



Studying the impact of benzene, chloroform and xylene on the decomposition of plastic

Magdalena BOGACKA¹, Monika CZOP¹, Katarzyna GAN², Klaudia SADOWSKA²

¹ Politechnika Śląska Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice tel. 32-237-21-04 Monika.Czop@polsl

² Absolwentki Politechniki Śląskiej, klaudia.sadowska@vp.pl

Abstract

The article presents the results of studies concerning the degradation of plastics in the chemical environment. Plastics in the group of polyolefins were used for measurement. The examined material has been subjected to mechanical treatment, and then immersed in the required amount of liquid chemicals. Some attempts have been exposed to solar radiation, and the others placed in a location without access to UV radiation. Changes of weight were recorded in accordance with valid standards. The purpose of this experiment was to find factors that may affect the chemical structure of plastics.

Keywords: polymers, degradation, chemical substances, scanning microscopy

Streszczenie

Degradacja odpadów poliolefinowych wybranymi substancjami chemicznymi

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące degradacji tworzyw sztucznych w środowisku chemicznym. Do pomiaru zastosowano tworzywa sztuczne z grupy poliolefin. Badany materiał został poddany obróbce mechanicznej, a następnie w zadanej ilości zanurzony w ciekłych chemikaliach. Część prób została wystawiona na działanie promieniowania słonecznego, a pozostałe umieszczono w miejscu bez dostępu promieniowania UV. Zmiany masy były rejestrowane zgodnie z obowiązującymi normami. Celem eksperymentu było znalezienie czynników chemicznych mogących naruszyć strukturę powierzchni tworzyw sztucznych oraz określenie odporności tworzyw poliolefinowych za czynniki chemiczne.

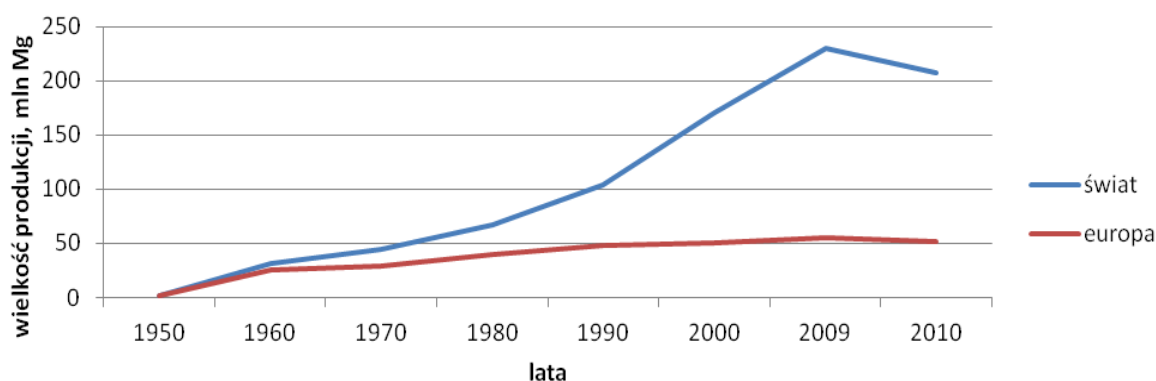
Słowa kluczowe: polimery, degradacja, substancje chemiczne, mikroskopia skaningowa

1. Wstęp

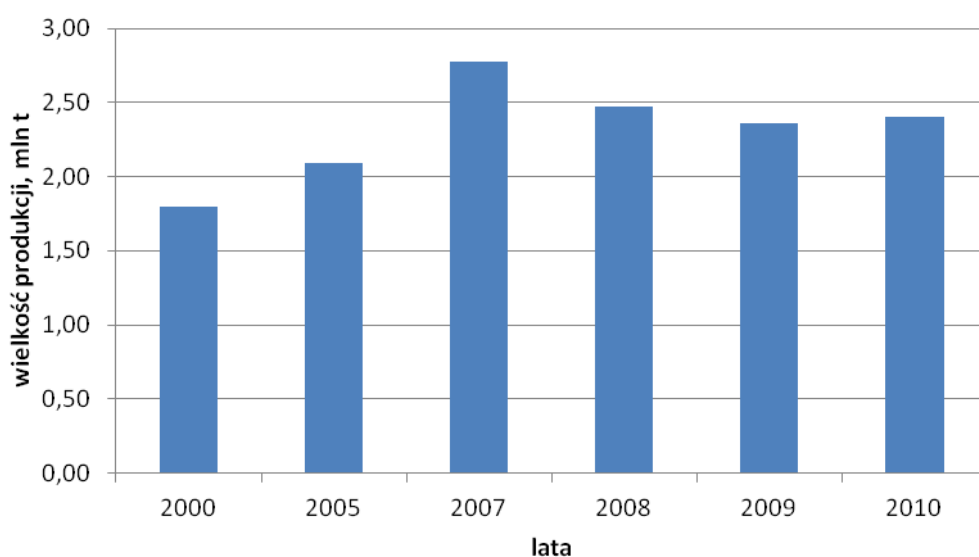
W 2010 r. światowa produkcja tworzyw sztucznych rzędu 210 mln Mg, a połowa z nich to poliolefiny. Tworzywa te wykorzystywane są do produkcji włókien poliestrowych, toreb polietylenowych, rurociągów polipropylenowych i np. politetraftalanowych butelek. Wg raportu PlasticEurope zapotrzebowanie na poliolefiny stanowi ok. 50% wytwarzanych tworzyw sztucznych.

Sukces jaki odniosły tworzywa sztuczne nie jest przypadkowy, ponieważ charakteryzują się wachlarzem praktycznych właściwości. Są tanie w produkcji i eksploatacji, duża elastyczność pozwala na formowanie dowolnych kształtów, co często jest niemożliwe lub trudno osiągalne w przypadku innych materiałów. Dużą zaletą wyrobów polimerowych jest odporność na korozję, a także możliwość taniego i łatwego ich spajania lub przekształcania. W latach 1988 - 2010 światowa roczna produkcja wzrosła z 75 mln do 210 mln Mg (rys. 1.1). W Polsce największa produkcja przypada na rok 2007 i wynosi ponad 2,5 mln Mg (rys. 1.2.). W Polsce odnotowana produkcja tworzyw PP i PE przez Orlen Polska w 2011 r. wyniosła ponad 250 tys. Mg, a w 2012 r. ponad 200 tys. Mg. Polimery znajdujące się na rynku swoją objętością przekraczają objętość występujących metali [1].

Tworzywa sztuczne odegrały kluczową rolę w rozwoju ekonomicznym i gospodarczym świata, a ich sukces jest niezaprzeczalny.



Rys. 1.1. Produkcja tworzyw sztucznych w Europie i na świecie [2]

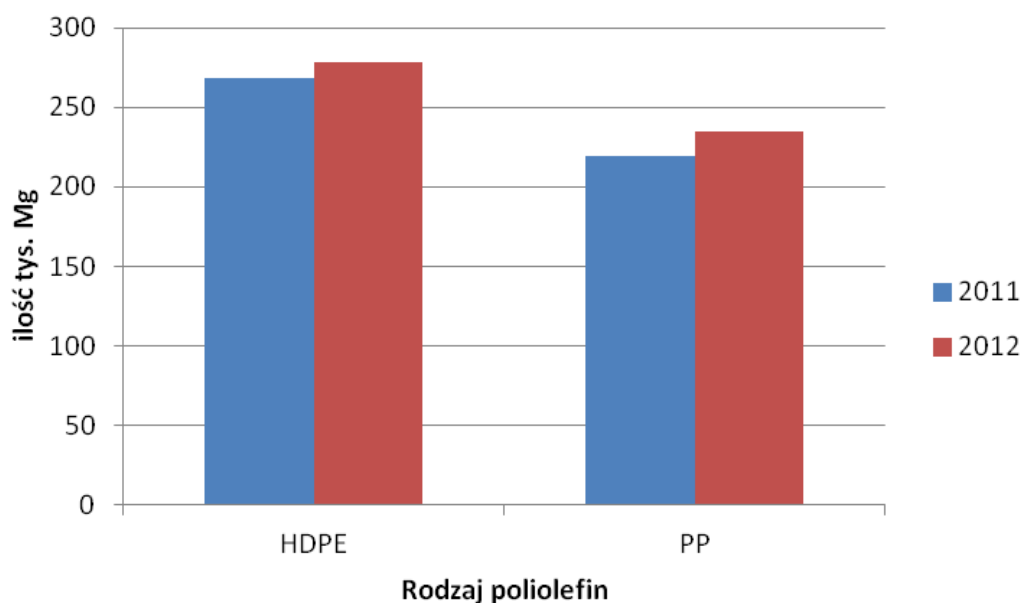


Rys. 1.2. Produkcja tworzyw sztucznych w Polsce (forma podstawowa) [3]

Tworzywa sztuczne nieposiadające składników biodegradowalnych w swojej budowie charakteryzują się trudnym rozkładem spowodowanym skomplikowaną strukturą i odpornością na działanie czynników zewnętrznych. Codzienne użytkowanie produktów wykonanych z tworzyw sztucznych wpływa na obniżenie ich właściwości, co powoduje, że struktura polimeru staje się chłonna na enzymy mogące wpłynąć na ich rozkład. Do czynników powodujących naruszenie struktury tworzywa zalicza się: ciepło, wodę, promieniowanie słoneczne, siły naprężenia, tlenki siarki, tlenki azotu, tlen, metale oraz mikroorganizmy. Jednak rozkład tworzyw zależy od ich indywidualnej struktury.

W chwili obecnej rosnące wymagania konsumentów zmuszają producentów do tworzenia polimerów o wyższych standardach, co dla środowiska oznacza więcej barwników, środków spieniających oraz stabilizatorów. Rozwiązanie stanowi wprowadzanie na rynek polimerów zawierających w strukturze składniki ulegające degradacji np. skrobię lub celulozę.

Powszechnymi metodami unieszkodliwiania poliolefin jest recykling oraz termiczne przekształcanie ze względu na wysoką ich kaloryczność.



Rys. 1.3. Wielkość produkcji poliolefin przez Orlen Polska [16]

2. Metodyka badań

Celem badania było określenie intensywności oddziaływania wybranych substancji chemicznych na strukturę powierzchni tworzyw sztucznych. Badanie wykonywano zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie EN ISO 175:1999: Tworzywa sztuczne - Metody oznaczania skutków zanurzenia w ciekłych chemikaliach. Odpady zostały wstępnie mechanicznie rozdrobnione, co miało już wpływ na naruszenie ich zbitą strukturę. Do badań pobrano reprezentatywne próby odpadów o masie ok. 5 g i umieszczono w benzenie, chloroformie i ksylenie. Próba znajdowała się w szklanym naczyniu. W odstępach 7 dniowych badane próbki były ważone. Całkowity czas eksperymentu wynosił 49 dni.

Doświadczenie zostało podzielone na dwie części, które były prowadzone równolegle w celu zapewnienia identycznych warunków. W pierwszej grupie, badane tworzywa były umieszczane w ciemni w której panowała temperatura ok. 21 °C, druga grupa została poddana działaniom promieniowania UV (promieniowanie słoneczne).

3. Charakterystyka analizowanych odpadów

Do badań została zastosowana mieszanina odpadów z tworzyw sztucznych z grupy poliolefin. W skład mieszaniny wchodziły odpady z polietylenu (np. folie, rury) i polipropylenu (np. butelki, torby). Mieszanka odpadów z grupy poliolefin miała formę granulatu (Rys.3.1.).

Odpady użyte do badań zostały pobrane z firmy EKOPARTNER – SILESIA SP. z o. o. Firma zajmuje się pozyskiwaniem odpadów z tworzyw sztucznych, a następnie ich przetwarzaniem w taki sposób, aby w efekcie końcowym uzyskać produkt w postaci przemiału, który stanowi surowiec wyjściowy dla firm zajmujących się wytwarzaniem produktów z tworzyw sztucznych [13-14].

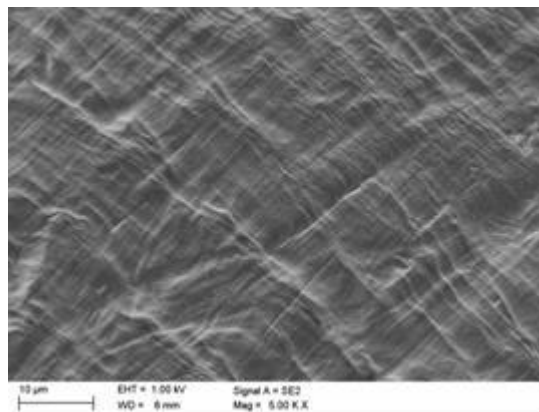
Do głównych źródeł pozyskiwania odpadów z tworzyw sztucznych przez spółkę należą:

- odpady pochodzące z sortowni odpadów komunalnych,
- odpady ze zbiórki selektywnej,
- odpady poprodukcyjne.

a)



b)



Rys. 3.1. Granulat tworzyw poliolefinowych zastosowany w badaniach a) próba mechanicznie rozdrobniona, b) zdjęcie obrazujące powierzchnię granulatu przed przystąpieniem do badań (wyk. Czop M.).

Wykonane zdjęcia dotyczą tych samych grup badanych odpadów przed wykonaniem doświadczenia. Badane odpady zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 roku w sprawie Katalogu odpadów (Dz. U. z dnia 8 października 2001 r.) można zaklasyfikować do następujących grup:

Tabela 3.1. Przykładowe grupy odpadów tworzyw sztucznych [15]

07	Grupa: Odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania produktów przemysłu chemicznego organicznego
07 02	Podgrupa: Odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania tworzyw sztucznych oraz kauczuków i włókien syntetycznych
07 02 13	Rodzaj: Odpady z tworzyw sztucznych
15	Grupa: Odpady opakowaniowe; sorbenty, tkaniny do wycierania, materiały filtracyjne i ubrania ochronne nieujęte w innych grupach
15 01	Podgrupa: Odpady opakowaniowe (włącznie z selektywnie gromadzonymi komunalnymi odpadami opakowaniowymi)
15 01 02	Rodzaj: Opakowania z tworzyw sztucznych

4. Charakterystyka wykorzystanych substancji

Do badań wpływu substancji chemicznej na odpadowe poliolefiny wybrano trzy odczynniki chemiczne: benzen, ksylen i chloroform. Wybór chemikaliów jest podyktowany szczególnym drażniącym charakterem oraz brakiem wyników badań dotyczących ich wpływu na strukturę tworzywa sztucznego. Wybrane związki chemiczne należą do węglowodorów aromatycznych (C_8H_{10} , C_6H_6) oraz halogenków alkilu [5, 9, 10, 11].

Benzen jest otrzymywany podczas katalicznego reformingu węglowodorów parafinowych. Znajduje zastosowanie w przemyśle chemicznym. Stanowi wysokoenergetyczny składnik benzyny silnikowej. Jest substancją łatwopalną, klasyfikowaną jako toksyczna i należy do substancji rakotwórczych. Jest zamieszczony w wykazie substancji niebezpiecznych w rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 21.08.1997 r. wraz z późn. zm. w sprawie substancji chemicznych, stwarzających zagrożenia dla zdrowia lub życia [9].

Ksylen jest łatwopalną cieczą, działając drażniąco na skórę, oczy i narządy wewnętrzne. Jego opary są cięższe od powietrza i gromadzą blisko podłoża. Produktami rozkładu są CO i CO₂. Za jego pomocą rozcieńcza się farby i lakiery. Otrzymywany jest z lekkich frakcji smoły węglowej [10].

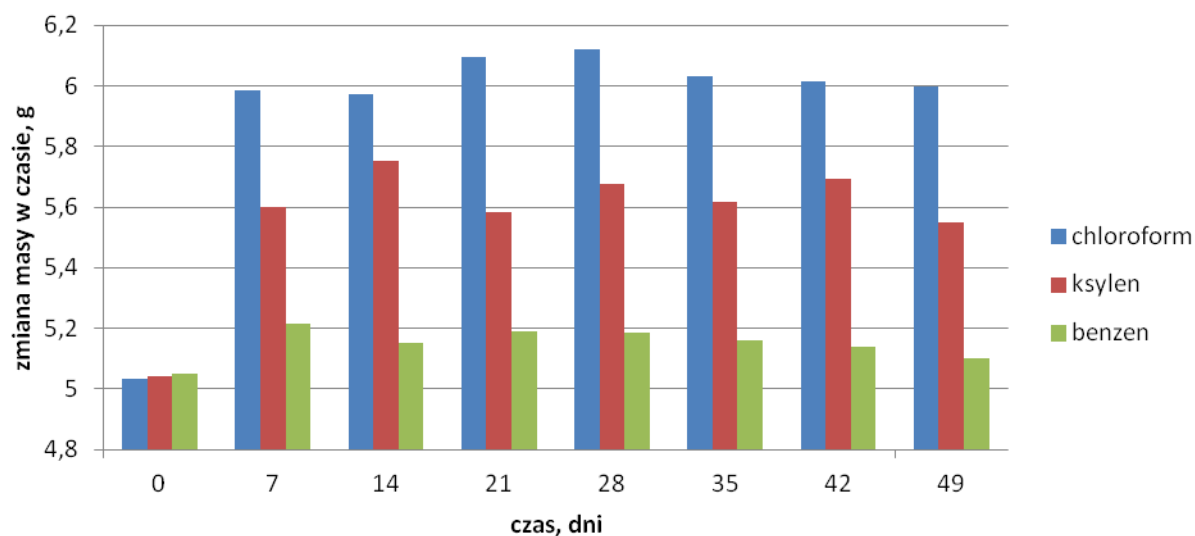
Tabela 4.1. Charakterystyka substancji chemicznych zastosowanych w badaniach [5, 9, 10, 11].

Właściwość	Substancje chemiczne		
	Benzen	Chloroform	Ksylen (mieszanka izomerów)
Stan skupienia	Ciecz o drażniącym zapachu	Bezbarwna ciecz o przyjemnym zapachu	Bezbarwna, aromatyczna ciecz
Temp. wrzenia	80°C	62°C	138,85 °C
Temp. zapłonu	-11°C	Nie dotyczy.	24 °C
Gęstość w temp. 20°C	0,88 g/cm ³	1,48 g/cm ³	0,86 g/cm ³
Masa cząsteczkowa	78,12 g/mol	119,38 g/mol	106,16 g/cm ³

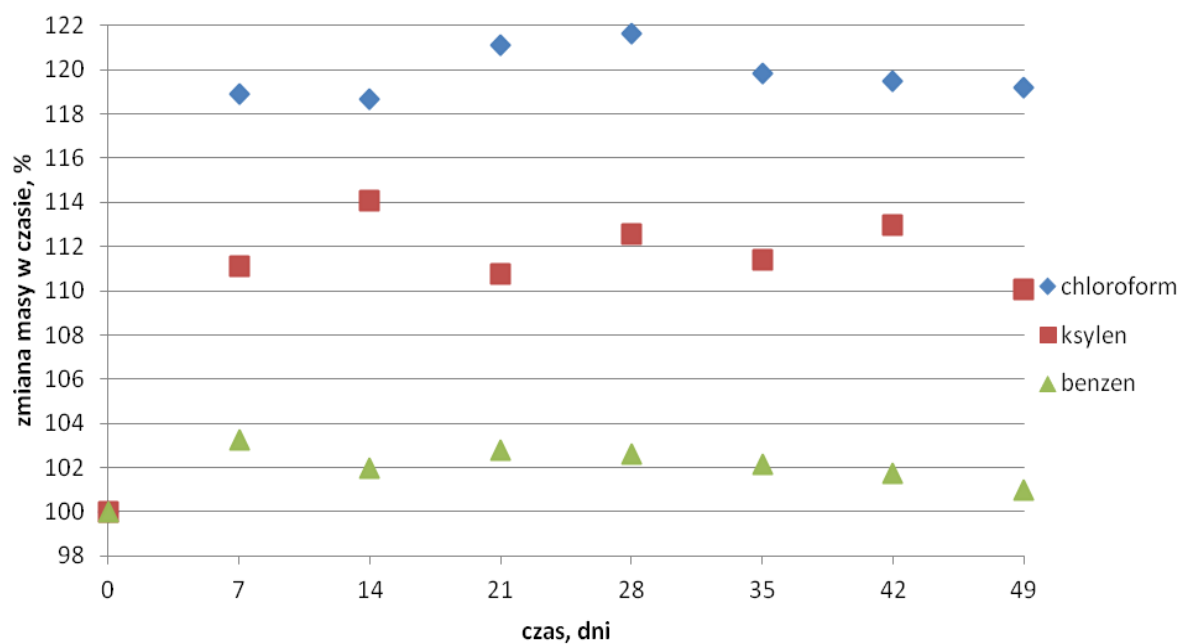
Chloroform jest również substancją szkodliwą i drażniącą. Otrzymywany jest przez działanie chloranu(II) wapnia na alkohol etylowy lub aceton. Wykorzystuje się go w przemyśle jako rozpuszczalnik [11]. Do badań wybrano grupę tworzyw poliolefinowych ponieważ występują najliczniej w przemyśle tworzyś sztucznych wykorzystywanych w codziennym użytku.

5. Wyniki badań

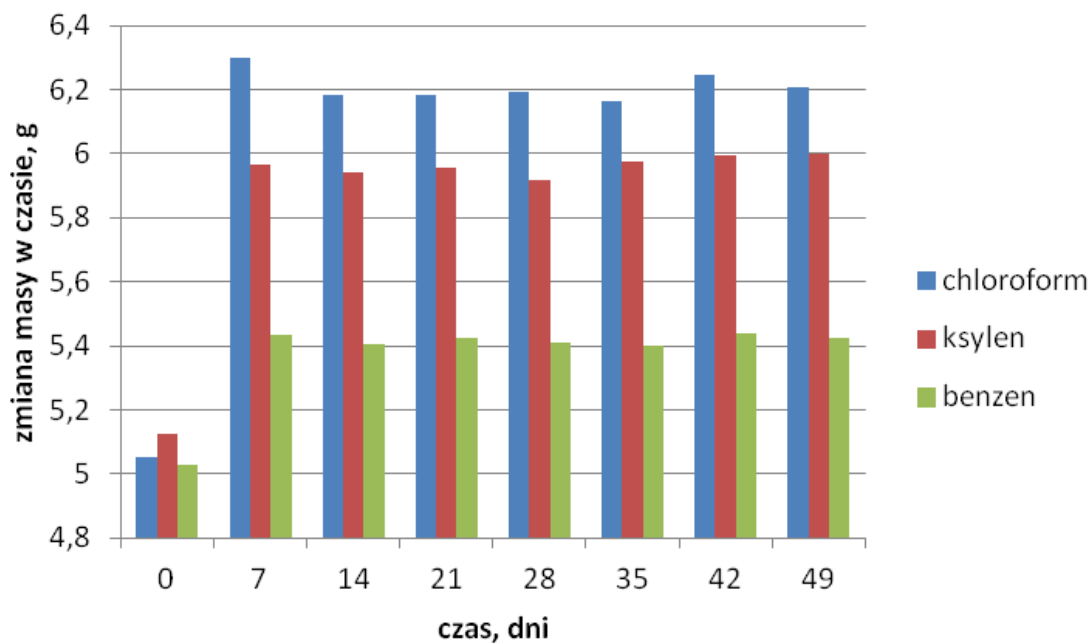
Przyjęta w eksperymencie metodyka prowadzenia badań umożliwiła określenie wpływu organicznych substancji chemicznych na zmianę masy oraz strukturę powierzchniową odpadów poliolefinowych. Wyniki badań przedstawiono w formie granicznej na rysunkach 5.1. – 5.4.



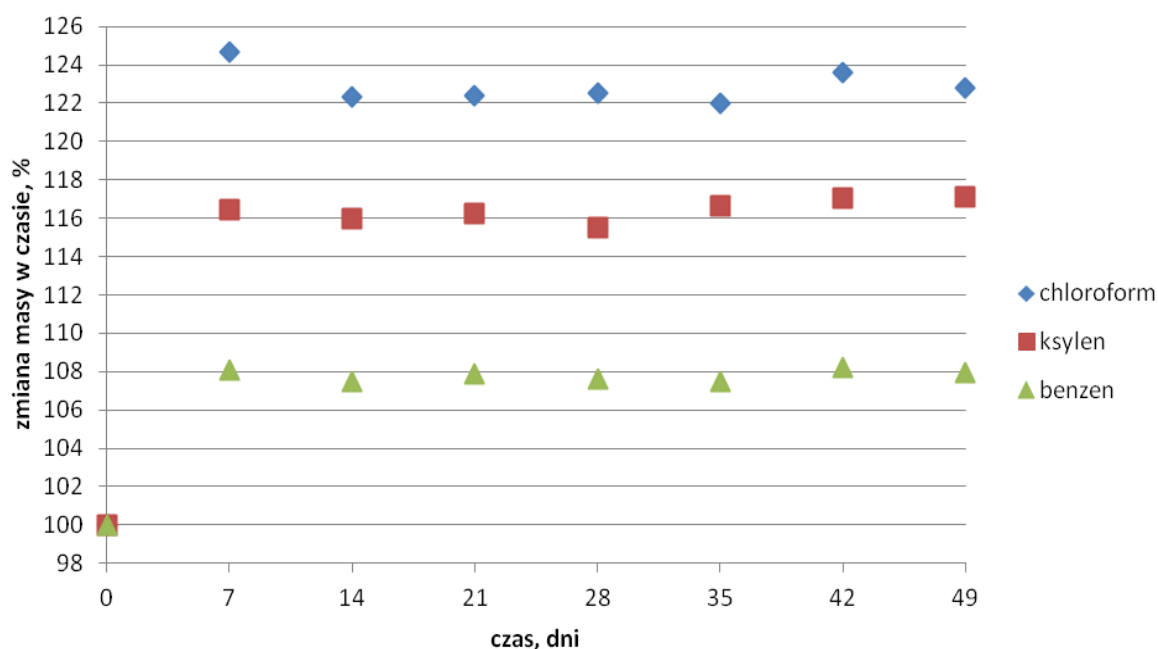
Rys. 5.1. Zmiana masy badanych odpadów z grupy poliolefin bez dostępu promieniowania UV



Rys. 5.2. Procentowa zmiana masy badanych odpadów z grupy poliolefin bez dostępu promieniowania UV



Rys. 5.3. Zmiana masy badanych odpadów z grupy poliolefin z dostępem promieniowania UV



Rys. 5.4. Procentowa zmiana masy badanych odpadów z grupy poliolefin z dostępem promieniowania UV

Najwyższy przyrost masy dla odpadów z grupy poliolefinowej zanurzonej w benzenie wystąpił w 1 tygodniu doświadczenia. Wyniósł on w warunkach braku promieniowania UV 3%. 14 dnia odnotowano 1% spadek od wartości maksymalnej, który utrzymywał się 7 dni. W 21 dniu zaobserwowano wzrost masy o 1%, który utrzymywał się do 28 dnia trwania doświadczenia. Od 35 dnia odnotowano systematyczny spadek masy. Stan ten utrzymywał się do 49 dnia eksperymentu. Różnica między przyrostem maksymalnym, a minimalnym wynosi 3%.

Największy przyrost masy odpadów z grupy poliolefin zanurzonych w benzenie z dostępem promieniowania UV wyniósł 8% i utrzymywał się od 7 do 28 dnia trwania doświadczenia. 35 dnia odnotowano 1% spadek przyrostu masy. W ostatnim tygodniu trwania doświadczenia masa próbki odpadów wzrosła do wartości maksymalnej, osiągniętej 7 dnia eksperymentu.

Najgwałtowniejszy przyrost masy odpadów z grupy poliolefin zanurzonych w ksylenie wystąpił w 1 tygodniu doświadczenia. Wyniósł on w warunkach braku promieniowania UV 11%. 14 dnia odnotowano 3% przyrost masy odpadów; był to maksymalny przyrost masy jaki osiągnęła próbka odpadów zanurzona w ksylenie. Masa ta utrzymywała się 7 dni. W 21 dniu zaobserwowano spadek masy o 3%. Odpady charakteryzowały się skokową zmianą masy. 49 dnia trwania eksperymentu odnotowano 4% spadek masy od wartości maksymalnej, który był osiągnięty w 14 dniu.

W warunkach z dostępem promieniowania słonecznego maksymalny przyrost masy dla odpadów poliolefinowych zanurzonych w ksylenie wyniósł 16%. Stan ten utrzymywał się do 28 dnia trwania eksperymentu. W ostatnim tygodniu masa wzrosła i tendencja rosnąca utrzymywała się do końca trwania badań. W 49 dniu masa osiągnęła przyrost rzędu 17%.

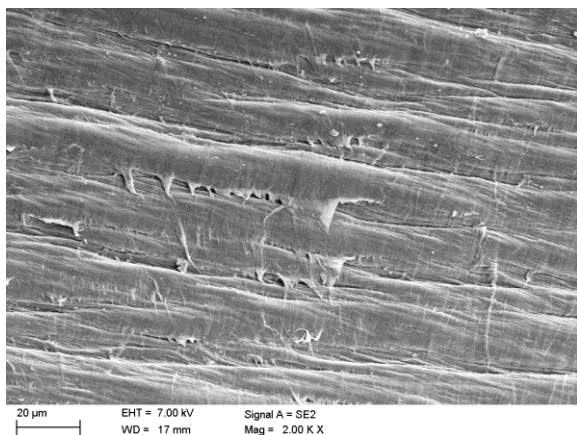
Najgwałtowniejszy przyrost masy dla odpadów z grupy poliolefin zanurzonych w chloroformie wystąpił w 1 tygodniu doświadczenia. Nastąpił on w warunkach braku promieniowania UV i wyniósł 19%. Utrzymywał się do 14 dnia. 21 dnia odnotowano kolejny wzrost o 2%, który utrzymywał się do 28 dnia trwania doświadczenia. Była to wartość maksymalnego przyrostu. Od 35 dnia odnotowano spadek do 20% przyrostu masy. Stan ten utrzymywał się do 42 dnia. W kolejnych dniach odnotowano spadek o 1% od wartości z poprzedniego tygodnia.

W przypadku odpadów zanurzonych w chloroformie z dostępem promieniowania UV pierwszym tygodniu odnotowano wzrost masy do 25% co stanowiło wartość maksymalną. Dnia 14 do 21 masa odpadów spadła o ok. 2%. W następnych tygodniach obserwowano niewielkie wahania masy od wartości osiągniętej w 7 dniu trwania eksperymentu. Doświadczenie zakończono 49 dnia w którym spadek masy od wartości maksymalnej wyniósł 2%.

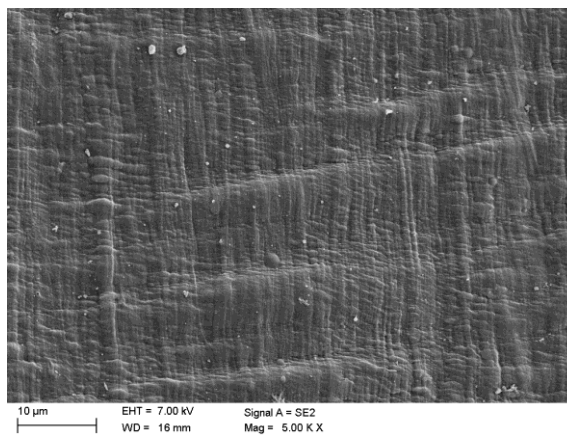
Długotrwałe działanie substancji chemicznych na odpady poliolefinowe może wywierać wpływ na zmiany strukturalne badanego materiału. Aby stwierdzić istnienie takich zmian przeprowadzono badania z zastosowaniem SEM (elektronowa mikroskopia skaningowa).

Wyniki badań skaningowej struktury warstwy wierzchniej próbek granulatu poliolefinowego po zanurzeniu w substancjach chemicznych przedstawiono na rysunkach 5.5. – 5.7.

a)



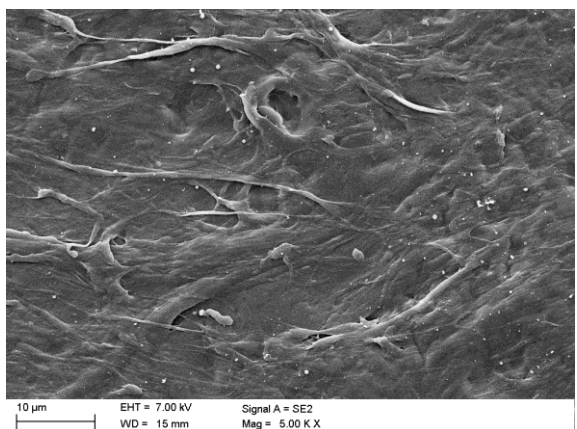
b)



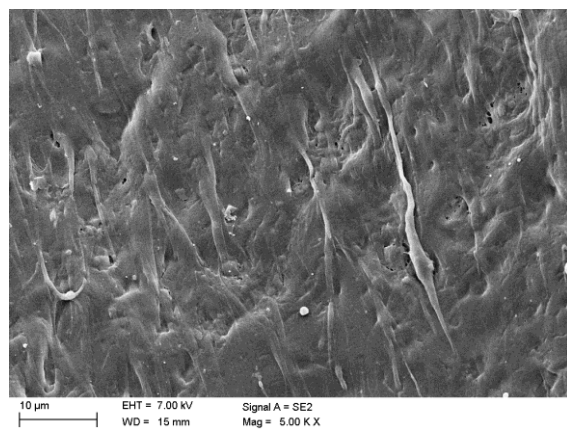
Rys.5.5. Mikrofotografie obrazujące powierzchnię badanego odpadu z grupy poliolefin zanurzonego w benzenie: a) przechowywanego z dostępem promieniowania UV, b) przechowywanego bez dostępu promieniowania UV.

Analizując zdjęcia skaningowe odpadu z grupy poliolefin zanurzonego w benzenie, można zauważyć naruszoną strukturę powierzchni (Rys.5.5.).

a)



b)

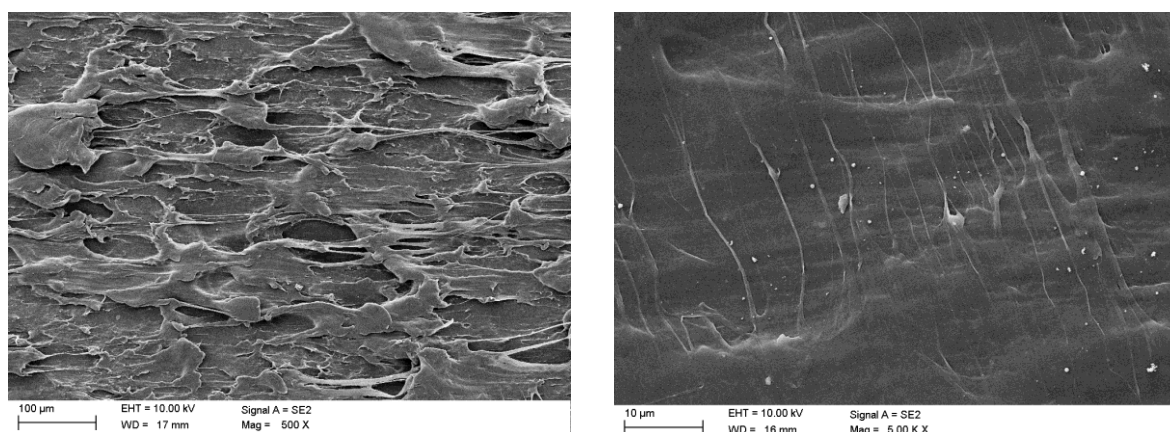


Rys. 5.6. Mikrofotografie obrazujące powierzchnię badanego odpadu z grupy poliolefin zanurzonego w ksylenie: a) przechowywanego z dostępem promieniowania UV, b) przechowywanego bez dostępu promieniowania UV.

Podczas analizy wizualnej nie zauważono szczególnych zmian, jakie mogły nastąpić pod wpływem działania ksyleny. Nie zauważono powstałych zniszczeń na zewnątrz, ani zmian w wielkości próbek. Analiza mikroskopii skaningowej uwidacznia naruszenie struktury badanego odpadu. Na powierzchni zaobserwowano liczne uszkodzenia wielkości 10 µm (Rys.5.6.). W powiększeniu widoczne są pofałdowania powierzchni badanej próby.

a)

b)



Rys. 5.7. Mikrofotografie obrazujące powierzchnię badanego odpadu z grupy poliolefin zanurzonego w chloroformie: a) przechowywanego z dostępem promieniowania UV, b) przechowywanego bez dostępu promieniowania UV.

Analiza wizualna nie ujawniła żadnych szczególnych zmian, jakie mogły nastąpić pod wpływem długotrwałego działania chloroformu.

6. Wnioski

W pierwszym tygodniu trwania eksperymentu zaobserwowano w każdej z badanych prób przyrost masy. Może to być spowodowane wnikiem do struktury polimeru odpadowej substancji chemicznych. Taką reakcję można nazwać pęcznieniem, które może powodować pęknięcie wiązania polimerowego i w konsekwencji zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego. W kolejnych dniach badania zaobserwowano wahania mas badanych odpadów. Wolny ich rozkład może świadczyć o dużej masie cząsteczkowej badanych poliolefin.

Największy przyrost masy odnotowano w przypadku odpadów zanurzonych w chloroformie, zarówno w warunkach z dostępem promieniowania UV jak i jego braku.

Średni przyrost mas próbek magazynowanych w warunkach bez dostępu promieniowania UV wynosi dla: chloroformu 0,98 g; ksylenu 0,55 g; benzenu 0,09 g, a dla odpadów magazynowanych w warunkach z dostępem promieniowania UV wyniósł: chloroform 1,15 g; ksylen 0,87 g; benzen 0,4 g. Przez okres 49 dni promieniowanie UV intensyfikowało proces pęcznienia.

Odpad zanurzony w ksylenie bez dostępu promieniowania UV charakteryzuje się największą niestabilnością. Zmiany masy w czasie trwania eksperymentu mają charakter sinusoidalny.

Literatura

1. Czerczak S., Lebrecht G., Szymczak W., Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2003, „Benzen”, s. 5-9
2. Czop M., Biegańska J. Impact of selected chemical substances on the degradation of the polyolefin materials. CHEMIK, 66,4, 2012, s. 307-314
3. Czop M., Kozielska B., Właściwości fizykochemiczne mieszanki odpadów z grupy poliolefin, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, VOL. 12 nr 1(2010), s. 47-56.
4. EN ISO 175:1999, Tworzywa sztuczne- Metody oznaczania skutków zanurzenia w ciekłych chemikaliach.
5. Fakty o tworzywach sztucznych 2010. Analiza produkcji, zapotrzebowania i odzyskiwania tworzyw sztucznych w europie w roku 2009. , www.plasticseurope.org
6. Główny Urząd Statystyczny „Produkcja wyrobów przemysłowych” 2010 r.
7. Halim Hamid S. Handbook of Polymer Degradation (Environmental Science & Pollution). CRC Press; 2 Edition, 2000.

8. Karta charakterystyk substancji: chloroform i ksylen, www.poch.com.pl, www.mee-go.eu.pl stan na 26.10.2011 r.
 9. Królikowski B., Polaczek J., Rościszewski P., Zieliński J.-przełożyli z j. niemieckiego. „Tworzywa sztuczne-poradnik”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000 r.
 10. Pikoń K., Polietylen w systemie gospodarki odpadami komunalnymi, Archives of Waste Management and Environmental Protection, ISSN 1733-4381, Vol. 9(2008), p-29-46
 11. <http://pl.wikipedia.org/wiki/benzen>, stan na dzień 15.11.2011.
 12. <http://pl.wikipedia.org/wiki/ksylen>, stan na dzień 15.11.2011.
 13. <http://pl.wikipedia.org/wiki/chloroform> stan na dzień 15.11.2011.
 14. <http://www.invertebrata.yoyo.pl/biodegradacja%20tworzyw%20sztucznych.htm>, stan na 28.10. 2011.
 15. Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 roku w sprawie Katalogu odpadów,
 16. Raport roczny Orlen Polska 2012
-