

# Badania biorozkładu w środowisku wodnym polimerowych spoiw odlewniczych

**B. Grabowska**

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa, Reymonta 23, 30-059 Kraków  
Kontakt korespondencyjny: e-mail: [beata.grabowska@agh.edu.pl](mailto:beata.grabowska@agh.edu.pl)

Otrzymano 20.11.2014; zaakceptowano do druku 12.12.2014

## Streszczenie

W pracy przedstawiono badania nad przebiegiem procesu biorozkładu w środowisku wodnym nowych spoiw polimerowych z grupy BioCo na przykładzie wodnej kompozycji poli(akrylan sodu)/dekstryna (PAANA/D). Oznaczenie całkowitej tlenowej biodegradacji wykonano w warunkach laboratoryjnych zgodnie ze statycznym systemem testowym (metoda Zahn-Wellens'a), w którym poddana biodegradacji mieszanina zawierała pożywkę nieorganiczną, osad czynny oraz kompozycję PAANA/D w postaci usieciowanej, jako jedyne źródło węgla i energii. Postęp biorozkładu próbki kompozycji w środowisku wodnym oceniano na podstawie pomiarów chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) i wyznaczenia stopnia biodegradacji  $R_t$  w przygotowanych mieszaninach w trakcie trwania testu. Przeprowadzone badania biodegradacji w środowisku wodnym wykazały, że usieciowana w polu mikrofal wodna kompozycja poli(akrylan sodu)/dekstryna jest materiałem w pełni biodegradowalnym w środowisku wodnym.

**Słowa kluczowe:** masy formierskie, spoiwa polimerowe, kompozycja polimerowa, biodegradacja, test Zahn-Wellens'a

## 1. Wprowadzenie

Jednym z głównych kierunków rozwoju nauki i techniki w zakresie inżynierii materiałowej jest otrzymanie biodegradowalnych materiałów „przyjaznych” dla środowiska, które po zużyciu ulegałyby stosunkowo szybkiemu rozkładowi. Fakt ten wynika z coraz ostrzejszych wymagań środowiskowych w aspekcie negatywnego wpływu na środowisko powstałych w procesie przetwórczym odpadów [1-3].

Materiały polimerowe zarówno podczas procesu przetwórstwa, użytkowania jak i w czasie składowania poddawane są działaniu wielu czynników fizycznych (m.in. naprężenia mechaniczne, temperatura, promieniowanie słoneczne, ultradźwięki), czynników chemicznych (powietrze, woda) oraz biologicznych (bakterie, grzyby, enzymy). W wyniku oddziaływania wymienionych czynników następują zmiany w budowie polimerów, w tym ich

degradacja, czy też sieciowanie poprzez rekombinację uwolnionych rodników. Dochodzić może wówczas do zmiany liczby i położenia wiązań, a ostatecznie do utworzenia nowych struktur [4-6].

W ogólnym ujęciu biorozkład (biodegradacja) materiału zachodzi wskutek działania mikroorganizmów takich jak bakterie, grzyby, czy glony w warunkach sprzyjających ich rozwojowi, w obecności tlenu, wilgoci, odżywek mineralnych, w odpowiedniej temperaturze i przy odpowiednim pH. Biodegradacja materiału jest procesem złożonym i polega na jego rozpadzie w środowisku, po określonym czasie od zakończenia użytkowania. Głównym czynnikiem decydującym o możliwości zajścia biorozkładu jest budowa chemiczna materiału. Związki biodegradowalne zawierają w swojej strukturze polarne grupy funkcyjne m.in. hydroksylowe, karboksylowe, estrowe, eterowe bądź amidowe. Końcowym efektem procesu biorozkładu jest powstanie odpadowej materii

organicznej (biomasy) z wydzieleniem wody i gazów, takich jak: dwutlenek węgla, metan oraz amoniak [4, 5].

W przemyśle odlewniczym problem środowiskowy z odpadami odlewniczymi pojawia się głównie podczas składowania zużytych mas formierskich. W zużytej masie formierskiej znajduje się pewna część spoiwa, która nie uległa termodestrukcji podczas procesu zalewania ciekłym metalem. Fakt ten staje się istotny w kontekście oddziaływania składowanej zużytej masy na środowisko. Wiedza na temat degradacji biologicznej spoiw odlewniczych jest wciąż niepełna, dlatego też celem przedstawionych badań było rozszerzenie wiedzy w tym zakresie.

W niniejszej publikacji głównie skoncentrowano uwagę na omówieniu przebiegu procesu biodegradacji wybranego spoiwa z grupy polimerowych spoiw BioCo w postaci wodnych kompozycji polimer akrylowy/modyfikowany polisacharyd. Procesowi biodegradacji poddano spoiwo stanowiące wodną mieszaninę poli(akrylanu sodu) i dekstryny [7-9].

## 2. Metodyka badań

### 2.1. Badania biodegradacji w środowisku wodnym

Badania biodegradacji w środowisku wodnym przeprowadzono na podstawie testu statycznego wg. metody Zahn-Wellens'a [10]. W metodzie tej ocenia się podatność nietłucznych, rozpuszczalnych w wodzie substancji organicznych na końcową biodegradację zachodzącą poprzez działanie mikroorganizmów mających duże stężenie w trakcie badania statycznego (w zakresie 50 - 400 mg/dm<sup>3</sup>). Metoda Zahn-Wellens'a stosowana jest w przypadku, gdy poddane testowi substancje organiczne rozpuszczają się w wodzie w warunkach doświadczalnych, nie hamują rozwoju bakterii, wykazują prężność pary w warunkach doświadczalnych oraz adsorbują się w układzie badawczym tylko w ograniczonym zakresie.

Proces biodegradacji przeprowadzono w naczyniach o pojemności 1 dm<sup>3</sup> wyposażonych w urządzenie do mieszania i napowietrzania (rys. 1), w których umieszczono mieszaniny zawierające: osad czynny (mikroorganizmy), składniki odżywcze (roztwór podstawowy dla bakterii) oraz jako jedyne źródło węgla poddane biodegradacji próbki w roztworze wodnym. Stężenie poddanych biodegradacji próbek mieściło się w zakresie 50 - 400 mg/dm<sup>3</sup>. Ponadto przygotowano próby odniesienia (próby ślepe), które zawierały jedynie osad czynny i składniki odżywcze. Proces inkubacji prowadzono przez okres 28 dni zgodnie z zaleceniami testu w ciemności utrzymując temperaturę otoczenia w zakresie 20–25 °C, przy stopniu napowietrzania mieszaniny badanej ok. 8 mg/l [8, 10, 11].

### 2.2. Badane materiały

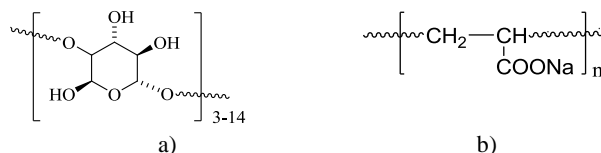
Procesowi biodegradacji poddano próbki materiałów:

- glikolu etylowego jako wzorca (literaturowa wartość stopnia biodegradacji > 90%), POCH (GE),



Rys. 1. Stanowisko pomiarowe do badania procesu biodegradacji w środowisku wodnym

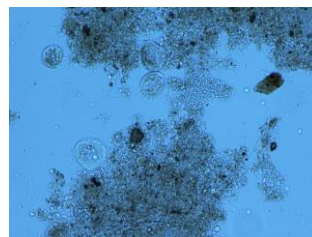
- polimeru syntetycznego: poli(akrylan sodu), masa molowa 4 000 g/mol, stężenie 45 %, pH 8.5, lepkość 500 mPa·s, BASF (PAANa, rys. 2b),
- spoiwa w postaci wodnej kompozycji poli(akrylanu sodu) (PAANa, BASF) i dekstryny (D, FLUKA), zmieszanych w stosunku wagowym 9:8, stanowiącej 60% roztwór wodny (kompozycja polimerowa PAANa/D). Do badań biodegradacji skierowano spoiwo usieciowane fizycznie mikrofalami [8, 9].



Rys. 2. Ogólna struktura: a) dekstryna, b) poli(akrylan sodu)

W badaniach wykorzystano mikroorganizmy (osad czynny) pochodzące z Centralnego Laboratorium Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji (MPWiK S.A.) w Krakowie.

Na rysunku 3 przedstawiono obraz mikroskopowy zespołu mikroorganizmów znajdujących się w osadzie czynnym pobranym w celu przeprowadzenia testu Zahn-Wellens'a. Zdjęcie wykonano w dniu pobrania osadu.



Rys. 3. Obraz mikroskopowy osadu czynnego z mikroorganizmami

### 2.3. Pomiary ChZT

Proces biodegradacji monitorowano w określonych przedziałach czasowych przez okres 28 dni poprzez prowadzenie spektrofotometrycznych oznaczeń chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) zgodnie z zaleceniami normy dotyczącej oznaczeń chemicznego zapotrzebowania na tlen [12]. Na podstawie wyników badań ChZT według metody Zahn-Wellens'a oceniano w trakcie prowadzonego procesu biodegradacji w środowisku wodnym zmiany stopnia biodegradacji (R<sub>t</sub>) próbek. Stosunek ChZT, ulegający zmniejszeniu po każdym okresie, do wartości oznaczonej

po 3 h od momentu rozpoczęcia doświadczenia służył do określenia stopnia biorozkładu  $R_t$  po danym czasie [10]. Dodatkowo prowadzono pomiary CHZT dla prób ślepych.

### 3. Wyniki pomiarów ChZT

Proces biorozkładu obserwowano codziennie kontrolując zmiany pH badanych mieszanin, temperatury i stopnia napowietrzenia próbek. Przez cały okres trwania testu utrzymywano wymagane warunki pomiarowe, tj. stałą temperaturę otoczenia w zakresie 20–25 °C, przy stopniu napowietrzenia mieszaniny badanej około 8 mg/l. Zgodnie z wytycznymi testu w określonych przedziałach czasu oznaczano ChZT [12]. Równoległe z pomiarami ChZT w sporządzonych mieszaninach wykonywano oznaczenia ChZT dla prób ślepych. Dla każdej badanej mieszaniny pierwszy pomiar wykonano po 3 h od momentu rozpoczęcia doświadczenia (pomiar 0). Ostatni pomiar ChZT przeprowadzono w 28 dniu trwania cyklu (pomiar 10) [8, 10, 11]. Otrzymane wyniki ChZT dla sporządzonych mieszanin zawierających próbki GE, D, PAANa i PAANa/D zebrano w tabeli 1.

Tabela 1 Zestawienie wyników badań ChZT

Próbka Pomiar	GE	D	PAANa	PAANa/D
	ChZT [mg/10 <sub>2</sub> ]			
0	1251	670	630	865
1	1160	621	615	820
2	1110	564	581	790
3	997	405	533	744
4	985	311	502	723
5	743	240	473	690
6	588	217	428	667
7	236	173	397	620
8	212	170	375	603
9	215	162	325	498
10	214	154	318	478

### 4. Wyznaczenie stopnia biodegradacji

Na podstawie otrzymanych wyników ChZT wyznaczono wartości procentowego rozkładu (stopień biorozkładu,  $R_t$ ) zgodnie ze wzorem (1) [10]:

$$R_t = \left[ 1 - \frac{(C_T - C_B)}{(C_A - C_{BA})} \right] \times 100 \% \quad (1)$$

gdzie:

- $R_t$  – stopień biodegradacji w czasie (%),
- $C_A$  – wartości ChZT w mieszaninie badanej oznaczone 3 h po rozpoczęciu badania (mg/dm<sup>3</sup>),
- $C_T$  – wartości ChZT w mieszaninie w czasie pobierania próbek (mg/dm<sup>3</sup>),
- $C_B$  – wartości ChZT w ślepej próbce w czasie pobierania próbek (mg/dm<sup>3</sup>),

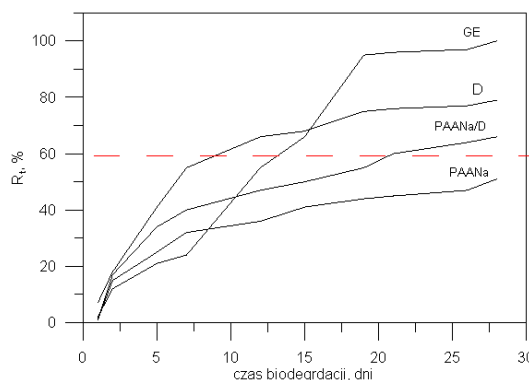
$C_{BA}$  – wartości ChZT w ślepej próbce, oznaczone 3 h po rozpoczęciu doświadczenia (mg/dm<sup>3</sup>).

Wartość procentową rozkładu ( $R_t$ ) oznaczono jako wartość procentową zaniku ChZT badanej substancji względem próby ślepej. Obliczone wartości stopnia biodegradacji zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2 Zestawienie wartości  $R_t$

Próbka Pomiar	GE	D	PAANa	PAANa/D
	$R_t$ [%]			
1	2	7	1	1
2	12	18	15	17
3	21	41	25	34
4	24	55	32	40
5	55	66	36	47
6	66	68	41	50
7	95	75	44	55
8	96	76	45	60
9	97	77	47	65
10	100	79	51	67

Wyznaczone wartości  $R_t$  zebrano i przedstawiono na wykresie w funkcji czasu biodegradacji, otrzymując krzywe biodegradacji (rys. 4).



Rys. 4. Krzywe biodegradacji

Polimer jest uznawany za biodegradowalny, gdy jego stopień biodegradacji po 28 dniach cyklu pomiarowego osiąga co najmniej 60 % [10]. Warunek ten spełnił całkowicie wzorec glikol etylenowy ( $R_t=100$  %) oraz dekstryna pochodzenia naturalnego ( $R_t=79$  %). Próbką kompozycji polimerowej PAANa/D również przekroczyła wymagany dla materiałów biodegradowalnych poziom 60 % (rys. 4). Natomiast według przeprowadzonego testu Zahn-Wellens'a polimeru PAANa nie można zaliczyć do materiałów biodegradowalnych w środowisku wodnym. Dane literaturowe również wskazują na słabą podatność polimerów akrylowych na działanie mikroorganizmów [4, 5]. Biorozkład próbki kompozycji PAANa/D utrudniał więc zawarty w niej syntetyczny polimer, tj. poli(akrylan sodu). Zgodnie z danymi literaturowymi, wpływ polimeru o silnie zasadowym odczynie spowodował wstrzymanie metabolizmu mikroorganizmów, co przejawiało się znacznym wzrostem mętności badanej

mieszaniny z udziałem PAANA/D w trakcie jej inkubacji. Z drugiej strony wprowadzenie do składu spoiwa modyfikowanego biopolimeru (dekstryny) spowodowało, że w ciągu 28 dni została jednak osiągnięta wartość stopnia biodegradacji powyżej 60 %, co oznacza iż badane spoiwo w postaci kompozycji polimerowej PAANA/D można uznać za w pełni biodegradowalne.

## 5. Podsumowanie

Na podstawie zrealizowanych badań wykazano, że test statyczny Zahn-Wellens'a prowadzony w środowisku wodnym może być wykonywany również w przypadku określania stopnia biodegradacji dla wodorozpuszczalnych spoiw odlewniczych. Odpowiednie przygotowanie stanowiska badawczego i utrzymanie właściwych warunków procesu biodegradacji (temperatura, pH, stopień natlenienia, stopień naświetlenia) pozwala na prawidłowy metabolizm mikroorganizmów oraz prawidłowe zachodzenie reakcji biorozkładu. Na przebieg degradacji badanych materiałów mają również wpływ: pochodzenie, budowa oraz ich właściwości fizykochemiczne.

Na podstawie otrzymanych wyników badań chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) określono postęp procesu biodegradacji spoiwa polimerowego w postaci kompozycji polimerowej PAANA/D. Badane spoiwo polimerowe ulegało stopniowemu biorozkładowi. Po 28 dniach trwania testu stopień biodegradacji ( $R_t$ ) osiągnął wartość 67 %, co zgodnie z danymi literaturowymi wskazuje na całkowitą jego biodegradowalność. Dodatkowo fakt ten daje informację o możliwości jego biodegradacji w warunkach przechowywania na składowiskach odpadów. Na podstawie analizy wyników uzyskanych w trakcie realizacji testu Zahn-Wellens'a można więc stwierdzić, że biodegradowalność kompozycji polimerowej poli(akrylan sodu)/dekstryna stawia ten materiał w grupie degradablenych materiałów „przyjaznych” dla środowiska.

## Podziękowania

Badania zrealizowane w ramach Pracy Statutowej nr 11.11.170.318/13.

## Literatura

- [1] Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T. (2005). *Natural fibres, biopolymers and biocomposites*, Taylor & Francis Group, USA
- [2] Belgacem, M.N., Gandini, A. (2008). *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, Elsevier
- [3] Chanda, M., Roy Salil K. (2008). *Industrial Polymers, Specialty Polymers and Their Applications*, CRC Press, Taylor&Francis Group
- [4] Gołębiewski, J., Gibas, E., Malinowski, R. (2008). *Wybrane polimery biodegradowalne – otrzymywanie, właściwości, zastosowanie*, *Polimery*, 53 (11-12), 799-807
- [5] Mucha, M. (2002). *Polimery a ekologia*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź.
- [6] Rabek, J.F. (2008). *Współczesna wiedza o polimerach*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- [7] Grabowska, B., Holtzer, M., Dańko, R., Górny, M., Bobrowski, A., Olejnik, E. (2013). *New BioCo binders containing biopolymers for foundry industry*, *Metallurgy*, 52 (1), 47–50
- [8] Grabowska, B. (2013). *Nowe spoiwa polimerowe w postaci wodnych kompozycji z udziałem poli(kwasu akrylowego) lub jego soli i modyfikowanego biopolimeru*, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków
- [9] Grabowska, B., Sitarz, M., Olejnik, E., Kaczmarska, K. (2015). *FT-IR and FT-Raman studies of cross-linking processes with  $Ca^{2+}$  ions, glutaraldehyde and microwave radiation for polymer composition of poly(acrylic acid)/sodium salt of carboxymethyl starch, Pt. 1*, *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 529–535
- [10] PN-EN ISO 9888 (2005).
- [11] Grabowska, B., Bulwan, M., Zapotoczny, S., Grabowski, G. (2012). *Biodegradation of new polymer foundry binders composition of poly(acrylic acid)/dextrin*, *Polimery*, 58 (7–8), 529–534
- [12] PN ISO 15705 (2005)

# The Biodegradation Process in Water Environment of the Polymer Foundry Binders

## Abstract

The investigations on the biodegradation process in water environment pathway of the new polymer binders BioCo for the example of water soluble composition poly(sodium acrylate)/dextran (PAANA/D) are presented in the hereby paper. The determination of the total oxidation biodegradation in water environment was performed under laboratory conditions in accordance with the static water test system (Zahn-Wellens method), in which the mixture undergoing biodegradation contained inorganic nutrient, activated sludge and the polymer composition, as the only carbon and energy source. The biodegradation progress of the crosslinked composition PAANA/D sample in water environment was estimated on the basis of the chemical oxygen demand (COD) measurements and the determination the biodegradation degree,  $R_t$ , during the test. These investigations indicated that the composition poly(sodium acrylate)/dextran constitutes the fully biodegradable material in water environment.