în cazul O₂ și poate fi atribuit participăției fracțiilor anorganice (în principal compușii pe bază de Ca) la reacții de dezoxigenare, rezultând într-o fracție lichid/ceară de calitate crescută.

Tabel 4.1. Compoziția medie a gazelor de co-piroliză LDPE și L3/C3/A3

Element (vol.%)	L3	C3	A3
H ₂	4,00	10,66	1,71
O ₂	1,27	3,32	4,88
CO	8,51	20,45	16,88
CH ₄	8,19	5,45	5,22
CO ₂	43,72	28,62	33,31
Etilenă	6,03	9,03	12,43
Etan	10,71	10,81	11,96
Propenă	4,42	3,07	3,48
Propan	5,23	5,13	6,85
Butan	6,15	1,32	0,64
Pentan	0,80	0,95	1,13
Hexan	0,96	1,18	1,51
Total hidrocarburi	34,31	31,49	38,00

5. STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND PIROLIZA ASISTATĂ DE MICROUNDĂ A LDPE

Capitolul 5 se concentrează pe investigarea experimentală a pirolizei asistate de microunde a LDPE, urmărind obiective legate de eficiența procesului și optimizarea produșilor de reacție. Scopul acestui capitol este de a identifica și valida condițiile optime în care energia microundelor poate fi utilizată pentru a converti deșeurile de LDPE în produse valorificabile, maximizând gradul de conversie și controlând distribuția fracțiilor rezultate (gazoasă, lichidă, solidă).

Un prim obiectiv a constat în evaluarea comportamentului termic și a randamentelor pirolizei LDPE în câmpul de microunde la frecvența de 2,45 GHz, puterea de 200 W, în diferite configurații: fără catalizator și în prezența a doi catalizatori distincți (un catalizator pe bază de bio-cărbune dopat cu oxizi de siliciu (Si), titan (Ti) și zinc (Zn), respectiv un catalizator de referință de tip HZSM-5).

Al doilea obiectiv important a fost extinderea studiului la o scară experimentală superioară, efectuând experimente de piroliză asistată de microunde la 400 W și 915 MHz pe cantități mai mari de LDPE, cu scopul de a verifica reproductibilitatea rezultatelor, stabilitatea procesului și impactul condițiilor intensificate asupra distribuției produselor. Pentru aceasta, s-a urmărit îmbunătățirea eficienței procesului prin optimizarea materialului susceptor (prin activare fizică și chimică a bio-cărbunelui) și prin dezvoltarea unor noi bio-catalizatori dedicați zonelor de proces in-situ și ex-situ.

Din punct de vedere metodologic, pentru realizarea acestor obiective s-a utilizat un sistem de piroliză cu microunde cu posibilitatea de control al puterii și a frecvenței. De asemenea, s-au folosit materiale susceptor și catalizatori sintetizați și caracterizați în prealabil. Produșii de reacție obținuți au fost analizați cantitativ și calitativ, prin analiza bilanțului masic și a compoziției gazelor de piroliză.

5.1 STUDIU PRIVIND ALEGEREA MATERIALULUI SUSCEPTOR

Bio-cărbunele a fost obținut prin piroliza deșeurilor de oase la temperaturile de 500 °C, 600 °C și 700 °C cu două rate de încălzire (10 °C/min și prin expunere directă la temperatura de proces) [25], [26].

Pentru testarea absorbției de microunde, s-a utilizat un reactor de tip MiniFlow 200SS model, Sairem, conceput pentru activități de laborator. Reactorul este echipat cu un generator de microunde continuu care operează în modul TE₁₀ (*transverse electric*). Generatorul de microunde solid-state acționează în intervalul de frecvență 2,43–2,47 GHz și permite reglări ale puterii de la 0 la 200 W, în pași de 1 W.

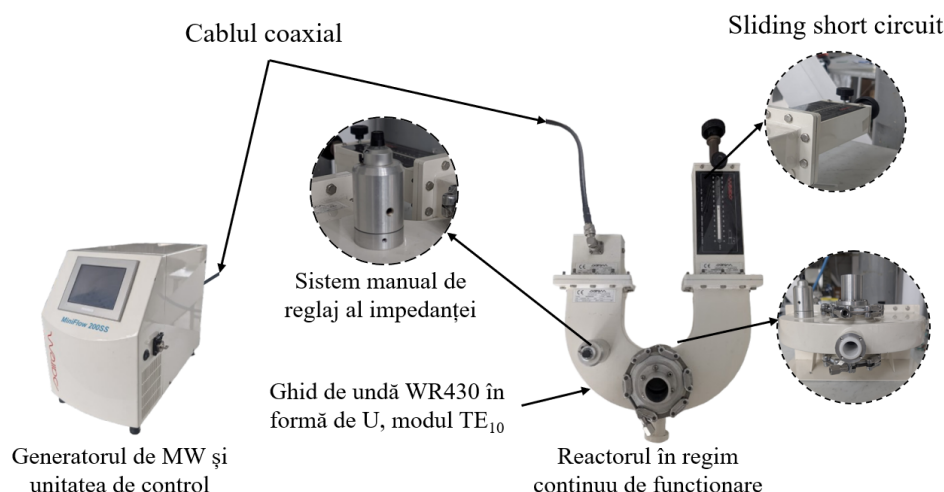


Figura 5.1. Instalația de microunde Sairem MiniFlow 200SS și principalele elemente componente

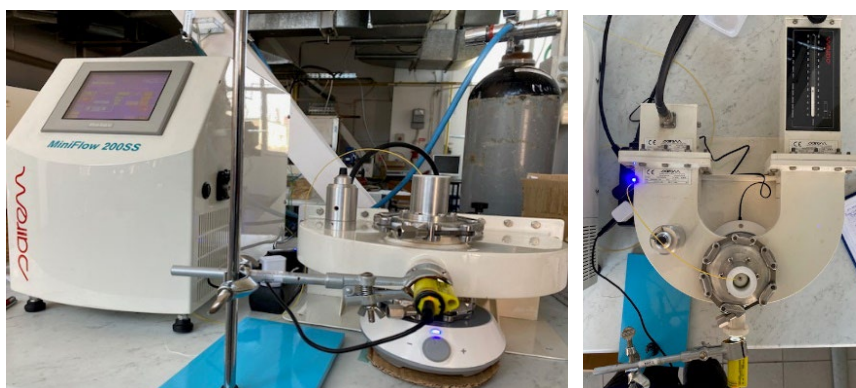


Figura 5.2. Configurația experimentală utilizată pentru testarea bio-cărbunelui

În urma studiilor experimentale prezentate în capitolul 5, s-au obținut o serie de rezultate privind conversia deșeurilor de LDPE prin piroliză asistată de microunde. S-a demonstrat că această tehnologie permite o conversie aproape completă ($\sim 100\%$) a LDPE în produse utile, distribuția fracțiilor rezultate depinzând de prezența și natura catalizatorilor utilizați. În absența catalizatorilor, procesul generează o cantitate semnificativă de produs solid sub formă de ceară (reziduu necracat), indicând o degradare incompletă a polimerului. În schimb, utilizarea unui catalizator pe bază de bio-cărbune activat dopat cu Ni/Fe (configurație in-situ) a condus la creșterea substanțială a fracției gazoase (până la $\sim 72\%$ din producția de reacție, față de $\sim 40\%$ în condițiile non-catalitice) și la reducerea aproape completă a cerii ($< 5\%$). Acest catalizator a favorizat, totodată, formarea unui gaz de piroliză bogat în hidrogen (conținut de H_2 $\sim 30\text{--}43\%$ vol. în gazul necondensabil), evidențiind potențialul de valorificare a deșeurilor plastice pentru producția de hidrogen. Pe de altă parte, catalizatorii acizi de tip zeolitic (HZSM-5) sau pe bază de cenușă impregnată cu Ni (configurația ex-situ) au promovat obținerea unor fracții condensabile mai ridicate. De exemplu, în prezența catalizatorului HZSM-5 s-a obținut $\sim 74\%$ fracție lichidă + ceară (comparativ cu 39% în absența catalizatorului), în timp ce utilizarea cenușii de oase impregnate cu Ni a condus la o distribuție de aproximativ 56% gaze, 33% ulei și 11% ceară. Combinarea secvențială a ambelor tipuri de catalizatori (bio-cărbune/Ni/Fe in-situ + cenușă/Ni ex-situ) a avut un efect sinergic, ducând la eliminarea aproape totală a cerii ($\sim 1\%$) și la obținerea simultană a unei fracții gazoase ($\sim 58\%$) și a unei fracții lichide ($\sim 41\%$) semnificative.

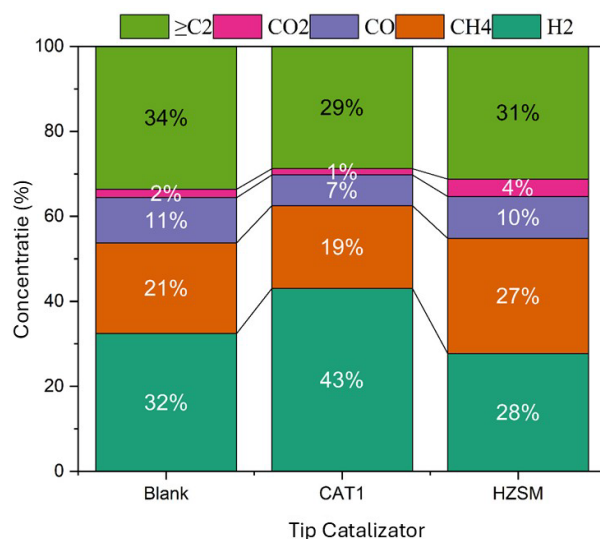


Figura 5.3. Compoziția gazului de piroliză asistată de MW a LDPE

Aceste rezultate demonstrează că, prin alegerea adecvată a catalizatorilor și a configurației de proces, piroliza asistată de microunde a LDPE poate fi orientată fie spre obținerea unui gaz combustibil (de sinteză) bogat în compuși energetici (H₂, CH₄, hidrocarburi ≥C₂ etc.), fie spre obținerea de ulei, în funcție de aplicațiile dorite. Totodată, creșterea puterii microundelor de la 200 W la 400 W (și trecerea la frecvența de 915 MHz) s-a dovedit benefică: s-a reușit procesarea unei cantități de 20 de ori mai mari de LDPE într-un timp redus (30–60 minute), fără pierderi de randament. Optimizarea configurării experimentale (inclusiv înlocuirea suscepterului pe bază de bio-cărbune cu un suscepter de grafît mai eficient) a contribuit la atingerea unor temperaturi de proces mai ridicate (~600 °C) și la menținerea unui regim de reacție stabil, confirmând fezabilitatea extinderii procesului la scară de laborator mărită. În plus, activarea chimică a bio-cărbunelui utilizat ca suscepter a demonstrat că proprietățile acestuia pot fi îmbunătățite semnificativ (creșterea suprafeței specifice și a porozității), ceea ce s-a reflectat în performanțe catalitice mai bune, în timp ce activarea fizică (cu CO₂) a evidențiat limitările unui material cu conținut scăzut de carbon (conducând la consumul excesiv al fazei carbonice și obținerea predominantă de cenușă).

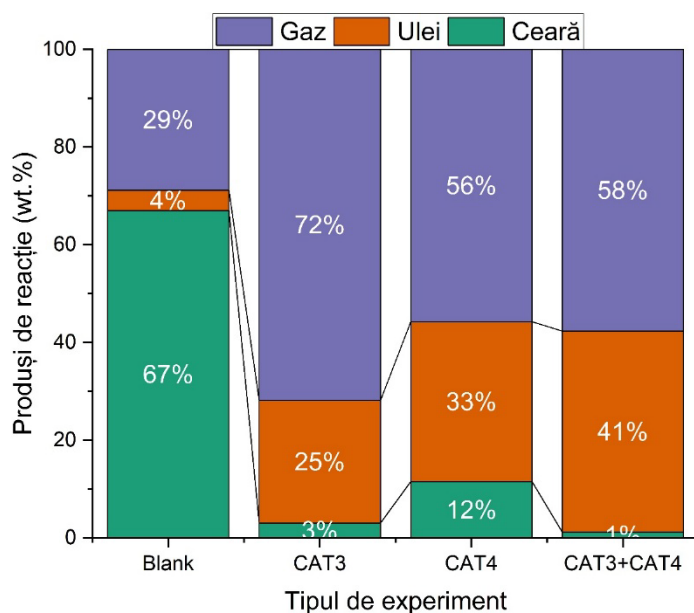


Figura 5.4. Distribuția produșilor de reacție pentru cele 4 tipuri de experimente, MAP 400W

6. BILANȚUL ENERGETIC AL PROCESELOR DE CONVERSIE UTILIZATE

Capitolul 6 are ca obiectiv analiza energetică a procesului de piroliză aplicat deșeurilor de LDPE, atât în regim convențional, cât și în cel asistat de microunde. Scopul evaluării bilanțului energetic este de a determina în ce măsură energia chimică conținută în deșeul polimeric poate fi recuperată sub formă de produse cu valoare energetică și cantitatea de energie necesară pentru desfășurarea procesului de piroliză. Astfel, se urmărește determinarea eficienței globale de conversie a celor două regimuri de piroliză.

Primul obiectiv vizează determinarea puterilor calorifice ale principalilor produși de piroliză: (gazul, uleiul și ceara) ca indicator al potențialului energetic al fiecărei fracții. Aceasta implică măsurarea directă, prin calorimetrie, a puterii calorifice a uleiului și cerii obținute, precum și prin calculul puterii calorifice a gazului de piroliză. Folosind aceste date, se calculează energia totală recuperată în producții de reacție, prin însumarea contribuțiilor energetice ale tuturor fracțiilor. Comparând energia recuperată cu energia inițială conținută în deșeu, se poate estima randamentul energetic al conversiei (procentul din energia deșeului transformat în produse utile) și se pot identifica pierderi de energie (de exemplu, energie rămasă nevalorificată în reziduuri solide sau pierderi sub formă de căldură).

Al doilea obiectiv este estimarea eficienței energetice globale a procesului, definită prin raportul dintre energia obținută în produși și energia consumată pentru a alimenta procesul. În acest sens, se determină consumurile energetice ale procesului, incluzând necesarul de căldură pentru încălzirea și descompunerea LDPE, energia absorbită de materialele utilizate, precum și pierderile de căldură către sistem și mediu.

Calorimetria a fost folosită pentru a determina puterea calorifică a produselor condensabile (uleiuri și ceară). Analiza compoziției gazelor a fost realizată cromatografie (MicroGC) a furnizat compoziția în volum a principalelor componente ale gazului de piroliză (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2 – C_6 hidrocarburi), permițând calculul valorii calorifice a gazului în funcție de contribuția fiecărei specii. De asemenea, s-au efectuat calcule de bilanț energetic, integrând energia chimică a produselor și consumul energetic al echipamentelor. Estimarea consumului de energie al sistemelor de piroliză a inclus atât componenta de proces (energia necesară încălzirii și reacției LDPE până la conversie completă), cât și componenta tehnologică (energia consumată pentru încălzirea echipamentului și pierderile către mediu). Pentru piroliza convențională s-a considerat aportul termic al cuptorului, iar pentru piroliza asistată de microunde s-a evaluat puterea absorbită de material.

Analiza energetică evidențiază potențialul ridicat de valorificare energetică a deșeurilor LDPE prin piroliză, precum și diferențele de performanță între regimul convențional și cel asistat de microunde. Puterile calorifice ale produselor obținute s-au dovedit a fi ridicate, confirmând că fracțiile de piroliză pot fi utilizate drept combustibili. Fracțiile condensabile (ceară și ulei) prezintă valori ale PCS în jur de 44–46 MJ/kg, apropiate de valoarea energetică a polimerului inițial și în concordanță cu datele din literatură. Gazul de piroliză obținut are, la rândul său, un conținut energetic semnificativ. S-a constatat că regimul de încălzire și prezența catalizatorilor influențează calitatea energetică a gazului: de exemplu, în piroliza asistată de microunde cu catalizator acid (HZSM-5), gazul rezultat este mult îmbogățit în hidrocarburi combustibile și are o putere calorifică volumetrică ~ 70 MJ/m³, aproape dublă față de gazul obținut în lipsa catalizatorilor sau în co-piroliza convențională, unde prezența CO_2 diluează din punct de vedere energetic amestecul. În ansamblu, produșii obținuți în ambele regimuri (gaz, ulei, ceară) dețin

valori calorice ridicate, comparabile cu combustibilii convenționali, confirmând că energia chimică a deșeurilor polimerici poate fi convertită eficient în produși energetici.

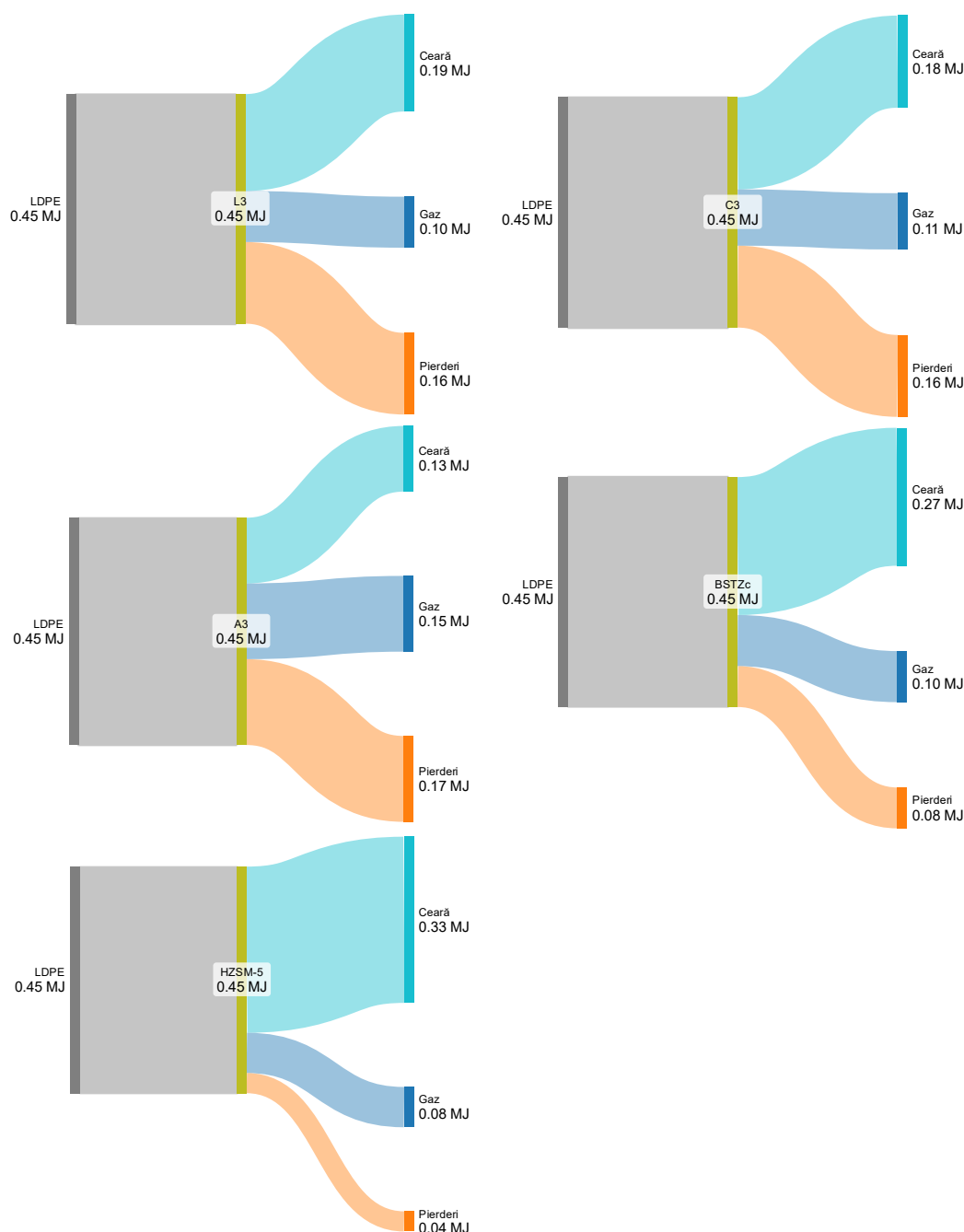


Figura 6.1. Diagrama Sankey de conversie energetică a LDPE – reactant și produși de reacție pentru experimentele de piroliză convențională

Din perspectiva eficienței globale de conversie energetică, atât în sistemul convențional, cât și în cel cu microunde, s-a reușit recuperarea unei proporții mari din energia inițială a LDPE sub formă de produși de reacție. În condițiile optime, randamentul energetic a depășit 90%. De exemplu, în experimentele de piroliză asistată de microunde, toate configurațiile testate au recuperat cel puțin ~92% din energia inițială a plasticului, ajungând până la ~99% în prezența combinației optime de catalizatori. Aceasta indică pierderi energetice minime prin reziduuri sau produse nevalorificabile energetic. În absența catalizatorilor, sau co-piroliza cu biomasa de tip deșeuri de oase, eficiența conversiei a scăzut, sugerând că o parte din energia potențială a fost pierdută fie în formarea de reziduuri solide cu conținut energetic neglijabil. Totuși, chiar și în

aceste cazuri, bilanțul energetic a rămas favorabil, demonstrând capacitatea procesului de a valorifica energetic LDPE.

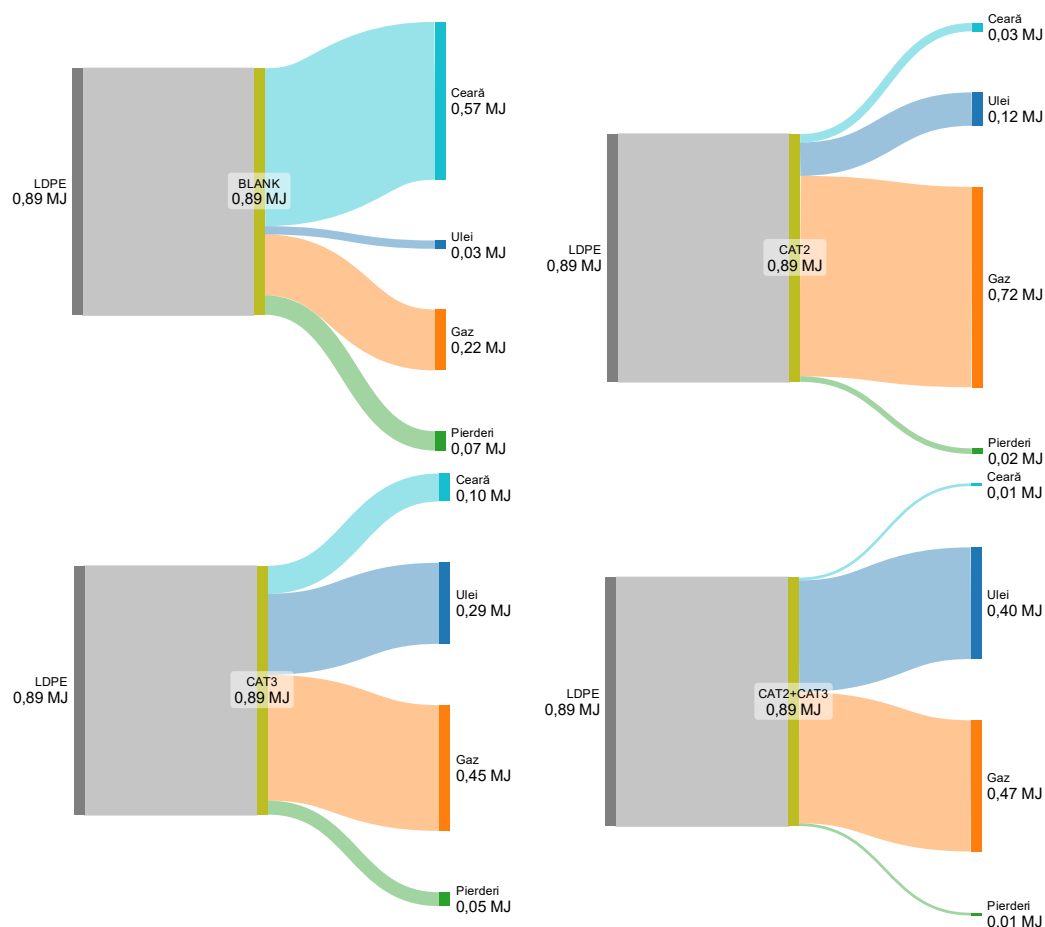


Figura 6.2. Diagrama Sankey de conversie energetică a LDPE în produși de reacție pentru experimentele MAP 400W

S-a observat că piroliza asistată de microunde prezintă avantaje față de cea convențională în ceea ce privește eficiența utilizării energiei de proces. Încălzirea volumetrică prin microunde, spre deosebire de încălzirea termică clasică din exterior spre interior, reduce pierderile și asigură o conversie mai eficientă a energiei electrice în căldură utilă în interiorul materialului susceptibil. Raportul energie recuperată/energie consumată este, așadar, superior în regimul asistat de microunde (în special cu catalizatori), ceea ce se traduce printr-un randament energetic net mai bun al procesului.

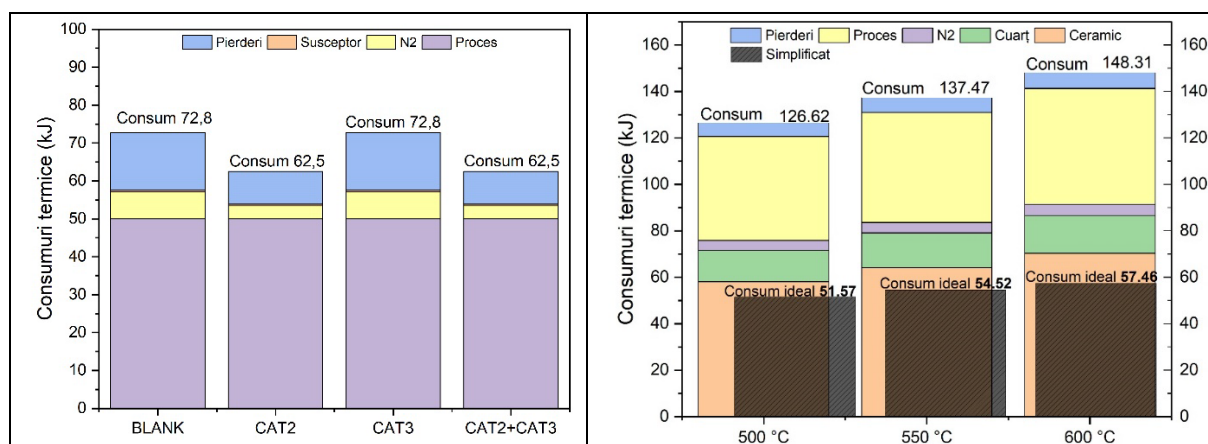


Figura 6.3. Consumurile de energie termică specifice configurației experimentale de piroliză în sistem convențional și asistată de microunde

7. CONCLUZII GENERALE

7.1 REZULTATE OBȚINUTE

Prin această lucrare s-a demonstrat fezabilitatea și eficiența conversiei LDPE prin piroliză, evidențiind avantajele atât ale procesului convențional, cât și ale celui asistat de microunde. Caracterizarea fizico-chimică detaliată a deșeurilor LDPE (folie de ambalaj industrial) a indicat o compoziție aproape exclusiv din carbon (~85,3 wt.% C) și hidrogen (~13,4 wt.% H), cu prezența neglijabilă a altor elemente (urme de N și S <0,2 wt.%). Deșeurile au un conținut foarte scăzut de cenușă (~0,18 wt.%) și peste 99,8 wt.% substanțe volatile, ceea ce sugerează potențialul de conversie aproape integrală a masei polimerice în produși de reacție (uleiuri și gaze), reziduul solid fiind neglijabil. Totodată, prin absența heteroatomilor (clor, oxigen, azot) în structura LDPE, nu se generează compuși secundari toxici sau corozivi, uleiul de piroliză rezultat având compoziție preponderent alifatică (parafine, olefine) și o valoare calorifică ridicată, ~39–40 MJ/kg, comparabilă cu a combustibililor fosili. Deșeurile investigate prezintă un grad de cristalinitate de ~46% și o putere calorifică superioară ~46 MJ/kg, similară cu a polimerului pur.

Din perspectiva performanțelor procesului, experimentele au arătat că piroliza termică a LDPE conduce devolatilizare aproape completă (>99%) a materialului, cu maximul de degradare termică în intervalul (450–500 °C). Atât regimul convențional (încălzire convectivă într-un cuptor), cât și regimul asistat de microunde (încălzire volumetrică internă), au realizat conversia majorității masei deșeurilor în produși utili. În absența oricărui catalizator, s-a observat totuși formarea unei fracții solide semnificative sub formă de ceară (parafine grele ne-cracate), indicând o cracare incompletă a lanțurilor polimerice a LDPE.

Comparând regimul convențional cu cel asistat de microunde, s-au evidențiat diferențe în eficiența termică și conversie. Încălzirea prin microunde (2,45 GHz, respectiv 915 MHz) oferă o încălzire volumetrică, evitând consumurile de căldură suplimentare și pierderile către mediul înconjurător specifice încălzirii clasice. Astfel, s-a constatat un randament energetic superior în sistemul asistat de microunde, raportul energie recuperată în produși vs. energie consumată fiind mai favorabil decât în cazul pirolizei convenționale. De asemenea, trecerea la o putere mai mare a microundelor (de la 200 W la 400 W) și utilizarea frecvenței de 915 MHz au permis procesarea unei cantități de LDPE de ~20 de ori mai mare într-un interval de timp de 30–60 minute, fără scăderea randamentelor de conversie. Optimizarea configurației experimentale la 915 MHz prin înlocuirea bio-cărbunelui cu un susceptibil din grafit mai eficient termic, a condus la atingerea unor temperaturi de ~600 °C în interiorul masei de probe și la menținerea unui regim stabil de piroliză, demonstrând fezabilitatea extinderii procesului la o scară de laborator mărită. Analizele calorimetrice și cromatografice ale produselor obținute confirmă faptul că toate fracțiile de piroliză dețin un potențial energetic ridicat: uleiurile și cerurile obținute au puteri calorifice superioare de ~44–46 MJ/kg, valori comparabile cu energia polimerului inițial, iar gazele de piroliză au un conținut energetic semnificativ, în special atunci când compoziția lor este îmbunătățită prin utilizarea catalizatorilor. Energia chimică conținută în deșeurile LDPE a fost convertită eficient în produși energetici valoroși (gaz, ulei, ceară), iar randamentul de recuperare a energiei în produși a depășit 90% în ambele regimuri de operare. În condiții optimizate, s-a atins chiar și o recuperare de ~99% din energia inițială a LDPE sub formă de produși combustibil (ulei și gaz de piroliză) atunci când s-a utilizat combinația catalitică cea mai eficientă. Chiar și în condițiile fără catalizatori sau în co-piroliză convențională cu deșeurile de oase, eficiența energetică a conversiei a rămas peste ~60–65%, pierderile de energie putând fi atribuite formării de reziduuri necombustibile (ex. cenușă) și pierderilor termice. Aceste

constatări arată că piroliza LDPE (atât clasică, cât și asistată de microunde) este o metodă viabilă de valorificare energetică, capabilă să transforme deșeurile plastice în combustibili lichizi și gazoși cu eficiență ridicată și cu recuperarea majorității energiei conținute în deșeu.

7.2 CONTRIBUȚII ORIGINALE

Deși în cadrul acestei teze s-a studiat un subiect bine documentat în literatura de specialitate, prin contribuțiile originale ale acestei lucrări se conferă un grad de noutate și interes științific.

1. Deși metodele de caracterizare a deșeurilor de LDPE sunt standarde în acest domeniu, contribuția originală a constatat în **scalarea la nivel macro a studiului de analiză termogravimetrică și proces cinetic**. În literatură, majoritatea astfel de investigații se realizează folosind instrumente de analiză specifice (analizor TG), care limitează cantitatea de probă studiată la ordinul microgramelor. În acest studiu, ordinul de mărime pentru aceste analize a fost de ~20 g. Această nouă dimensiune oferă informații complexe de degradare cinetică a deșeurilor, care altfel ar fi fost mai dificil de identificat. Totodată, în analiza macro-termogravimetrică din cadrul acestui studiu, prin utilizarea unui termocuplu în cilindru solid de LDPE, s-a putut **măsura în timp real temperatura din interiorul probei**, nu a zonei de reacție. Astfel, s-au putut identifica caracteristici ce țin de transferul de căldură din interiorul LDPE. Această abordare este orientată spre studierea comportamentului termic a LDPE la nivel industrial, unde cantitățile mari procesate în regim continuu de probă se comportă ca un întreg, și nu ca particule fine de ordinul microgramelor.
2. Prin introducerea studiilor de optimizare a procesului de piroliză convențională a LDPE, s-a urmărit **mecanismul sinergic de transformare în prezenta materialelor de tip biomasă** obținute din deșeuri de oase de pui. Co-piroliza biomasă lignocelulozică/plastic este bine documentată în literatură, însă acest studiu propune un nou material cu potențial de îmbunătățire a performanțelor procesului prin utilizarea acestui tip de deșeuri. Studiul de co-piroliză s-a realizat în diverse stagii de prezentare a deșeurilor de oase (ca atare, transformate în bio-cărbune și cenușă), pentru a identifica interacțiunile synergice între aceste două materiale. În plus, prin utilizarea acestui tip de deșeu ca material pentru co-piroliză se sugerează o **nouă modalitate de gestionare a deșeurilor agro-alimentare**.
3. În această lucrare au fost utilizate **materiale noi, sintetizate special în scopul valorificării deșeurilor LDPE** prin piroliză, precum: **susceptori** din bio-cărbune obținut din deșeuri de oase de pui, **bio-catalizatori** ce au la bază același tip de deșeu de oase. Aceștia au fost sintetizați utilizând **metodologii inovative asistate de microunde-ultrasunete**. Mai mult, în sinteza catalizatorilor s-a urmărit **rolul dual de material susceptori și catalizatori în reacții de scindare a LDPE**.
4. Eficientizarea proceselor de piroliză s-a bazat și pe **configurații proprii** de valorificare, prin utilizarea bio-catalizatorilor în **sisteme in-situ, ex-situ**, dar și **combinat**. Totodată, în piroliza asistată de microunde la 400 W, s-a utilizat o **nouă configurație experimentală** constând în **proiectarea și construirea reactorului de cuarț**, și **poziționarea fiecărui element** din cavitatea de MW (deșeu LDPE, materialul susceptori, reactorul de cuarț, catalizatorul, sistemul de condensare).
5. Analiza consumurilor energetice s-a bazat pe **ipoteze și calcule propuse pentru a evidenția consumul energetic real** al procesului de piroliză, în funcție de tipul de configurație de proces și de instalațiile utilizate.

7.3 PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE

1. Extinderea studiului la amestecuri de deșeuri polimerice.

O potențială direcție de extindere a tezei o poate constitui aplicarea metodologiei de cercetare dezvoltate pe amestecuri de deșeuri polimerice pentru cuantificarea transformărilor termofizico-chimice în procese de piroliză. Totodată, se pot integra ca variabile în studiu și contaminanții tipici prezenți în astfel de deșeuri (de ex. resturi organice, umiditate, aditivi anorganici) pentru a determina impactul lor asupra mecanismelor de transformare, produșilor de reacție și eficienței energetice a proceselor. Extinderea studiului la deșeuri reale, cum ar fi fracțiunile de plastic din gunoiul municipal sau deșeuri agricole (folii de seră contaminate, ambalaje mixte) este posibilă și poate conduce la creșterea gradul de aplicabilitate industrială a soluțiilor de conversie.

2. Modelare numerică și simulare de proces

Complementar studiului experimental, dezvoltarea unui model numeric al procesului de piroliză a LDPE ar permite o înțelegere mai profundă a fenomenelor și ar ajuta la optimizarea procesului. Se pot aborda noi modele cinetice detaliate, calibrate pe baza datelor experimentale existente, pentru a estima distribuția produșilor în funcție de condițiile de proces. De asemenea, se poate realiza o analiză complexă a transferului de căldură și masă din interiorul probei de LDPE. În plus, simulări CFD (dinamica fluidelor computațională) ale reactorului de microunde ar putea oferi informații despre distribuția câmpului electromagnetic și a temperaturii în material, ajutând la design-ul reactorului la scară mai mare (configurația optimă a cavității, poziția, geometria și dimensiunea susceptibilului etc.). Totodată, integrarea datelor într-un model de bilanț energetic și economic ar permite evaluarea viabilității industriale (eficiență energetică, costuri de operare, amprentă de carbon a procesului comparativ cu alte metode de gestionare a deșeurilor).

7.4 CONTRIBUȚII ȘTIINȚIFICE

7.4.1 Articole științifice publicate

1. **Macavei, M. G.**, Gheorghe, C., Ionescu, G., Volceanov, A., Pătrașcu, R., Mărculescu, C., & Magdziarz, A. (2024). Thermochemical Conversion of Animal-Derived Waste: A Mini-Review with a Focus on Chicken Bone Waste. *Processes* (Vol. 12, Issue 2). <https://doi.org/10.3390/pr12020358>
2. Ionescu, G., **Macavei, M.**, Pătrașcu, M., Volceanov, A., Pătrașcu, R., Werle, S., Mlonka-Mędrala, A., Elena Coman, A., Magdziarz, A., & Mărculescu, C. (2025). New integrated processing of chicken bone waste using an enzymatic pretreatment and slow pyrolysis to produce green chemicals. *Energy Conversion and Management*, 323, 119281. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2024.119281>
3. Sandu, M. R., Boldor, D., **Macavei, M. G.**, Magdziarz, A., & Mărculescu, C. (2025). Heat and flow dynamics in biomass reactors under pyrolysis conditions: Computational insights. *Renewable Energy*, 244. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2025.122691>

7.4.2 Articole științifice acceptate în curs de publicare

1. **Macavei, M. G.**, Pătrașcu, M., Ionescu, G., Gheorghe, C., Petcu, G., Volceanov, A., Magdziarz, A. Mărculescu, C. (2025). Bio-based material as microwave susceptor and

catalyst support for plastic waste microwave-assisted pyrolysis. Clean Technologies and Environmental Policy

2. **Macavei, M. G.**, Ionescu, G., Mărculescu, C. (2025). Kinetic investigation of low-density polyethylene pyrolysis: effects of heating rate. SCIENTIFIC BULLETIN, Seria C: Inginerie Electrică și Știința Calculatoarelor

7.4.3 Stagii de pregătire

1. **Mobilitate ERASMUS+** timp de 4 luni, Silesian University of Technology, Gliwice, Polonia
2. **Școala de iarnă** „Smart Public Space in Prosument Energy Transition”, Silesian University of Technology, Gliwice, Polonia

7.4.4 Membru în proiecte de cercetare

1. „Green chemistry and thermochemical processing, a convergent approach towards biobased chemicals and hydrogen synthesis –**CONVERGREEN**” NO. CF 86/15.11.2022, COD 86 (06/2023-prezent).
2. Tehnologii curate de procesare și/sau valorificare materiale cu potențial combustibil – **CLEANTECH**”, ID 105958. (08/2023 – 10/2023)

Această teză a fost parțial finanțată prin proiectul:

„Romania’s National Recovery and Resilience Plan, Pillar III, “Smart, sustainable and inclusive growth, including economic cohesion, jobs, productivity, competitiveness, research, development, and innovation, and a well-functioning internal market with strong small and medium-sized enterprises (SMEs)”, Component C9, providing support for the private sector, research, development, and innovation, I8 “Development of a program to attract highly specialized human resources from abroad in research, development and innovation activities”. The project name is “Green chemistry and thermochemical processing, a convergent approach towards biobased chemicals and hydrogen synthesis—ConverGreen”, ID: CF 86/15.11.2022, cod 86.”

BIBLIOGRAFIE

- [1] P. H. M. Putra, S. Rozali, M. F. A. Patah, and A. Idris, "A review of microwave pyrolysis as a sustainable plastic waste management technique," *J Environ Manage*, vol. 303, p. 114240, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2021.114240.
- [2] C. Wongkhorsub and N. Chindaprasert, "A Comparison of the Use of Pyrolysis Oils in Diesel Engine," *Energy Power Eng*, vol. 5, pp. 350–355, 2013, doi: 10.4236/epe.2013.54B068.
- [3] R. Roychand, · Muhammad, A. Zafar, · Mohan Jacob, and · Tuan Ngo, "A Comprehensive Review on the Thermochemical Treatment of Plastic Waste to Produce High Value Products for Different Applications," *Materials Circular Economy 2025 7:1*, vol. 7, no. 1, pp. 1–33, Jan. 2025, doi: 10.1007/S42824-024-00157-2.
- [4] J. Sun, W. Wang, and Q. Yue, "Review on Microwave-Matter Interaction Fundamentals and Efficient Microwave-Associated Heating Strategies," *Materials*, vol. 9, no. 4, p. 231, 2016, doi: 10.3390/MA9040231.
- [5] S. S. Alam and A. H. Khan, "Microwave-assisted pyrolysis for waste plastic recycling: a review on critical parameters, benefits, challenges, and scalability perspectives," *International Journal of Environmental Science and Technology 2023 21:5*, vol. 21, no. 5, pp. 5311–5330, Nov. 2023, doi: 10.1007/S13762-023-05352-3.
- [6] "Polymer | Description, Examples, Types, Material, Uses, & Facts | Britannica." Accessed: Jul. 01, 2025. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/polymer>
- [7] D. C. Sherrington, *Introduction to physical polymer science*, vol. 20, no. 3. 1993. doi: 10.1016/0923-1137(93)90096-x.
- [8] "LDPE vs HDPE: Discover the Key Differences and Best Uses." Accessed: Jul. 01, 2025. [Online]. Available: <https://farahipolymer.com/ldpe-vs-hdpe/>
- [9] "The Circular Economy for Plastics A European Analysis," 2024.
- [10] W. Cowger *et al.*, "Global producer responsibility for plastic pollution," *Sci Adv*, vol. 10, no. 17, Apr. 2024, doi: 10.1126/SCIADV.ADJ8275.
- [11] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Sci Adv*, vol. 3, no. 7, pp. 25–29, 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700782.
- [12] E. Iacovidou and S. Gerassimidou, *Sustainable Packaging and the Circular Economy: An EU Perspective*, no. 2014. Elsevier, 2018. doi: 10.1016/b978-0-08-100596-5.22488-8.
- [13] M. Pahnla, A. Koskela, P. Sulasalmi, and T. Fabritius, "A Review of Pyrolysis Technologies and the Effect of Process Parameters on Biocarbon Properties," *Energies 2023, Vol. 16, Page 6936*, vol. 16, no. 19, p. 6936, Oct. 2023, doi: 10.3390/EN16196936.
- [14] P. Li *et al.*, "Value-Added Products from Catalytic Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass and Waste Plastics over Biochar-Based Catalyst: A State-of-the-Art Review," *Catalysts 2022, Vol. 12, Page 1067*, vol. 12, no. 9, p. 1067, Sep. 2022, doi: 10.3390/CATAL12091067.

- [15] S. H. Gebre, M. G. Sendeku, and M. Bahri, “Recent Trends in the Pyrolysis of Non-Degradable Waste Plastics,” *ChemistryOpen*, vol. 10, no. 12, pp. 1202–1226, Dec. 2021, doi: 10.1002/OPEN.202100184.
- [16] “Mastering Chain-Growth Polymerization.” Accessed: Jul. 01, 2025. [Online]. Available: <https://www.numberanalytics.com/blog/mastering-chain-growth-polymerization>
- [17] C. Yang, H. Shang, J. Li, X. Fan, J. Sun, and A. Duan, “A Review on the Microwave-Assisted Pyrolysis of Waste Plastics,” *Processes* 2023, Vol. 11, Page 1487, vol. 11, no. 5, p. 1487, May 2023, doi: 10.3390/PR11051487.
- [18] H. Arshad, S. A. Sulaiman, Z. Hussain, Y. Naz, and F. Basrawi, “Microwave assisted pyrolysis of plastic waste for production of fuels: a review”, doi: 10.1051/mateconf/201713102005.
- [19] Michael Niaounakis, *Polymers Used in Flexible Packaging*. Elsevier, Inc, 2020. Accessed: May 11, 2025. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com:5070/book/9780128163351/recycling-of-flexible-plastic-packaging>
- [20] “Low density polyethylene (LDPE): A summary - Linseis.” Accessed: May 11, 2025. [Online]. Available: <https://www.linseis.com/en/wiki/low-density-polyethylene-ldpe-a-summary/>
- [21] “Overview of materials for Low Density Polyethylene (LDPE), Film Grade.” Accessed: Jun. 26, 2025. [Online]. Available: <https://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?MatGUID=9ff98d958a714b2a8a00990a929d6f14&utm>
- [22] “Low Density Polyethylene | Designerdata.” Accessed: Jun. 26, 2025. [Online]. Available: <https://designerdata.nl/materials/plastics/thermo-plastics/low-density-polyethylene>
- [23] E. Ghiță, I. Bordeanu, M. Vodă, and C. Troi, “Aspecte ale comportării polimerilor la solicitări de tracțiune,” 2007.
- [24] “LDPE Chemical Compatibility Chart.” Accessed: May 11, 2025. [Online]. Available: <https://www.calpaclab.com/ldpe-chemical-compatibility-chart/?srsltid=AfmBOopUfa4x227v53DJSbAdhsPtAv0WZ7LubuUCkvLsex6Q8QdcWwBp>
- [25] G. Ionescu *et al.*, “New integrated processing of chicken bone waste using an enzymatic pretreatment and slow pyrolysis to produce green chemicals,” *Energy Convers Manag*, vol. 323, p. 119281, Jan. 2025, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2024.119281.
- [26] “ConverGreen, no. CF 86/15.11.2022, cod 86.” Accessed: Jul. 03, 2025. [Online]. Available: <https://convergreen.upb.ro/>