

SUSTENABILITATEA, O PRIORITATE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC ȘI MASE PLASTICE

Recuperarea și valorificarea deșeurilor în compozite polimerice biodegradabile

Dr. ing. Laurentia ALEXANDRESCU¹, Dr. ing. Maria SONMEZ¹,
Dr. ing. Mihai GEORGESCU¹, Dr. ing. Daniela STELESCU¹, Dr. ing. Mihaela NITUICA

¹ Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Textile și Pielarie –
Sucursala Institutul de Cercetări Pielarie Încălțăminte, București, România

REZUMAT. Reciclarea și utilizarea resurselor naturale regenerabile ofera o dimensiune nouă, în descoperirea de materiale noi. În ultima perioadă, o atenție deosebită a fost acordată dezvoltării compozitelor cu matrice polimerică armată cu fibre naturale în locul compozitelor convenționale armate cu fibre anorganice (sticlă, carbon etc.). Dezvoltarea materialelor prietenoase mediului „verzi”, este datorată biodegradabilității acestor materiale naturale, greutatea scăzută, costul scăzut, disponibilitatea mare, rezistența specifică ridicată comparativ cu fibrele de sticlă sau carbon precum și datorită posibilității de adaptare a echipamentelor existente la procesorii din domeniu, la producția în serie.

Cuvinte cheie: biodegradabilitate, compozit polimeric, post-consum, deșeu.

ABSTRACT Recycling and the use of renewable natural resources offer a new dimension in the discovery of new materials. Recently, special attention has been paid to the development of composites with polymer matrix reinforced with natural fibers instead of conventional composites reinforced with inorganic fibers (glass, carbon, etc.). The development of environmentally friendly “green” materials is conferred by the biodegradability of these natural materials, low weight, low cost, high availability, high specific strength compared to glass or carbon fibers, as well as the possibility of adapting existing equipment to processors for mass production.

Keywords: biodegradability, polymeric composite, post-consumption, waste.

1. INTRODUCERE

Din 1987 când în Comisia Brundtland s-a definit pentru prima dată conceptual de sustenabilitate, acesta a devenit astăzi un factor cheie atât pentru competitivitatea companiilor cât și în creșterea economică generală; dezvoltarea industrială se realizează în corelare cu factorii de mediu, aceștia reprezentând o componentă esențială a competitivității industriale. Astfel, pentru fiecare companie este din ce în ce mai important obținerea certificărilor, conform standardelor specifice, pentru performanțele lor în ceea ce privește calitatea, protecția mediului și sănătatea și siguranța ocupațională.

Respectarea echilibrului dintre capitalizarea eficientă a resurselor materiale și umane, precum și conservarea calității mediului, în special în perspectiva respectării legislației UE, trebuie să se regăsească în toate strategiile de dezvoltare industrială.

Comisia Europeană a adoptat, la începutul lunii decembrie 2015, un nou pachet ambițios de măsuri

privind **economia circulară** pentru a ajuta întreprinderile și consumatorii europeni să realizeze tranziția către o economie mai puternică, în care resursele sunt utilizate într-un mod mai sustenabil [1, 2].

Acțiunile propuse vor contribui la „închiderea buclei” în ciclurile de viață ale produselor, prin intensificarea reciclării și a reutilizării și vor aduce beneficii atât pentru mediu, cât și pentru economie. Prin valorificarea și utilizarea la maximum a materiilor prime, produselor și deșeurilor vor fi favorizate economisirea energiei și reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră. Propunerile acoperă întregul ciclu de viață: de la producție și consum, la gestionarea deșeurilor și piața materiilor prime secundare. Într-o economie circulară valoarea produselor și a materialelor este menținută cât mai mult posibil; deșeurile și utilizarea resurselor sunt reduse la minimum, iar resursele nu părăsesc fluxul economic odată ajunse la sfârșitul duratei lor de viață, ci sunt reutilizate și creează valoare în continuare [3].

SUSTENABILITATEA O PRIORITATE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC ȘI MASE PLASTICE



Figura 1. Economia circulară.

Acest model poate genera locuri de muncă sigure în Europa, poate promova inovațiile care oferă un avantaj competitiv și asigură un nivel de protecție a oamenilor și a mediului cu care Europa să se poată mândri. De asemenea, le poate oferi consumatorilor produse mai durabile și mai inovatoare și, în consecință, economii monetare și o calitate mai bună a vieții.

Materialele polimerice reprezintă o resursă prea valoroasă pentru a fi trimisă la groapa de gunoii la sfârșitul ciclului de utilizare. Mediul industrial își propune reciclarea acestor materiale ori de câte ori este posibil. Creșterea dinamică a producției de produse din cauciuc, în special a celor utilizate în industria automobilelor, este responsabilă de producerea unei mari cantități de deșeuri de cauciuc vulcanizat, dintre care peste 17 milioane de tone sunt produse global în fiecare an. Creșterea cantității de anvelope uzate, piese auto și tălpi de încălțăminte din cauciuc vulcanizat, reprezintă o amenințare gravă pentru mediul natural [4].

S-a demonstrat că proprietățile reziduale pot fi aduse la valori utile prin modificare cu un polimer primar și neapărat prin omogenizare ulterioară din topitură adică prin reciclare mecanică, prin metoda diluției defectelor. Compozitele reprezintă o familie versatilă și foarte valoroasă de materiale, care pot rezolva o serie de probleme existente în diverse aplicații/industrii, deoarece facilitează introducerea de proprietăți noi în materiale. Reciclarea și utilizarea resurselor naturale regenerabile oferă o dimensiune nouă, în descoperirea de materiale noi. În ultima perioadă, o atenție deosebită a fost acordată dezvoltării compozitelor cu matrice polimerică armată cu fibre naturale în locul compozitelor convenționale armate cu fibre anorganice (sticlă, carbon etc.). Dezvoltarea materialelor prietenoase mediului „verzi”, este datorată biodegradabilității acestor materiale naturale (de diverse proveniențe), greutatea scăzută, costului scăzut, disponibilității mari, rezistenței specifice ridicate comparativ cu fibrele de sticlă sau carbon precum și datorită posibilității de adaptare a echipamentelor existente la procesorii din dome-

niu, la producția în serie [5]. Compozitele armate cu fibre naturale, sunt utilizate într-o varietate de aplicații structurale cum ar fi, industria aerospațială, componente/piese auto, echipamente sportive sau de recreere, ambarcațiuni, produse de birou, echipamente etc. Cele mai frecvente tipuri de deșeuri provenite din resurse regenerabile și utilizate pentru armarea matricilor polimerice sunt fibrele naturale provenite din plante-ligno-celulozice (în, cânepă, bumbac), fibre naturale provenite de la animale (fibre de piele, lână, etc.), fibrele de lemn-făină de lemn, rumeguș (cu component majoritar celuloză și lignoceluloza etc) [6]. Pielea este un subprodus/deșeu rezultat din industria cărnii și a laptelui care este valorificat prin prelucrare în tăbăcării, devenind astfel aptă pentru o multitudine de aplicații în bunuri de larg consum, încălțăminte, îmbrăcăminte, marochinarie, tapițerie etc. Este cunoscut faptul că, industria de pielărie este unul dintre sectoarele cu puternic impact negativ, deoarece generează poluanți atât organici cât și anorganici, care dacă nu sunt tratați/neutralizați corespunzător, pot afecta mediul înconjurător [7]. Sectorul industrial este sub o continuă presiune datorită deșeurilor solide și lichide care sunt generate de această industrie. Sectorul de încălțăminte "consumă", cea mai mare parte (60%) din cantitatea de piele produsă la nivel mondial. În mod logic, această industrie produce și cea mai mare cantitate de deșeuri de piele finită (~ 60% w). Deși au fost dezvoltate, o serie de proceduri de utilizare a acestor deșeuri, doar câteva dintre ele sunt aplicate în practică din cauza rentabilității economice scăzute [8].

2. EXPERIMENTĂRI

Pentru experimentări, s-au selecționat deșeuri proteice, de lemn, de cauciuc vulcanizat și plastomeri, colectate din produse post-consum, mținate criogenic la dimensiuni de ordinul 100-500 nm. Aceste materiale se funcționalizează cu substanțe ce facilitează dispersia uniformă în masa de elastomeri în care vor fi înglobate. Receptorile vor fi elaborate astfel încât să se obțină compozite polimerice biodegradabile performante, cu caracteristici prestabilite, prin tehnici de amestecare pe valț și extrudare în topitură, prelucrabile prin vulcanizare în presă, termoformare, injecție, extrudare-suflare, presare. Aceste produse vor avea caracteristici performante precum: biodegradabilitate, uzură mică, stabilitate termică, rezistență la agenți chimici agresivi (acizi, baze, grăsimi vegetale, minerale și animale, solvenți), rigiditate/elasticitate variabilă, în funcție de utilizare, stabilitate dinamică, netoxice etc., cu diverse destinații (încălțăminte – tălpi și repere, ambalaje, produse de consum-chedere, garnituri, roți, perdele de protecție, mănuși, furtun etc.).

Experimentările urmaresc două direcții tehnologice principale (conform schemei din figura 2) și anume:

– Tehnologii de prelucrare a deșeurilor de lemn, proteice, elastomerice și plastomerice funcționalizate cu organosilani, oleat de potasiu, ulei de soia epoxidat, nanoparticule în amestecuri de cauciuc (butadien-stirenice, nitrilic, cloroprenic, izoprenic și butilic) în proporții variabile, în prezența antioxidanților, plastifiantilor și agenților de vulcanizare specifici acestor tipuri de amestecuri. Ca noutate, se vor utiliza sarje active de tip ZnO de ordin nanometric și un coagent de vulcanizare, dimetacrilat de zinc – ZDMA, pe lângă sistemele clasice de vulcanizare cu sulf și acceleratori. Acceleratorii care vor fi utilizați sunt ecologici, nu degajă nitrozamine aromatice, cancerigene în procesul de vulcanizare. Tot ca grad de noutate: se funcționalizează particulele de deșeu obținute în urma măcinării criogenice cu cea pe bază

de polietilenă sau polipropilenă, cu organosilani (polidimetilsiloxan) sau prin modificare cu diferite tipuri de organotitanați pentru a obține o dispersie omogenă a acestora în matricea polimerică (deșeu proteic este electrostatic și are tendința de aglomerare) și a mări interfața deșeu proteic/polimer. Moleculele de organosilani grefate pe particulele de deșeu proteic formează „punțile moleculare” între particulele de deșeu dispersate individual și matricea polimerică în fază continuă, având ca rezultat o compatibilizare optimă între două materiale complet nemiscibile.

– Tehnologii de prelucrare a deșeurilor proteice funcționalizate cu organosilani și ulei de soia epoxidat, în compozite termoplaste prelucrate prin extrudare-granulare, injecție, suflare etc. Gradul de noutate constă în funcționalizarea deșeului și compoundingarea acestuia în diverse proporții în matrice de plastomer precum: polipropilena, polietilena, acid polilactic și polihidroxitiriat.

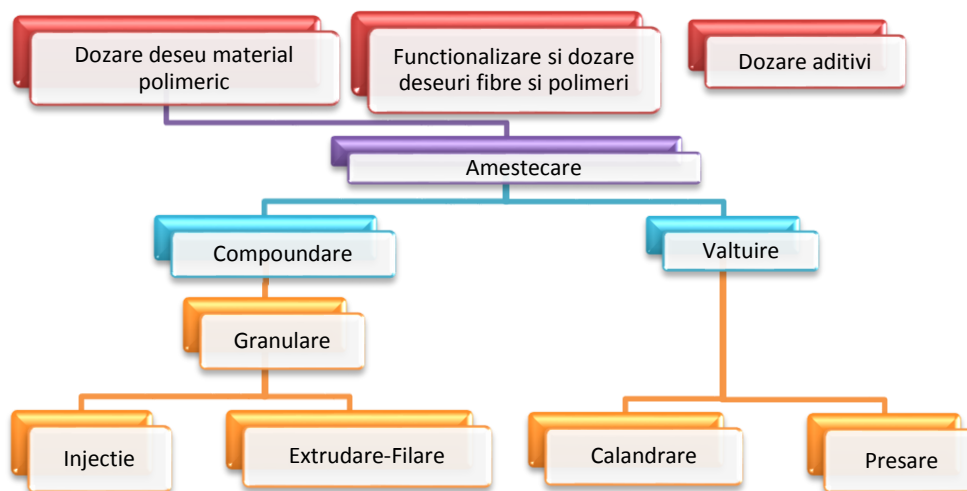


Figura 2. Tehnologie cadru de realizare compozite biodegradabile.

3. EXEMPLIFICARE

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compozit polimeric biodegradabil pe bază de *cauciuc natural și deșeu de lemn măcinat la dimensiuni nanometrice și funcționalizat cu oleat de potasiu*:

Compozitele polimerice vulcanizate cu deșeuri funcționalizate, s-au realizat prin tehnologia compoundării pe amestecător intern de tip Brabender cu posibilitatea de reglare a temperaturii și vitezei de amestecare, cu capacitate de 350 cm³, cu respectarea strictă a ordinii de introducere a ingredientelor. Amestecurile realizate în Brabender s-au completat cu agenții de vulcanizare pe un valț de laborator. Recepturile procesate și prezentate în tabelul 1 sunt testate din punct de vedere reologic cu echipamentul Reometru Monsanto pentru stabilirea timpilor optimi

de vulcanizare în presa electrică la presiune și temperaturi controlate. În prima fază, se prelucrează sub forma de plăci din care se ștanțează epruvete pentru caracterizare fizico-chimică și fizico-mecanică la parametrii tehnologici optimi de prelucrare stabiliți după testarea reologică. După condiționare timp de 24 ore la temperatura camerei, plăcile sunt supuse determinărilor fizico-mecanice – stare normală (la temperatura ambianta) și îmbătrânire accelerată la 70°C timp de 168 de ore.

În tabelul nr. 1 se prezintă recepturile de compozite polimerice pe bază de cauciuc natural, cu șarjă minerală de culoare albă semiactivă- ZnO și cretă precipitată, recepturi ce au la bază rețeta pentru procesare tălpi pentru încălțăminte.

Deșeurile de lemn au fost colectate de la fabricile de prelucrare a lemnului. Acestea au fost mărunțite cu ajutorul unei mori criogenice cu o viteză de

SUSTENABILITATEA O PRIORITATE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC ȘI MASE PLASTICE

12000 rotații/min și sitate printr-o sită cu ochiuri de 100 nm la dimensiuni de 50-100 nm. După macinare, fibrele de lemn s-au amestecat cu oleat de potasiu în proporție de 20% și s-au agitat mecanic timp de 4 ore la temperatura de 60°C. Realizarea compozitului polimeric biodegradabil s-a realizat pe un valț cu doi cilindrii, respectând următorii parametri: temperatura pe cilindrii valțului - 35-45°C, turația - 27 rot/min., distanța între cilindrii - 1,5...2,5 mm, durata de vâlțuire - 20-25 min., tensiunea de alimentare - 380V. Se plastifiază cauciul natural, în cantitate de 1-100 g timp de 3-5 min., până devine ușor prelucrabil și se adaugă treptat 2 g acid stearic, 5g oxid de zinc, 0-50 g cretă precipitată, 0-50g deșeu de lemn funcționalizat, 3 g ulei mineral, 3 g antioxidant IPPD și 0,6 g PEG 4000. Se amestecă ingredientele pe valț până la

omogenizare timp de 5-10 min. După omogenizare se introduce, timp de 2 min., agenții de vulcanizare, 1,2 g accelerator Cz, 0,15g accelerator D și 1,5g sulf. Se rafinează amestecul timp de 3 min.

Plăcile pentru caracterizare fizico-mecanică se realizează în presă la temperatură de 165°C și presiune de 5 atm., presare 5 min. și răcire 7 minute, parametrii stabiliți după caracterizare reometrică.

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate 54-63⁰ Sh A; rezistență la rupere 7,11-6,85 N/mm²; densitate 1,17-1,04 g/cm³; elasticitate 22-24 %, alungire la rupere 580-660 %.

După îmbătrânire accelerată (7 zile la 70°C) se obțin variații între 3-5% ale caracteristicilor fizico-mecanice comparativ cu cele în stare normală.

Tabelul 1. Compozite pe bază de cauciuc natural compoundate cu deșeuri de lemn funcționalizate cu oleat de potasiu

Denumirea materialului	UM	N0	NL1	NL2	NL3	NL4
<i>Prelucrare pe malaxor Brabender</i>						
Cauciuc natural	g	190	190	190	190	190
Acid stearic	g	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
Oxid de zinc	g	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
Creta precipitata	g	95	76	57	38	0
Deșeu de lemn funcționalizat	g	-	19	38	57	95
Ulei mineral	g	4.5	5.7	5.7	5.7	5.7
Antioxidant IPPD	g	4.5	5.7	5.7	5.7	5.7
PEG 4000	g	1,14	1.14	1.14	1.14	1.14
<i>Prelucrare pe valț</i>						
Sulf	g	4,85	4,85	4,85	4,85	4,85
Accelerator Cz	g	2,28	2,28	2,28	2,28	2,28
Accelerator D	g	0,29	0,285	0,285	0,285	0,285

Tabelul nr.2. Caracteristicile reologice ale amestecurilor -

Caracteristicile reologice la 165°C	Simbol probe				
	N0	NL1	NL2	NL3	NL4
ML (dNm)	8	7.6	8.3	9.6	10.1
MH (dNm)	54.3	74.9	74.1	64.7	48.5
ΔM = MH-ML (dNm)	46.3	67.3	65.8	55.1	38.4
Mf - Reversie (dNm)	47	-	-	62.8	44
t _{s2} (min)	1.2	1.47	1.28	1.31	1.44
t ₅₀ (min)	1.67	2.3	2.14	2.16	2.3
t ₉₀ (min)	2.54	2.8	3.5	3.87	4.27

Tabelul nr.3. Caracteristicile fizico-mecanice ale amestecurilor

Caracteristicile fizico-mecanice	Simbol probe				
	N0	NL1	NL2	NL3	NL4
Duritate, ⁰ Sh A	44	51	57	61	63
Elasticitate, %	32				
Modul 100%, N/mm ²	1.0	1,08	1,36	1,46	1,33
Modul 300%, N/mm ²	2.0	2,19	2,14	2,00	1,83
Modul 500%, N/mm ²	4.52	4,48	4,48	3,68	3,42
Rezistența la rupere, N/mm ²	14.23	7,11	7,59	6,93	6,85
Alungire la rupere, %	740	580	600	600	660
Alungire remanenta, %	28	28	32	32	36
Rezistență la sfășiere, N/mm	24.39	24,01	24,36	25,57	19,50
Greutate specifica, g/cm ³	1.2	1,17	1,15	1,11	1,06
Rezistența la abraziune, mm ³	123	209	201	232	208

4. CONCLUZII

În lucrarea prezentă se studiază realizarea compozitelor polimerice biodegradabile, pe bază de nanoparticule de deșeu de lemn funcționalizate cu oleat de potasiu dispersate în matrice de cauciuc natural. Deșeurile de lemn (materiale de umplere), prin dispersarea lor în matrice elatimerică, a condus la obținerea unui material polimeric biodegradabil, cu caracteristici mai puțin performante, dar care se încadrează în cerințele standardelor de profil, mai puțin compozitul cu 50% deșeu de lemn. Densitatea specifică scade proporțional cu cantitatea de deșeu de lemn utilizată la procesarea compozitelor, fapt ce conduce la scăderea în greutate a produselor. Materialele sunt adaptate pentru aplicații în încălțăminte “verde” biodegradabilă, cu timp de viață redus după utilizare.

Acknowledgements

Această lucrare este finanțată de programul LIFE în cadrul proiectului LIFEGREENSHOES 4 ALL (LIFE17ENV / PT / 000337) și a proiectului PN 19 17 01 03/2019: „Compozite biodegradabile din deșeuri polimerice tehnologice și post-consum prin proiectarea și aplicarea 4R eco -tehnologii inovative (4R-ECO-MAT)”.

BIBLIOGRAFIE

- [1]. M. Sienkiewicz , J. Kucinska-Lipka, H. Janik, A. Balas, Progress in used tyres management in the European Union: A review, waste management 32 (2012) 1742–1751
- [2]. JATMA – The Japan Automobile Tyre Manufacturers Association NC (Japan), 2010. Tyre Industry of Japan 2010, Report downloaded from <<http://www.jatma.or.jp/english/media/>> (05.2011)
- [3]. ETRMA - European Tyre & Rubber Manufacturers' Association (Belgium), 2010. A Valuable Resource with Growing Potential 2010 edition. <<http://www.etrma.org/default.asp>> (May 2011).
- [4]. WBCSD – World Business Council for Sustainable Development (Switzerland), 2008. The Report Managing End-of-Life Tyres. Report downloaded from <<http://www.wbcSD.org/templates/TemplateWBCSD5/layout.asp?type=p&MenuId=MTYwNg&doOpen=1&ClickMenu=LeftMenu>>(05. 2011).]
- [5]. RMA – Rubber Manufacturers Association (USA), 2009. Scrap Tire Markets in the United States 9th Biennial Report, Report downloaded from <http://www.rma.org/scrap_tires/> (May 2011).
- [6]. Naik, T.R., Singh, S.S., 1991. Utilization of Discarded Tires as Construction Materials for Transportation Facilities. Report No. CBU-1991-02, UWM Center for By-Products Utilization. University of Wisconsin-Milwaukee, Milwaukee, 16 pp.
- [7]. Irina Turku, Anna KeskiSaari, Timo Kärki, Ari Puurtinen, Pasi Marttila, (2017), Characterization of wood plastic composites manufactured from recycled plastic blends, *Composite Structures*, 161 469–476.
- [8]. Navarro, F.J., Partal, P., Martínez-Boza, F., Gallegos, C., 2004. Thermo-rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens. *Fuel* 83, 2041-2049.

Despre autor

Dr. ing. Laurenția ALEXANDRESCU,

Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Textile și Pielarie

Inginer chimist, cercetător științific I, doctor în științe, are experiență în prelucrarea și caracterizarea fizico-chimică a elastomerilor și plastomerilor. Cercetător științific din 1998, cu 36 de proiecte de cercetare din care 15 în Planul Național de Cercetare (12-director de proiect, 3 - lider partener), 1 PC7-IMM; 3 cooperare bilaterală - Turcia și China; 59 de lucrări în conferințe internaționale și 12 conferințe naționale, 30 de articole ISI, 11 articole în reviste cu rating B, 19 citate, 32 de brevete din care 9 au primit diverse premii (5 medalii de aur, 3 medalii de argint -2 internaționale și 1 medalie de bronz) , 3 cărți, toate în domeniul prelucrării elastomerilor, plastomerilor și produselor finite. Are o vastă experiență în cercetare, producție, sistem de management al calității și management al echipei de cercetare.