

Opțiuni de decontaminare a deeurilor de ambalaje provenite de la substanțe toxice

SANDA VELEA, SEVER *ERBAN, DANIELA STÎLPEANU, LUCIA ILIE*

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie, ICECHIM București, Splaiul independenței, Nr. 202, 060021, București, România

The implementation of Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste has meant a great change on the Romanian legislation and on the research priorities in this area in our country. For this reason, the decontamination options of reusable containers became the aim of this paper, which was prepared in order to evaluate the possibilities of safe recycling of clean containers to the manufacturer or supplier. Our studies have developed ultrasonic extraction, original method for the residual pesticides content such as pyrethroid insecticides e.g. as Deltamethrin 2.5 EC from plastic containers used for pesticide packaging. Thus, we considered the need to examine how polar solvents, e.g propylene glycol, behave in the ultrasonic extraction process of residual pesticides from packaging waste. The efficiency of ultrasonic extraction was determined by advanced analytical techniques such as thermal analysis: thermo gravimetric (TGA) and calorimetric (DSC) methods in order to provide scientific information about the residue pesticide level in polymeric materials from pesticide packaging waste. The ultrasonic extraction yield for the pyrethroid insecticide Deltamethrin from used polyethylene from Decis 2.5% packaging is over 98%. The optimum extraction time, in the preliminary experiments, was 60 minutes, after which, using the differential calorimetry method, the pesticide Deltamethrin is no longer found in the sonicated polyethylene samples.

Keywords: packaging wastes, toxic substances, ultrasonic extraction

Pe plan mondial piața ambalajelor pentru produse toxice, fabricate din diverse materiale (polietilenă, metal, sticlă etc.), având diferite destinații (pesticide, detergenți, pigmenți, vopsele) a cunoscut o dezvoltare foarte mare în ultimii ani. La sfârșitul duratei de utilizare, ambalajele se constituie în cantități apreciabile de deeururi nebiodegradabile care poluează mediul înconjurător pe termen lung.

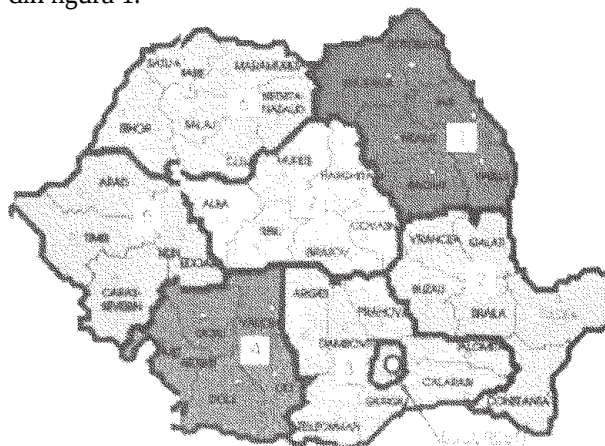
Strategia de gestionare a deeururilor periculoase a trecut de la "diluează și dispersează" la managementul integrat al deeururilor care are ca moto "reduce, reutilizează, reciclează", cei trei R care stau la baza strategiei aplicate de țările dezvoltate pentru rezolvarea problemelor ridicate de deeururile tot mai numeroase generate de societate. Obiectivul acesteia este de a elimina deeururile și de a proteja populația de efectele acestora ceea ce implică incinerarea sau dispunerea în gropi ecologice.

Abordarea gestiunii deeururilor în general și a deeururilor de ambalaje în particular, în România urmărește transpunerea legislației și politici europene din domeniu, reprezentată prin Directiva 75 / 444 / CEE și Directiva 91 / 156 EEC privind deeururile și Directiva Consiliului și Parlamentului Europei 94 / 62 CE, privind ambalajele și deeururile de ambalaje. Legislația națională reprezentată prin HG 349/2002, HG 899/2004 și HG 621/2005 prevede responsabilitatea implementării acestor documente de către agenții economici care produc, introduc și distribuie pe piață ambalaje și produse ambalate.

Strategia Națională de Gestionare a Deeururilor, elaborată de către Ministerul Mediului și Gospodăririi Apelor are ca obiective prioritare exploatarea tuturor posibilităților tehnice și economice în scopul recuperării și reciclării deeururilor în vederea reducerii cantității de deeururi eliminate.

În scopul sprijinirii agenților economici din România a fost înființată organizația ECO-ROMAMBALAJE [1], cu rolul de a prelua responsabilitățile companiilor în ceea ce privește colectarea și reciclarea/valorificarea deeururilor de ambalaje.

În conformitate cu datele statistice, la nivelul anului 2002 [2] pe teritoriul României existau 2.062.294 kg de deeururi de pesticide din care 184.304 kg ambalaje, repartizate în cele 8 regiuni geografice ale României conform datelor din figura 1.



Regiunea	Deeururi	
	pesticide (kg)	ambalaje de pesticide (kg)
1	294.150	50.972
2	323.627	22.177
3	373.697	18.222
4	107.440	11.332
5	286.420	14.192
6	361.834	43.180
7	312.951	23.965
8	2.175	265
Total	2.062.294	184.304

Fig. 1. Distribuția deeururilor de pesticide și ambalaje uzate repartizate pe regiuni de dezvoltare din România (2002)
(sursa: Ministerul Mediului și Gospodăririi apelor)

Managementul ambalajelor uzate presupune colectarea, decontaminarea, reciclarea și/sau incinerarea, aceasta din urmă putând conduce la degajarea unor cantități mari de compuși organici volatili, de exemplu

* Tel.: (+40) 0724785818

dioxine și furani, cunoscuți poluanți toxici persistenți, interziți pe plan mondial.

Din rațiuni economice, materialele plastice au fost cele mai utilizate materiale pentru confecționarea containerelor pentru pesticide. Utilizarea polimerilor tradiționali ca: polietilena de înaltă densitate-HDPE- pentru ambalarea produselor pesticide formulate a fost limitată de permeabilitatea acestora pentru unii compuși organici, în special pentru solvenții aromatici hidrocarbonați.

În acest context, s-a studiat decontaminarea și evaluarea conținutului de substanțe toxice periculoase – respectiv a conținutului de pesticide – din containerele polimerice uzate de la produsele pesticide, formulate sub formă de concentrate emulsionabile.

Ca tehnică de decontaminare originală s-a folosit extracția ultrasonică a pesticidelor din materialul polimeric [3], în solvenți organici polari, iar pentru evaluarea gradului de decontaminare s-a utilizat analiza termogravimetrică și analiza calorimetrică diferențială DSC / TGA.[4, 5]. Utilizarea acestor tehnici reprezintă un mod original și rapid de evaluare cantitativă a conținutului de pesticide din deeurile de ambalaje.

Partea experimentală

Materiale

- polietilenă de înaltă densitate (HDPE) de la Arpechim Pitești - proba martor;
- polietilenă din ambalaje uzate de Decis 2,5 CE (25g/L Deltametrin) - provenită de la S.C.OLTCHIM Rm. Vâlcea;
- polietilenă din ambalaje uzate de Decis 2,5 CE, după decontaminare ultrasonică;
- solvent de extracție: propilenglicol de la S.C.OLTCHIM Rm. Vâlcea;
- Deltametrin, substanță activă, produs tehnic 99 % Bayer – probă etalon.

Aparatură

- Baie ultrasonică Langford Sonomat, cu frecvența de 40 KHz și puterea de 30 w/ cm².
- Termogravimetric Analyser 951 Du Pont Instruments 2100
- Modul DDSC 912 Du Pont Instruments.

Metode

- Metodă de extracție ultrasonică a pesticidului Deltametrin din polietilenă provenită din ambalaje uzate de Decis 2,5 CE.

- Metodă de evaluare a conținutului de pesticid Deltametrin din material polimeric, prin analiză termogravimetrică și analiză calorimetrică diferențială (DSC/TGA), conform Standard ISO 11358-1997[6] și Standard ISO/FDIS 11375-1[7].

Partea experimentală

Experimentările s-au efectuat prin imersarea unor epruvete de polietilenă, provenite din ambalaje uzate de Decis 2,5 CE, plasate într-un balon conic de 500 ml, în propilenglicol și sonicarea acestora timp de 15 ; 30 ; 45; și 60 min, utilizând un câmp ultrasonic extern generat de către baie ultrasonică.

Determinările DSC și TGA pentru probele martor de HDPE (fig. 2, 3) și Deltametrin substanță activă (fig 4, 5) pun în evidență comportarea acestora la încălzire precum și temperaturile și valorile entalpiilor de topire, elemente esențiale pentru evaluarea conținutului de contaminant pesticid din materialul polimeric. În mod similar s-au efectuat experimentări de decontaminare a ambalajelor uzate de Alachlor 48 CE (480 g/L alachlor).

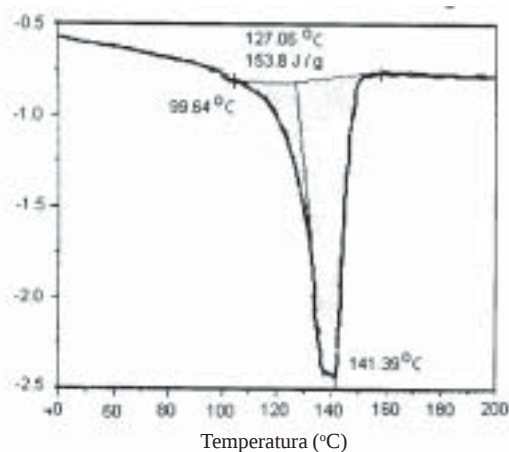


Fig. 2. DSC - proba martor polietilenă HDPE

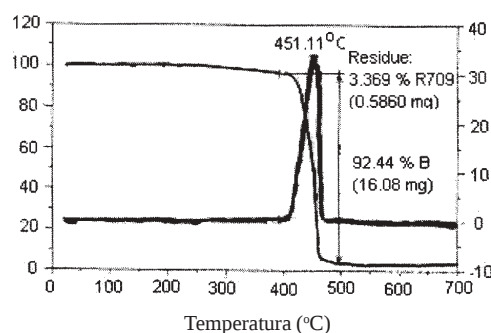


Fig. 3.TGA - proba martor polietilenă HDPE

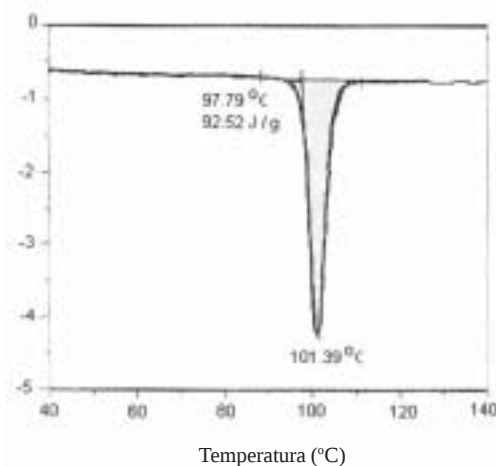


Fig. 4. DSC - proba etalon Deltametrin

Analiza termogravimetrică pentru probele de polietilenă contaminate cu Deltametrin și decontaminate prin sonicare pun în evidență cantitatea de pesticid reținută de materialul polimeric precum și faptul că polietilena nu suferă modificări în câmp ultrasonic.

Rezultate și discuții

Timpul de extracție optim în experimentările efectuate a fost de 60 min, la temperatura ambiantă, după care nu mai este detectat pesticidul Deltametrin în probele de polietilenă supuse sonicării, la limita de detecție a metodei.

Conținutul de insecticid piretroidic din probele de polietilenă decontaminate a fost determinat prin analiză termogravimetrică și analiză calorimetrică diferențială (DSC/TGA) din valoarea entalpiei de topire corespunzătoare Deltametrinului ca impurificator (fig. 6, 7), raportată la valoarea entalpiei de topire corespunzătoare probei etalon de Deltametrin (fig. 4).

Variația conținutului de insecticid piretroidic Deltametrin din probele de polietilenă provenită din ambalaje uzate

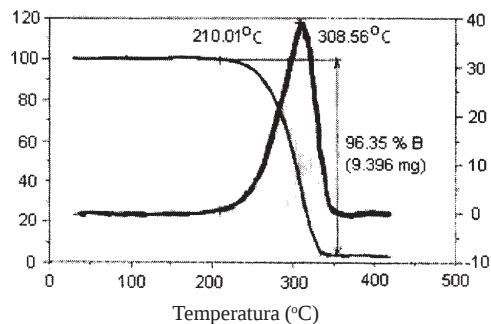


Fig. 5. TGA - proba etalon Deltametrin

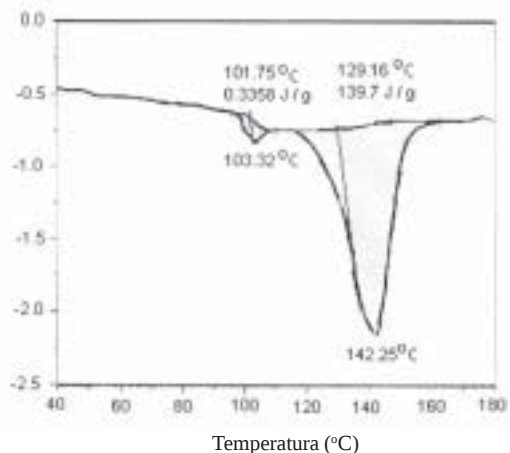


Fig. 6. DSC - proba polietilenă contaminată cu Deltametrin

de la Decis 2,5 CE, în funcție de durata menținerii în câmp ultrasonic, determinat prin analiză calorimetrică diferențială, este prezentat grafic în figura 8.

După cum rezultă din determinările efectuate, polietilena provenită din ambalajele uzate de Decis 2,5 CE conține o cantitate de 0,3663% Deltametrin. Extracția ultrasonică în solvent se dovedește a fi o metodă eficientă de decontaminare a ambalajelor polimerice uzate, care asigură în timpul optim de 60 min reducerea conținutului de contaminant pesticid, până la limita de detecție a metodei, de 0,0068% Deltametrin.

Concluzii

Utilizarea ultrasunetelor pentru extracția contaminanților din materialele polimerice uzate este o metodă neconvențională, originală și eficientă de decontaminare a ambalajelor provenite de la substanțe toxice, randamentul de extracție fiind de peste 98%.

Metoda de extracție ultrasonică a contaminanților organici din ambalajele polimerice nu distruge structura materialului polimeric acesta putând fi utilizat prin procesare.

Tehnica de extracție ultrasonică poate fi utilizată pentru evaluarea conținutului de impurificatori organici din diverse matrici.

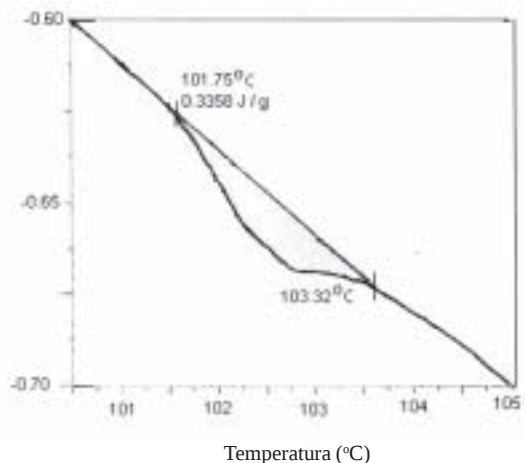


Fig. 7. DSC - proba polietilena contaminată cu Deltametrin (detaliu grafic)

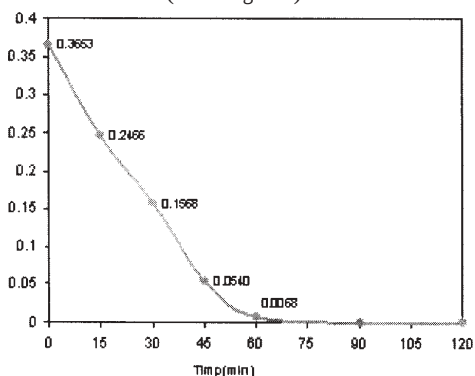


Fig. 8. Evaluarea decontaminării deeurilor de ambalaje din polietilenă prin metoda ultrasonică

Analiză termogravimetrică și analiză calorimetrică diferențială (DSC/TGA) constituie metode originale, rapide și eficiente pentru identificarea și cuantificarea contaminanților (pesticide și/sau solvenți organici) din ambalajele polimerice uzate.

Temperatura și valoarea entalpiei de topire reprezintă elementele principale pentru evaluarea contaminanților din materialele polimerice; restricția metodei o reprezintă stabilitatea termică a substanței organice impurificatoare în intervalul de topire.

Bibliografie

1. *** Pagina web www.eco-rom.ambalaje
2. *** Pagina web www.mmediu.ro
3. VANATORU, M., TOMA, M., MASON, T.J., Advances in Sonochemistry, 5 1999, Jai Press Inc
4. ERBAN, S; VULUGA, Z; ROSETTI, A., Rev. Roum., 46, nr. 12, 2001, p. 47
5. VULUGA, Z; PAVEN, H; DONESCU, D; Mat. Plast., 39, nr. 1, 2002, p. 19
6. *** Standard ISO 11358/1997
7. *** Standard ISO/FDIS 11375-1

Intrat în redacție: 18.05.2007