

INFLUENȚA RECICLĂRII DEȘEURILOR DIN MATERIALE PLASTICE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ACESTORA REFERITOARE LA MEDIU

N. I. TEODORESCU, M.-F. I. ȘTEFĂNESCU
Universitatea „Politehnica“ din București

Rezumat. Metodele de reciclare a deșeurilor din materiale plastice modifică caracteristicile acestora. Conform Directivei nr. 2004/12/CE, România trebuie să-și intensifice eforturile pentru a recicla 22,5% din deșeurile din materiale plastice până la 31.12.2013. Această lucrare evidențiază influența reciclărilor repetate ale materialelor plastice asupra proprietăților acestora și implicațiile lor asupra mediului.

Cuvinte cheie: materiale plastice, proprietăți reologice, reciclare, mediu.

Abstract. The methods for recycling change waste characteristics. According to Directive no. 2004/12/EC, Romania should increase its efforts to recycle 22.5% of waste plastic to 31.12.2013. This paper highlights the influence of repeated recycling of plastics on their properties and their environmental implications.

Keywords: plastics properties, recycling, environment.

1. INTRODUCERE

Materialele plastice (MP) se regăsesc în toate domeniile de activitate prin faptul că sunt ușoare, ieftine, igienice, adaptabile și ușor de prelucrat, durabile și rezistente la factori de mediu. Însă ceea ce reprezintă principalele calități ale MP, și anume durabilitatea și rezistența la factorii de mediu, reprezintă și marele lor defect: nu se degradează ușor, fiind necesare chiar zeci de decenii. De aici și numărul mare de deșeuri din MP acumulate în toate zonele în care pătrund oamenii, dar mai ales în marile aglomerații urbane.

Interacțiunea MP cu mediul, realizată ca urmare a obținerii, prelucrării și utilizării MP, modifică starea de sănătate a ecosistemelor, epuizează resursele naturale și conduce la apariția deșeurilor. MP sunt obținute, în general, din carburanți fosili care se epuizează în timp. Procesul de producție însuși necesită consum de energie și deci un alt consum de resurse. În timpul producției se eliberează deșeuri (ape uzate, nămoluri toxice, gaze sau praf). Emisiile periculoase sunt cele care conțin metale grele, clorofluorocarbonați, hidrocarburi aromatice policiclice, componente organice volatile, oxizi de sulf și praf. Aceste emisii duc la distrugerea ozonului (un atom de clor din clorofluorocarbonați devine catalizator în descompunerea a până la 100.000 de molecule de ozon [1]), crearea „smog”-ului (proces fotochimic), apariția ploii acide și a problemelor de sănătate (scăderea concentrației de ozon cu 1% duce la creșterea cu 2% a intensității razelor ultraviolete deasupra solului [1], energia lor fiind suficientă pentru distrugerea ADN-ului și a moleculelor organice ceea ce provoacă cancerul de piele, cataracte, imunodeficiențe, arsuri).

Deșeurile din MP sunt în cea mai mare parte reciclabile. Există o cantitate mică care ajunge, în mod natural, în sol, apă sau/și atmosferă (sub formă de particule poluante). Alte tipuri de deșeuri aparute în procesele de obținere și de prelucrare a MP (de exemplu, catalizatorii, utilizați în reactoarele

de polimerizare) trebuie mai întâi tratate și apoi depozitate sau reciclate. În urma proceselor de tratare apar alte deșeuri: ape uzate, nămoluri, noxe etc [2].

2. EFORTURI FĂCUTE PE PLAN MONDIAL PENTRU SUSȚINEREA IDEII DE PROTECȚIE A MEDIULUI ÎN RAPORT CU MATERIALELE PLASTICE

Știința, tehnologia și ingineria au contribuit și contribuie pe de-o parte, la satisfacerea nevoilor oamenilor și pe de altă parte, la alterarea condițiilor de mediu și punerea în pericol a sănătății oamenilor. Iată de ce comunitatea internațională a considerat necesar elaborarea unor norme care să diminueze efectele ecologice ale utilizării MP. În cadrul Programelor de Acțiune pentru Mediu (Environmental Action Programs) ale Uniunii Europene a fost elaborată Politica Integrată a Produselor (PIP), ca rezultat al celui de al 5-lea și al 6-lea Program (PAM5: 1993-2000, PAM6: 2001-2010). PIP are la bază „Cartea verde a unei politici integrate a produselor” și există ca strategie începând din iunie 2003, odată cu adoptarea ei de Comisia Europeană. PIP urmărește să reducă la minim degradarea pe care unele produse o cauzează mediului, pe durata ciclului lor de viață și propune o abordare voluntară în problema „produselor verzi” [3, 4]. Printre principiile de bază ale acestei strategii se numără și gândirea în perspectiva ciclului de viață al produselor. Astfel, în planificarea strategiei PIP, în 2005 s-a numărat și publicarea de către Comisia Europeană a unui ghid ce conține „bune practici în domeniul evaluării ciclului vieții produselor”.

În 1988 SPI (Society of the Plastics Industry fondată în 1937 în SUA) a dezvoltat codul de identificare a deșeurilor din MP (simbolizare adoptată internațional) care a avut ca scop identificarea tipurilor de MP pentru separarea lor în vederea reciclării.

Un eveniment care a impulsionat eforturile pentru protecția mediului prin reciclarea plasticelor a avut loc în 1989, când orașul Berkeley (California, SUA) a interzis folosirea polistirenului (pentru împachetarea și păstrarea hamburger-ilor calzi) în rețeaua McDonald's. Un efect al acestei interdicții a fost efortul depus de marile companii producătoare de MP pentru a demonstra că plasticul poate fi reciclat, astfel că, până în 1999, au apărut 1677 companii, doar în SUA, implicate în industria de reciclare a MP [5].

În prezent, eforturile făcute pe plan mondial pentru diminuarea efectului materialelor plastice asupra mediului vizează micșorarea consumului de resurse naturale (carburanți fosili, apă, alimente). În acest sens eforturile sunt îndreptate spre:

- utilizarea tehnologiilor de fabricare cu consum minim de energie,
- micșorarea greutății autoturismelor pentru diminuarea consumului de carburanți și implicit a emisiilor de CO₂/km pentru fiecare mașină,
- atingerea conceptului de „pierderi zero”,
- recuperarea energetică din deșeuri,
- monitorizarea problemelor de sănătate cauzate de utilizarea MP.

În lucrările [6, 7] sunt prezentate câteva modalități practice de reducere a consumului de energie din procesele de prelucrare a MP.

Numai 4% din consumul mondial de carburanți fosili este utilizat pentru obținerea tuturor MP, dar creșterea constant continuă a producției de MP conduce la cantități tot mai mari de resurse neregenerabile utilizate la producerea acestora.

Pentru reducerea celor 40 de grame de emisii de CO₂/km pentru fiecare mașină, pe care le cere UE până la sfârșitul lui 2012 pentru noile mașini vândute în Europa, singura soluție este mărirea cantității de materiale polimerice utilizată pentru fiecare mașină. Din 2012 noile limite vor fi 120 g/CO₂/km. Și în SUA se așteaptă astfel de reduceri, dar limitele legale vor fi stabilite de fiecare stat. Astfel, în California până la sfârșitul lui 2012 sunt obligatorii reduceri ale emisiilor de 25% [8].

De-a lungul a 10 ani (1995-2005) greutatea autoturismelor a crescut în medie de la 1100kg la 1300kg. O scădere cu 100kg ar reduce emisiile de CO₂ cu 4,9%. Din punct de vedere reologic accentul se pune pe studiul comportării polimerilor în procesul de prelucrare, atât pentru materialul virgin cât și pentru cel reciclat.

Conceptul de „pierderi zero” are ca obiective maximizarea reciclării și minimizarea deșeurilor municipale prin reducerea consumului și asigurarea că produsele de pe piață sunt reutilizabile, reciclabile sau compostabile. O serie de state (cum ar fi: SUA, Marea Britanie, Noua Zeelandă, Australia, India etc.) au adoptat conceptul de „pierderi zero” pe care vor să-l realizeze până în 2020. Pentru eliminarea pierderilor până în 2020, s-au stabilit și date intermediare de reducere a acestor pierderi, și anume: de 25% până în 2008, de 50% până în 2012 și de 75% până în 2016. Pentru atingerea țelului „pierderi zero” trebuie transformat consumul într-unul care să nu afecteze natura și supraviețuirea generațiilor viitoare. Câștigătorul premiului Alumni Awards din 1996, Larry Chalfan, se întreba, în mod firesc, în lucrarea „Zero Waste - Key to Our Future”(„Pierderi zero - Cheia viitorului nostru”): „Facem atâtea pentru a ne pregăti copiii pentru viitor, dar oare facem îndeajuns pentru a pregăti viitorul pentru copiii noștri?”.

Conceptul de „pierderi zero” susține conceptul de dezvoltare durabilă din punct de vedere:

- *economic*: reducerea deșeurilor îmbunătățește eficiența și scade costurile;
- *al mediului înconjurător*: scade necesarul de materii prime și energie;
- *social*: tot mai multe materii prime și energie devin disponibile în alte scopuri, încheierea ciclului de viață al unui produs generează noi locuri de muncă.

Deșeurile din MP au un conținut energetic foarte ridicat, aproximativ 12.500kcal/kg, în timp ce motorina Diesel are 10.000kcal/kg, iar lignitul 5.000kcal/kg. Obținerea energiei din deșeurii (*Waste to Energy - WtE*) presupune arderea deșeurilor și utilizează conținutul energetic al deșeurilor pentru producerea energiei electrice sau pentru obținerea de căldură sau/și electricitate.

De-a lungul vieții lor produsele din MP pot degaja substanțe care afectează sănătatea viețuitoarelor și implicit, a oamenilor. Pentru evitarea riscurilor de acest fel, statele lumii au luat atitudine. Astfel, în Statele Unite ale Americii s-a creat Consiliul pentru Soluționarea Problemei Deșeurilor Solide (devenit mai târziu American Plastics Concil) precum și Agenția de Protecție a Mediului. Acestea au fost angajate în dezbateri legate de restricționarea utilizării tuburilor medicale din PVC la nou născuți, ca urmare a pericolului creat de conținutul mare de metale grele dăunătoare (plumb și cadmiu), precum și în studiul efectelor produse de agenții care folosesc fluoropolimerii la confecționarea componentelor calculatoarelor personale [9]. Și în Europa există organisme cu inițiative în cercetarea MP, ca de exemplu European Union's REACH care a avut ca scop, în ultimii ani, studierea efectelor materialelor epoxidice asupra sănătății copiilor.

În țara noastră nu există organisme specializate în cercetarea efectelor MP asupra biosferei. Se remarcă, cu preocupări legate numai de efectele deșeurilor asupra mediului, și deci și a celor din materiale polimerice, Administrațiile Rezervațiilor, Centrele de Informare și Educație Ecologică, Centrele de Consultanță Ecologică și ONG-urile.

Prin transformarea deșeurilor în resurse utilizabile, reciclarea oferă: o modalitate de administrare a reziduurilor solide reducând poluarea, conservă energia, creează locuri de muncă și dezvoltă industrii manufacturiere mai competitive.

Pentru obținerea unor produse performante din MP și totodată, prietenoase cu mediul, inginerii proiectanți trebuie să cunoască comportarea materialului plastic atât de-a lungul vieții produsului, cât și în stadiul de deșeu. Metodele clasice de prelucrare a deșeurilor au fost sintetizate de cele două autoare în lucrarea [10].

În comparație cu metalele, hârtia sau sticla, deșeurile din materiale plastice sunt dificil de reciclat. În acord cu Directiva nr. 2004/12/EC, România trebuie să recicleze până la 31.12.2013, 22,5% din cantitatea de deșeurii din PM, în condițiile în care, în ultimul *Raport anual – Starea factorilor de mediu în România, 2010* [11], cantitatea de deșeurii din MP reciclată nu era specificată explicit.

3. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

Numeroase studii s-au realizat în ultimul timp în vederea determinării influenței numărului de reciclări asupra proprietăților reologice ale MP în vederea stabilirii unor limite determinate de modificare a parametrilor de prelucrare și respectiv, de calitatea produselor care se obțin în urma reciclării.

În lucrările [7] și [10] s-a prezentat instalația pe care s-a făcut cercetarea experimentală ale cărei rezultate sunt prezentate în cele ce urmează. Aceeași probă de material polimeric a fost extrudată într-un reometru cu capilară de 10 ori, măsurările reometrice înregistrându-se la prima, a șasea și a zecea extrudare. În acest fel materialul a fost supus de zece ori unui ciclu complet de topire, formare, solidificare, mărunțire, simulând reciclările. S-a urmărit în special influența temperaturii de prelucrare (au fost făcute determinări la diferite temperaturi cuprinse între 180 și 230°C) și a numărului de reciclări asupra comportării reologice a materialului polimeric. S-a urmărit inclusiv efectul temperaturii și al reciclării asupra comportării elastice la prelucrarea unui material polimeric. În cele ce urmează sunt prezentate sumativ o parte din rezultate.

În figura 1 sunt prezentate comparativ rezultatele obținute la reciclarea unui sort indigen de polipropilenă (PP). Sunt prezentate reogramele corectate $\tau(\dot{\gamma})$ (s-au aplicat corecțiile Bagley și Rabinowich conform procedurii prezentate în lucrarea [12]), obținute din datele experimentale la prima extrudare (realizată prin trecerea polimerului prin reometrul cu capilară), la a șasea extrudare și respectiv la a zecea. Temperatura de încercare este de 200°C.

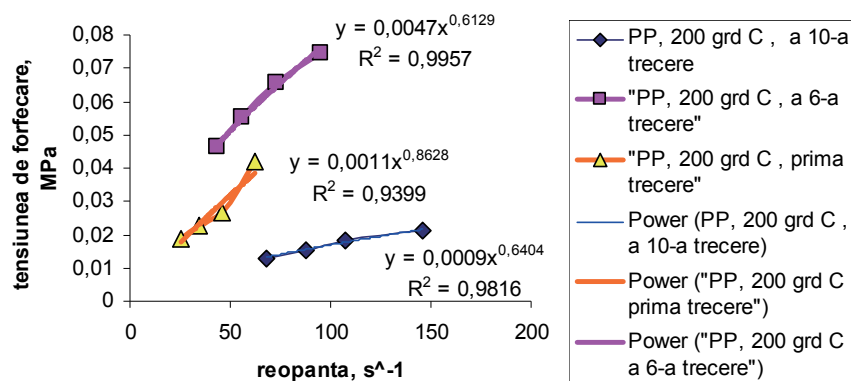


Fig. 1 – Influența numărului de reciclări asupra proprietăților reologice.

Cele trei reograme obținute sunt de tip funcție de putere, cu o adecvanță bună a valorilor măsurate față de modelul propus. Se constată un fapt aparent surprinzător și anume că, cu creșterea numărului de treceri (reciclări), inițial crește valoarea constantei reologice m din ecuația Ostwald de Waelle:

$$\tau = m \cdot \dot{\gamma}^V \quad (1)$$

dupa care crescând numărul de reciclari, peste o anumita valoare, materialul sufera distrucția structurii interioare, slabirea legăturilor intermoleculare având ca efect micșorarea constantei reologice m , deci are loc o curgere mai lesnicioasa, favorabilă reciclării deoarece consumul de energie necesar procesării, scade. În funcție de temperatură, reopantă și timpul de reținere au mai apărut, de asemenea și alte fenomene precum degradarea termică, ruperea în topitură, alunecare sacadată la perete, aspecte care vor fi analizate separat.

Rezultate similare, respectiv reducerea fluidității până la un anumit număr de reciclări (creșterea constantei reologice m), urmată la număr mare de reciclări de mărirea fluidității (micșorarea valorilor

constantei reologice m), s-au obținut și în cazul altor materiale polimerice – aceste fenomene manifestându-se pe anumite domenii de temperatură [13,14,15].

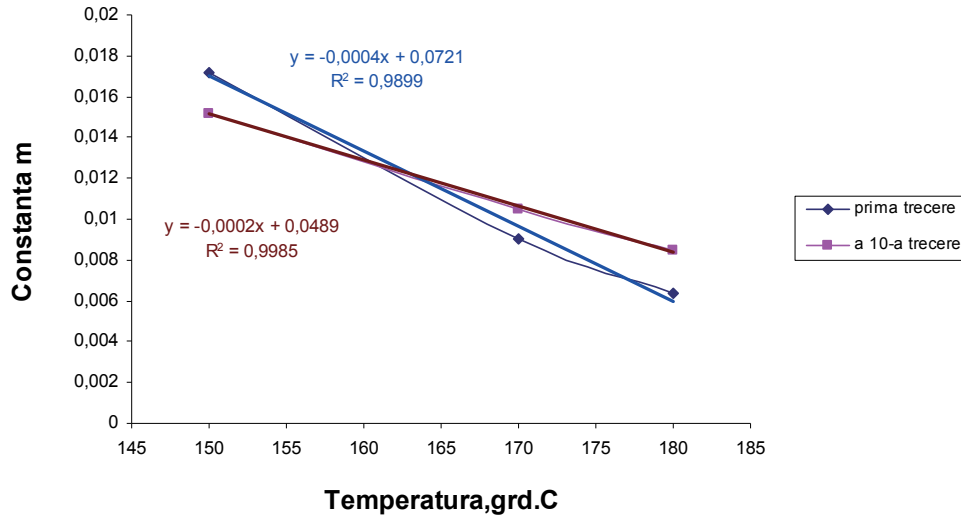


Fig. 2 – Variația constantei reologice m cu temperatura, LDPE capilara 3 (30/2,401).

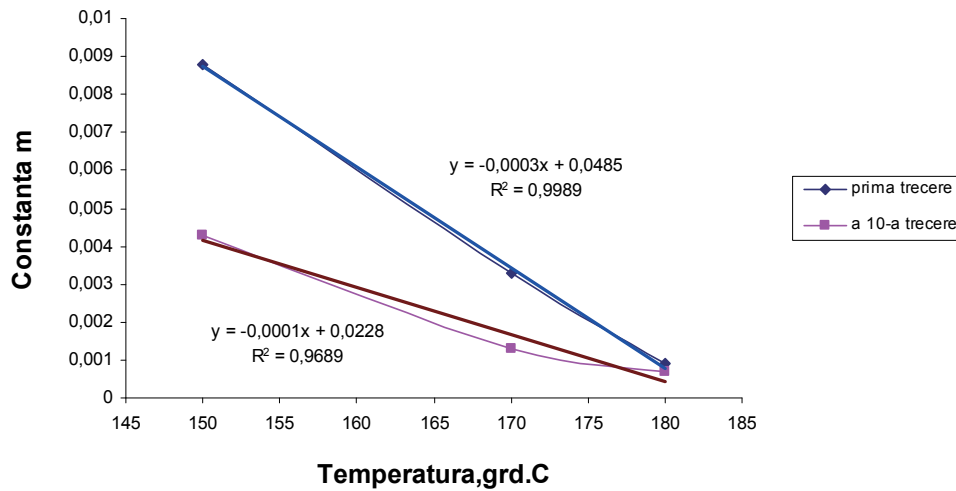


Fig. 3 – Variația constantei reologice m cu temperatura, NF803 capilara 3 (30/2,401).

De exemplu în figurile 2 și 3 se prezintă evoluția constantei reologice, măsurată în $\text{MPa} \cdot \text{s}^V$, cu temperatura, comparativ, la prima prelucrare și la a zecea, pentru un sort de polietilenă de joasă densitate (LDPE) și respectiv pentru un biopolimer (NF803), fabricat special pentru micșorarea impactului ambalajelor asupra mediului.

Umflarea extrudatului este un fenomen care caracterizează manifestarea elasticității topitului vâscoelastice, dar este și repercusiunea rearanjării profilului de viteze la trecerea de la curgerea în interiorul capilare (capului de extrudare) la curgerea în afara acesteia, deci modificarea profilului de

viteze de la unul parabolic la unul de tip dop (viteza constantă pe secțiune) care determină întinderea straturilor exterioare și comprimarea celor din zona centrală a secțiunii. La modul general umflarea este caracterizată cu ajutorul coeficientului de umflare

$$k_u = \frac{S_e}{S_c} = \left(\frac{d_e}{d_c} \right)^2 \quad (2)$$

în care d_e, d_c, S_e, S_c sunt respectiv, diametrul extrudatului la ieșirea din capilară, diametrul capilarei, aria secțiunii la ieșirea din capilară și aria secțiunii capilarei. Măsurarea diametrului d_e se face cu dispozitive optice speciale și este foarte important în special la fabricarea firelor și fibrelor, când datorită numărului mare de orificii practicate pe placa prin care se extrudează materialul polimeric, la o umflare mare a extrudatului la ieșire există pericolul atingerii între ele a acestora – aceasta fiind condiția limitativă a amplasării orificiilor pe placa de extrudare a firelor. Pentru celelalte produse este însă foarte importantă umflarea/subțierea remanentă, după solidificare și răcire până la temperatura mediului, care poate afecta dimensiunea finală a produsului. Umflarea remanentă o putem caracteriza prin coeficientul de umflare remanentă definit prin relația

$$k_{u,rem} = \frac{S_e(T_0)}{S_c(T_0)} = \left(\frac{d_e(T_0)}{d_c(T_0)} \right)^2 \quad (3)$$

în care: $d_e(T_0)$ este diametrul exterior al extrudatului după răcire la temperatura ambiantă T_0 ; $d_c(T_0)$ – diametrul capilarei la temperatura T_0 . Aceste măsurări se pot face foarte simplu – fără aparatură specială.

Din figura 4 se poate observa influența temperaturii și a presiunii de extrudare asupra umflării remanente a extrudatului, măsurările s-au efectuat cu o capilară scurtă (având lungimea relativă $L/d = 3,521$).

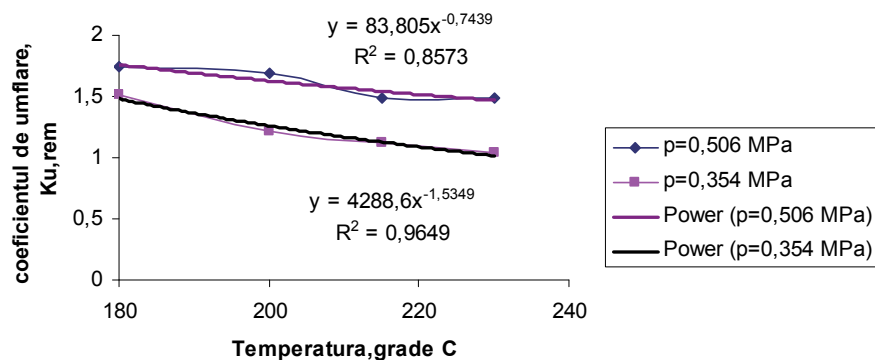


Fig. 4 – Influența temperaturii și a presiunii asupra umflării remanente a extrudatului, $d_c = 2,272$ mm, la prima trecere.

Umflarea remanentă depinde pentru un material polimeric dat de presiune/reopantă, temperatură, timpul de reținere și numărul de reciclări. Din determinările experimentale efectuate s-a constatat că umflarea reziduală scade cu creșterea numărului de reciclări, comparativ cu materialul virgin. De exemplu, în cazul PP la 200°C umflarea reziduală a scăzut cu 16% la a zecea trecere față de a șasea [6]. La a zecea trecere, la 200°C, la capilarele lungi, deci la timpi de reținere mari, s-a constatat începerea degradării termomecanice a materialului (lucru care nu s-a evidențiat la prima extrudare).

4. CONCLUZII

Reciclarea materialelor polimerice este una dintre soluțiile protecției mediului, este perfect posibilă, dar necesită, pentru obținerea unor produse de calitate, cercetarea influenței numărului de reciclări asupra caracteristicilor și respectiv a parametrilor de prelucrare. Parametrii de prelucrare sunt influențați de comportarea reologică, care s-a văzut că este dramatic influențată de numărul de reciclări. Materialul polimeric, reciclat de un număr mare de ori, este mai sensibil la degradarea termomecanică, proprietățile sale elastice sunt considerabil diferite.

Bibliografie

1. *** European Environment Agency database
2. Ștefănescu, Mariana-Florentina, *Interacțiunea materialelor plastice cu mediul*, Conferința „Ingineria Prelucrării Polimerilor“, octombrie 2006, Oradea, p.30-36, ISBN 978-973-718-548-8.
3. ****Directiva 2004/8/EC a Parlamentului European și a Consiliului Uniunii Europene* – Jurnalul Oficial al Uniunii Europene din 21.02.2004
4. *** *Directivele Europene:91/156/CEE, 259/93/CE, 2000/76, 94/62/CEE*
5. *** www.recyclingcenters.org/history_of_recycling.php, accesat la 01 iulie 2010
6. Ștefănescu, Mariana-Florentina, *Measures for Reducing Energy Consumption in Polymer Processing Part I: Energy Consumption Evaluation*, The 8th International MTeM Conference October 2007, Cluj-Napoca, Romania, 4 – 5 October 2007, p. 409-412, ISBN 973-9087-83-3
7. Ștefănescu, Mariana-Florentina, *Measures for Reducing Energy Consumption in Polymer Processing Part II: Case Study. Reducing Energy Consumption in Injection Molding*, The 8th International MTeM Conference October 2007, Cluj-Napoca, Romania, 4 – 5 October 2007, p. 413-416, ISBN 973-9087-83-3
8. Defosse, M., *About 40 grams too many*, MODERN PLASICS, Dec 1st, 2007
9. ****Plastics news. Special report*, May 24, 2004
10. Teodorescu, Nicoleta, Ștefănescu, Mariana-Florentina, *Ecological use of the solid polymeric wastes – quality and economic limitations*, The 2nd International Conference on Polymers Processing in Engineering PPE 2009, Galați, Romania, 22 – 23 October 2009, p. 359-366
11. http://www.anpm.ro/upload/48601_6%20Cap%206%20Managementul%20Deseurilor.2010.pdf accesat la 12 iulie 2012.
12. Teodorescu N., Renert M., „*Instalație experimentală pentru punerea în evidență a fenomenului de alunecare la perete a topiturilor de materiale polimerice. Caracterizarea reologică a PEID*“, *Materiale Plastice*, 31, nr. 1, 1994, p. 53-60.
13. Teodorescu N., Pandelescu (Stroe) V. D. *Study on the recycling of some polymeric materials characteristics. Experimental procedures*, ICAMS 2012 – 4th International Conference on Advanced Materials and Systems, Bucharest, sept. 2012.
14. Teodorescu N., Pandelescu (Stroe) V. D. *Study on the recycling of some polymeric materials characteristics. Experimental analysis*, ICAMS 2012 – 4th International Conference on Advanced Materials and Systems, Bucharest, sept. 2012.
15. Sushas, Ghosh., Horrocks, A.R., *The effect of waste polymer Inclusion on oriented PP*, *Geotextile Papers*, Recycling of Fibrous Textile and Carpet Waste Conference, 1998.