

Kompostowanie przemysłowe materiałów otrzymanych na bazie polimerów z surowców odnawialnych

Gwałtowny wzrost produkcji polimerów i tworzyw sztucznych w drugiej połowie XX wieku spowodował, że nazwano go „wiekiem polimerów”. Nowe syntetyczne materiały polimerowe o nieznanym dotąd właściwościach przyczyniły się do rozwoju gospodarczego w różnych dziedzinach przemysłu jak też do udogodnień w życiu codziennym. Powszechne stosowanie polimerów syntetycznych charakteryzujących się dużą odpornością na działanie czynników biologicznych z czasem zaczęło stwarzać problemy natury ekologicznej. Odpady polimerowe takie jak zużyte opakowania czy części maszyn lub różnego rodzaju urządzeń deponowane na wysypiskach zaczęły zajmować coraz to nowe obszary i zagrażać otaczającemu je środowisku. Wzrastało również zanieczyszczenie mórz i oceanów tymi odpadami, które w takich warunkach ulegają całkowitemu rozkładowi dopiero po kilku a nawet kilkudziesięciu latach, a w razie polistyrenu nawet 1000 lat [1]. W związku z tymi problemami w ostatnich latach zwraca się w coraz większym stopniu uwagę na opracowanie procesów wspomagających ochronę środowiska oraz zmniejszających koszty składowania uciążliwych odpadów [2]. Obserwuje się obok analizy zagrożeń ekologicznych rozwój nowych tzw. „czystych” czyli bezodpadowych technologii, minimalizujących emisję zanieczyszczeń do środowiska dzięki nowoczesnym procesom proekologicznym [3]. Jednym z racjonalnych rozwiązań, zgodnych z wymaganiami ochrony środowiska jest odzysk opakowań użytkowych tzw. recykling.

Ustalenia Unii Europejskiej zawarte w Dyrektywie 94/62/EC przewidują, że do 2008 roku kraj nasz ma osiągnąć 25% poziom recyklingu opakowań z tworzyw sztucznych. Jednak zużyte opakowania w postaci butelek, pojemników, skrzynek, beczek, kształtek oraz folii i innych wyrobów z tradycyjnych tworzyw sztucznych (PE, PP, PET, PS), nie ulegające całkowitej biodegradacji, mogą być jedynie przedmiotem recyklingu materiałowego (mechanicznego) wykorzystującego termoplastyczne właściwości tworzyw i prowadzącego do wytworzenia wyrobu o tych samych lub podobnych właściwościach [4]. Recykling materiałowy ze względu na różnorodność odpadów polimerowych jest utrudniony, a ponadto jego koszty są średnio sześciokrotnie wyższe od kosztów recyklingu organicznego, czyli kompostowania odpadów. **Recykling organiczny** jest procesem technologicznym, polegającym na przetworzeniu biodegradowalnych odpadów opakowaniowych, przeprowadzanym przy zachowaniu kon-

trolowanych warunków i wykorzystaniu mikroorganizmów (grzybów), prowadzącym do uzyskania produktu organicznego w postaci kompostu (obróbka tlenowa) lub metanu przy obróbce beztlenowej. Należy przy tym pamiętać, że składowanie odpadów na wysypisku nie jest traktowane jako forma recyklingu organicznego. Tak więc atrakcyjną alternatywą dla opakowań z klasycznych tworzyw sztucznych mogą być biodegradowalne materiały polimerowe otrzymywane z surowców odnawialnych [5]. Wykorzystanie polimerów pochodzących z surowców odnawialnych przeciwdziała powstawaniu odpadów polimerowych i powoduje oszczędności w gospodarowaniu zasobami naturalnymi takimi jak surowce petrochemiczne, których zasoby w skali globalnej są ograniczone, a także pozwala zmniejszyć obciążenie środowiska naturalnego odpadami [6, 7]. Największy problem recyklingu stanowi zbiórka i selekcja odpadów. W Polsce są podejmowane próby selektywnej zbiórki tworzyw jednakże żadna z nich nie powoduje znaczącej redukcji odpadów deponowanych na wysypiskach.

Pod pojęciem „polimery biodegradowalne” rozumiemy polimery, które w określonym czasie ulegają rozkładowi pod wpływem mikroorganizmów (bakterii, drożdży, grzybów) i/lub wyizolowanych enzymów. W praktyce rozkład polimeru w warunkach naturalnych przebiega w sposób złożony, co uniemożliwia wskazanie tylko jednego mechanizmu, odpowiedzialnego za ten proces. Degradacja prowadzi do zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego wszystkich wielkocząsteczkowych składników materiału polimerowego, co w przypadku materiału jednoskładnikowego jest powiązane z jego rozkładem. Jeżeli mamy do czynienia z materiałem polimerowym wieloskładnikowym to degradacja jednego ze składników materiału może spowodować jedynie zanik jego spistości i rozproszenie pozostałych składników w środowisku, a nie całkowitą degradację. [8, 9] Ogólnie mówiąc degradacja materiału polimerowego to proces powodujący rozerwanie wiązań chemicznych w cząsteczce polimeru w wyniku degradacji hydrolitycznej (proces chemiczny) i/lub enzymatycznej (działania mikroorganizmów). Korzystne warunki dla zachodzenia obu mechanizmów degradacji występują min. w środowisku kompostu (wysoka temperatura, duża wilgotność, obecność mikroorganizmów). Proces kompostowania można realizować na dwa sposoby. Po pierwsze jako jednostopniowe kompostowanie w przyzmacz, w warunkach naturalnych. Drugim jest kompostowanie dwustopniowe, obejmujące etap kompostowania wstępnego w specjalnych urządzeniach (bioreaktorach statycznych lub dynamicznych czy złożach kolumnowych) i etap dojrzewania kompostu w przyzmacz [10].

W Polsce pierwsze kompostownie odpadów na skalę techniczną, stosujące prostą technologię kompostowania odpa-

Dr P. Dacko, dr J. Rydz, dr inż. W. Sikorska, mgr M. Sobota, doc. dr hab. inż. M. Kowalczyk — Centrum Chemii Polimerów, Polska Akademia Nauk, M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-800 Zabrze



Rys. 1. Klatki z przygotowanymi próbkami przed degradacją (po lewej) oraz stanowisko badawcze na wydzielonym fragmencie przymy (po prawej)

dów łącznie z fekaliami, rozpoczęto budować w latach sześćdziesiątych. Kolejnym etapem rozwoju metod kompostowania było uruchomienie kompostowni bez rozdrabniania systemu DANO, w których utylizowano niesegregowane lub częściowo segregowane odpady komunalne. Kompostownie nowej generacji z bioreaktorem firmy MUT–Herhof uruchomiono między innymi w 1997 r. w Żywcu oraz w czerwcu 1999 r. w Zabrze, gdzie kompostownie odpadów organicznych przebiega ze wstępnym kompostowaniem w bioblokach, a następnie dojrzewaniem kompostu w przymach [11]. Na terenie Stacji Segregacji Surowców Wtórnych i Kompostowni Odpadów Organicznych w Zabrzu prowadzi się również jednostopniowe kompostowanie przemysłowe w przymach (rys. 1) [12].

Przymy wykorzystano do badań biodegradacji otrzymanych w Centrum Chemii Polimerów PAN taśm z kompozycji polimerowych oraz opakowań wielowarstwowych powlekanych tymi kompozycjami. W skład badanych kompozycji wchodził opracowany i zsyntezowany w CChP PAN syntetyczny analog naturalnego biopoliestru ataktyczny poli[(R,S)–3–hydroksymaślan] (a–PHB), otrzymywany z surowców odnawialnych polilaktyd (PLA) oraz produkt handlowy kopoliester alifatyczno–aromatyczny: kwas tereftalowy/kwas adypinowy/1,4–butanodiol (BTA). Celem prowadzonych badań było poznanie zależności pomiędzy składem badanych materiałów polimerowych, a ich podatnością na kompostowanie przemysłowe. Stanowisko badawcze stanowił wydzielony fragment przymy zawierającej 40% liści, 30% zrąbków drzewnych oraz 30% trawy. Specjalne pojemniki z próbkami były umieszczane na okres 1–10 tygodni na głębokości jednego metra. Proces kompostowania prowadzono w średniej temperaturze 57°C i przy pH = 4,7–7,1 dla dwuwarstwowych i trójwarstwowych materiałów opakowaniowych, w których powłoki, o grubości 0,5–1,0 g, stanowiły kompozycje polimerowe zawierające a–PHB i PLA oraz dla taśm polimero-

wych zawierających dodatkowo BTA (tab. 1), wykonanych z zastosowaniem specjalnie skonstruowanego jednoślismakowego ekstrudera. W trójwarstwowych materiałach opakowaniowych jako warstwę klejącą papier i powłokę zastosowano poli(alkohol winylowy), PAV celem sprawdzenia wpływu tak zmodyfikowanego podłoża na proces kompostowania.

Tab. 1. Skład badanych materiałów poddanych degradacji w komście przemysłowym

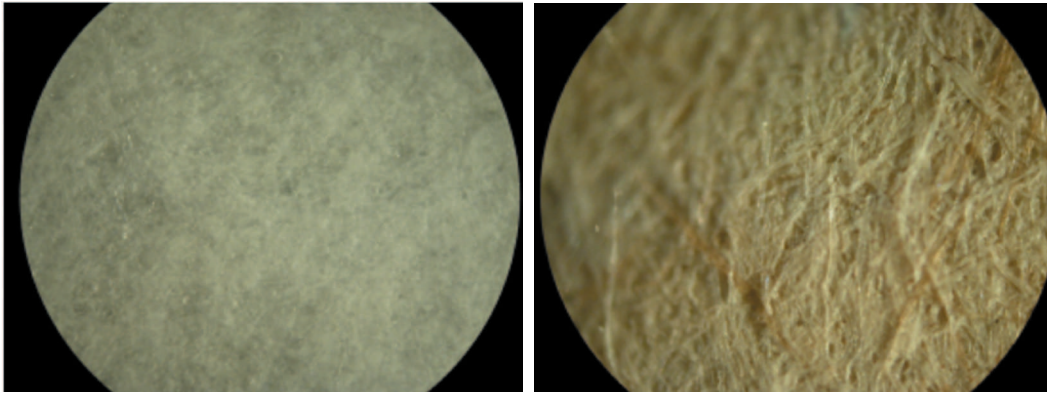
Nazwa	Skład
E90B5A5 (1)	BTA/PLA/a-PHB (90/5/5)
80B15A5 (2)	BTA/PLA/a-PHB (80/15/5)
E10B90 (3)	BTA/PLA (10/90)
E90B10 (4)	BTA/PLA (90/10)
E50B50 (5)	BTA/PLA (50/50)
E60B25A15 (6)	BTA/PLA/a-PHB (60/25/15)
B90/A10 (7)	PLA/a-PHB (90/10)
B90/A10/PAV (8)	PLA/a-PHB (90/10) + PAV

PLA — poli[(DL)-laktyd] zawierający 12% D-PLA
 BTA — kopoliester alifatyczno-aromatyczny: kwas tereftalowy/kwas adypinowy/1,4-butanodiol
 a-PHB otrzymano w obecności zasady tert-butyloamoniowej (Mn = 6000)

Postęp degradacji śledzono na podstawie zmian wagi, zmian makroskopowych powierzchni próbek oraz zmian ich masy cząsteczkowej (wyznaczonych metodą chromatografii żelowej, GPC) jak i zmian składu. Po określonych czasach trwania procesu stwierdzono, że wszystkie badane kompozycje polimerowe zarówno w postaci powłok powlekających papier jak i wytłoczonych taśm w większym lub mniejszym stopniu uległy dezintegracji. Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcia badanych taśm polimerowych po różnych czasach degra-



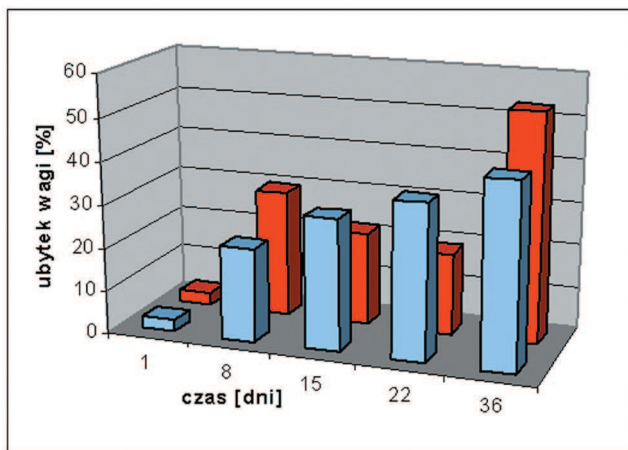
Rys. 2. Zdjęcia taśm polimerowych z próbki (3) przed degradacją (I), po 1 tygodniu (II) i po 3 tygodniach (III) degradacji w przymie kompostu przemysłowego



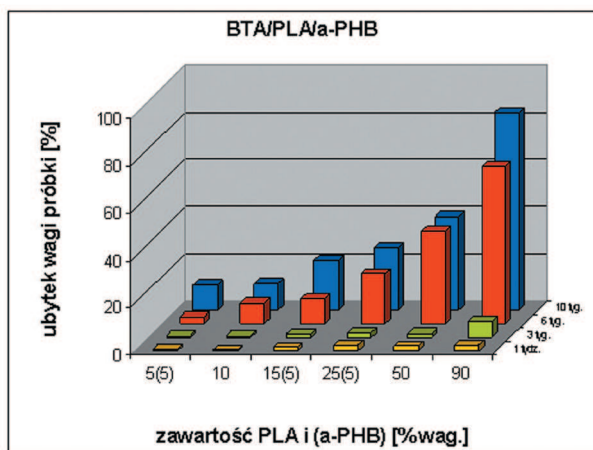
Rys. 3. Zdjęcia makroskopowe próbki (7) przed i po 5 tygodniach degradacji w przyłomie kompostu przemysłowego

dacji. Natomiast rysunek 3 prezentuje zdjęcia makroskopowe próbki gotowego materiału opakowaniowego pokrytego dwuskładnikową kompozycją (7), dla którego po 5 tygodniach degradacji, stwierdzono znaczne ubytki powierzchni powłoki polimerowej aż do podłoża (papieru).

Nie stwierdzono znaczącego wpływu zawartości poli(alkoholu winylowego) na szybkość degradacji materiałów opakowaniowych pokrytych kompozycjami trójwarstwowymi w badanych warunkach kompostowania przemysłowego, (rys. 4).



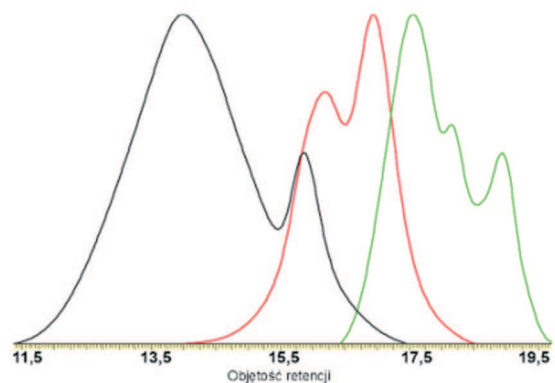
Rys. 4. Ubytek wagi powłoki z kompozycji dwuwarstwowej (próbka 7, niebieskie słupki) w odniesieniu do trójwarstwowej (próbka 8, czerwone słupki)



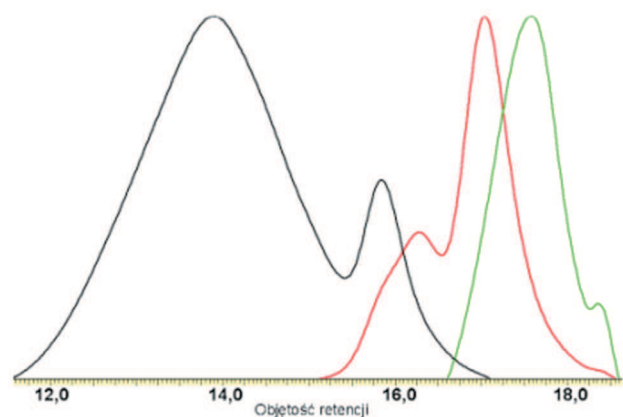
Rys. 5. Wpływ zawartości PLA i a-PHB (wartość w nawiasie) na szybkość degradacji badanych materiałów w postaci wytłoczonych taśm po 1, 3, 6 i 10 tygodniach kompostowania

Natomiast szybkość procesu degradacji badanych taśm polimerowych w istotny sposób zależy od składu tworzących je kompozycji polimerowych, a w szczególności od zawartości w nich PLA, (rys. 5).

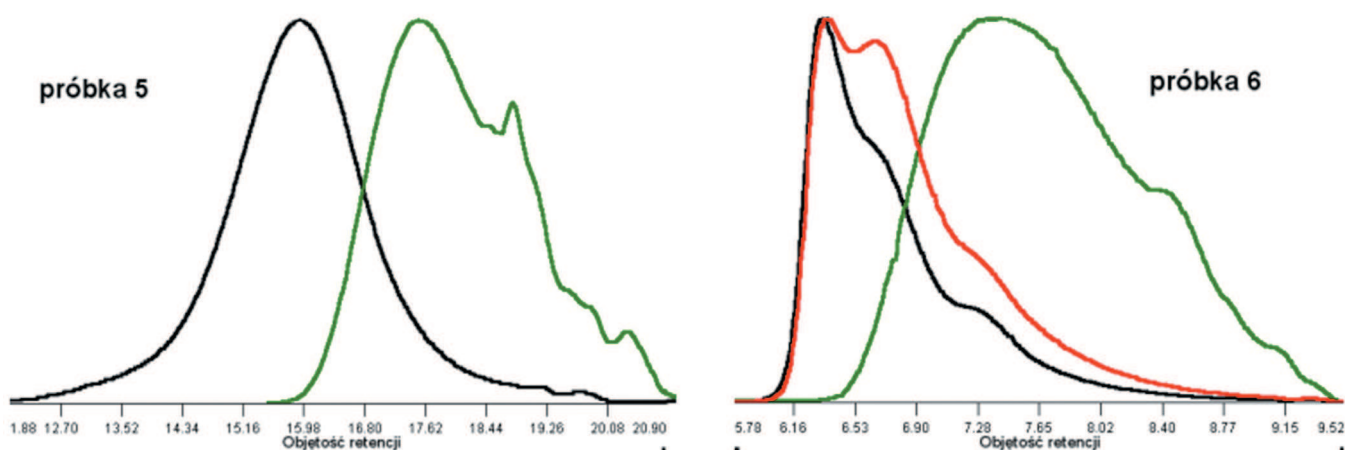
Postęp procesu degradacji badanych próbek określono poprzez zmiany ich masy cząsteczkowej oraz polidispersyjności. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono przesunięcie krzywych GPC po degradacji w kierunku wartości niższych, czyli obniżenie masy cząsteczkowej dla wszystkich badanych kompozycji polimerowych. Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono odpowiednio wyniki uzyskane dla kompozycji dwuskładnikowej (7) i trójskładnikowej (8) stanowiących powłoki materiałów opakowaniowych. Obserwowanemu obni-



Rys. 6. Krzywe GPC próbki (7) przed i po 15 (czerwona linia) oraz 36 (zielona linia) dniach kompostowania w przyłomie



Rys. 7. Krzywe GPC próbki (8) przed i po 15 (czerwona linia) oraz 36 (zielona linia) dniach kompostowania w przyłomie



Rys. 8. Krzywe GPC próbki 5 przed i po 10 tygodniach (zielona linia) i próbki 6 przed i po 3 (czerwona linia) oraz 10 tygodniach (zielona linia) degradacji w pryzmie

zeniu masy cząsteczkowej towarzyszyła jednocześnie zmiana składu obliczona ze zmiany intensywności sygnałów dla grup metylowych (α -PHB przy $\delta = 1,2$ ppm, PLA przy $\delta = 1,6$ ppm) wyznaczona na podstawie analizy widm wykonanych metodą protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego ($^1\text{H NMR}$).

Na rysunku 8 przedstawiono wyniki GPC uzyskane dla próbek wybranych taśm polimerowych. Tu również obniżeniu masy cząsteczkowej towarzyszyła jednoczesna zmiana składu wyznaczona na podstawie analizy widm $^1\text{H NMR}$ ze zmiany intensywności sygnałów dla grupy metinowej PLA przy $\delta = 5,2$ ppm i grup metylenowych BTA przy $\delta = 4,2$ i $4,4$ ppm.

Uogólniając można stwierdzić, że podczas degradacji w warunkach kompostowania przemysłowego zaobserwowano obniżenie masy cząsteczkowej oraz znaczną dezintegrację wszystkich badanych materiałów polimerowych szczególnie tych zawierających PLA, niezależnie od ich postaci (powłoka na papierze lub wytłoczona taśma polimerowa). Świadczy to o zachodzeniu w tych warunkach głównie degradacji hydrolytycznej. Uzyskane rezultaty wskazują ponadto, że degradują wszystkie składniki kompozycji polimerowej, jednak z różną szybkością. Zatem możliwe jest sterowanie procesem degradacji w kierunku jego optymalizacji poprzez zmianę składu kompozycji polimerowych nanoszonych na papier lub wytłaczanych w postaci taśm.

Zakończenie

Opracowanie nowego materiału polimerowego o korzystnych właściwościach przetwórczych i ulegającego degradacji w warunkach kompostowania przemysłowego może, po jego wdrożeniu do produkcji opakowań, przyczynić się do poprawy stanu środowiska naturalnego poprzez ograniczenie zalegania odpadów z tradycyjnych tworzyw sztucznych na wysypiskach śmieci. Jednocześnie uzyskany tą drogą kompost o polepszonej jakości, bez zanieczyszczeń z nieulegających rozkładowi polimerów, może być wykorzystany do różnych celów, np. w rolnictwie i ogrodnictwie jako nawóz czy jako podłoże do niegruntowej uprawy roślin, do rekultywacji terenów zdegradowanych, zagospodarowania nieużytków czy nawożenia terenów zieleni miejskiej.

LITERATURA

- [1] Majewska E.: Obsesja wyrzucania, *Tworzywa Sztuczne i Chemia*, 5, 2002
- [2] Nowak B., Pająk J.: Mechanizmy degradacji tworzyw sztucznych w środowisku. Cz. I. Różnorodność procesów, *Problemy Ekologii*, 7, 2003
- [3] Biodegradable Plastics: North America, Europe, Asia, Market-Technology Report PO119, New York 2001
- [4] Żakowska H.: Recykling odpadów opakowaniowych, COBRO, Warszawa 2005
- [5] Kowalczyk M.: Poland — A national report on “Position of EDP in plastic waste management”, ICS-UNIDO Survey of Trends in Environmentally Degradable Plastics; International Centre for Science and High Technology and the United Nations Industrial Development Organization, 2001, <http://www.ics.trieste.it/>.
- [6] Grodzińska-Jurczak M., Żakowska H., Read A.: Management of packaging waste in Poland — development agenda and accession to the EU, *Waste Manage. Res.*, 22, 2004
- [7] Żygadło M.: Strategia gospodarki odpadami komunalnymi, PZITS, Poznań 2001
- [8] Niekraszewicz A.: Degradowalne kopolimery tereftalenu etylenu, *Polimery*, 38, 1993
- [9] Kaczmarek H.: Polimery a środowisko, *Polimery*, 43, 1997
- [10] Rosik-Dulewska Cz.: Podstawy gospodarki odpadami, PWN, Warszawa, 2000
- [11] Przywarska R.: Kompostowanie odpadów w gminie — wymagania i celowość budowy. Materiały Szkoły Gospodarki Odpadami, Ryto 2000
- [12] Adamus G., Dacko P., Musioł M., Sikorska W., Sobota M., Biczak R., Herman B., Rychter P., Krasowska K., Rutkowska M., Kowalczyk M.: Degradacja wybranych syntetycznych poliesterów w warunkach naturalnych, *Polimery*, 51, 2006

Kalendarium ekologa

STYCZEŃ

- 9 stycznia **Dzień Ligi Ochrony Przyrody**
- 11 stycznia **Dzień Wegetarian**
- 28 stycznia – 2 lutego **Światowy Tydzień Mokradel**

LUTY

- 2 lutego **Światowy Dzień Obszarów Wodno-Błotnych**
- 11 lutego **Dzień Dokarmiania Zwierzyny Leśnej**