

Kompostowanie przemysłowe jako metoda zagospodarowania odpadów z materiałów poliestrowych otrzymywanych z surowców odnawialnych

Wanda Sikorska¹⁾, Marta Musioł¹⁾, Joanna Rydz¹⁾, Marek Kowalczyk¹⁾, Grażyna Adamus^{1), *)}

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.11.11

Streszczenie: Przedstawiono metodologię badań procesu biodegradacji prototypowych wyrobów wytworzonych z polilaktydu i jego kompozycji polimerowych z polihydroksyalkanianami w warunkach kompostowania przemysłowego. Próbkę inkubowano w przyłomie kompostowej, systemie kontenerowym KNEER oraz systemie BIODEGMA na terenie Stacji Segregacji i Kompostowni w Zabrze. Opracowana metodologia pozwala ocenić czy testowane materiały i wytworzone z nich produkty końcowe o odpowiednich właściwościach użytkowych, po spełnieniu swojej funkcji, kwalifikują się do recyklingu organicznego.

Słowa kluczowe: recykling organiczny, polimery (bio)degradowalne, PLA, PHA, poliestry, zagospodarowanie odpadów.

Industrial composting as a waste management method of polyester materials obtained from renewable sources

Abstract: This work presents a methodology for testing the biodegradation process of prototype products made of polylactide and its polymer compositions with polyhydroxyalkanoates under conditions of industrial composting. The samples were incubated in a composting pile, KNEER containers system or BIODEGMA system at the Segregation and Composting Station in Zabrze. The developed methodology allows the assessment of whether the tested materials and final products, with appropriate functional properties, are suitable for organic recycling.

Keywords: organic recycling, (bio)degradable polymers, PLA, PHA, polyesters, waste management.

Zwiększające się zapotrzebowanie na tworzywa polimerowe ulegające biodegradacji stwarza nowe zarówno możliwości, jak i zagrożenia. Niezwykle ważne jest więc projektowanie polimerów biodegradowalnych, bezpiecznych dla zdrowia ludzkiego i środowiska, a jednocześnie w sposób odpowiedzialny i zrównoważony wskazywanie nowych obszarów, w których ich, często unikatowe, właściwości mogłyby być wykorzystane. Wykaz środków służących wdrażaniu Strategii Unii Europejskiej na Rzecz Tworzyw Sztucznych w ramach Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ) obejmuje, m.in. działania w dziedzinie biodegradowalnych tworzyw polimerowych nadających się do kompostowania. W szczególności dotyczą one:

– przygotowania zharmonizowanych przepisów dotyczących definicji i oznakowania tworzyw polimerowych

nadających się do kompostowania tworzyw biodegradowalnych;

– przeprowadzenia oceny cyklu życia w celu określenia warunków, w których stosowanie takich tworzyw jest korzystne, a także kryteriów dotyczących ich wykorzystania;

– rozpoczęcia procesu ograniczania stosowania tworzyw ulegających degradacji utleniającej.

Wyroby z polimerów biodegradowalnych są coraz powszechniej wykorzystywane w rolnictwie i przemyśle jako folie ogrodnicze i różnego rodzaju opakowania. Wiele praktycznych zastosowań bazuje na zdolności tych polimerów do (bio)degradacji w glebie, kompoście lub wodzie. Termin biodegradowalny jest używany w odniesieniu do materiałów, które ulegają degradacji enzymatycznej pod wpływem działania mikroorganizmów (bakterii, grzybów). Biodegradacja może zachodzić w warunkach zarówno tlenowych, jak i beztlenowych. Końcowymi produktami procesu biodegradacji w warunkach tlenowych są ditlenek węgla (CO₂), woda i biomasa. W warunkach beztlenowych głównym produktem biodegradacji jest metan [1, 2]. W grupie materiałów biodegradowalnych

¹⁾ Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-800 Zabrze.

*) Autor do korespondencji;

e-mail: gadamus@cmpw-pan.edu.pl

szczególnym zainteresowaniem cieszą się, produkowane obecnie w skali handlowej, poliestry alifatyczne, takie jak: polilaktyd (PLA) i polihydroksyalkaniany (PHA), a także poliestry alifatyczno-aromatyczne typu Ecoflex® oraz ich mieszaniny polimerowe. (Bio)degradacja poliestrów następuje w wyniku działania specyficznych enzymów lub na drodze hydrolizy wiązań estrowych, a najczęściej oba te mechanizmy występują w odpowiedniej sekwencji [3–5]. Kompostowanie to kontrolowany rozkład substancji organicznych w warunkach tlenowych, zapewniający optymalne środowisko dla rozwoju bakterii lub grzybów. Proces ten wymaga obecności węgla, azotu, tlenu, wody i ciepła [6]. Mikroorganizmy rozkładające odpady organiczne zużywają zawarty w nich węgiel jako źródło energii, a azot wbudowują w strukturę komórki. Celem kompostowania przemysłowego jest utylizacja nadających się do tego typu procesu odpadów komunalnych, prowadząca do wytworzenia produktu przyjaznego dla środowiska oraz bezpiecznego dla zdrowia i życia ludzi, wystarczająco ustabilizowanego do wprowadzenia do gruntu lub magazynowania [7]. Materiał polimerowy i wytworzone z niego produkty końcowe uznaje się za kompostowalne jeżeli spełniają normę recyklingu organicznego PN-EN 13432, to znaczy w okresie krótszym niż 180 dni ulegają procesowi biodegradacji w co najmniej 90% [8]. Wykorzystanie zasobów odnawialnych do produkcji biodegradowalnych materiałów polimerowych oraz do wytwarzania z ich udziałem gotowych wyrobów, w połączeniu z procesem ich kompostowania po spełnieniu przewidzianych dla nich funkcji użytkowych, stanowi wyjątkową możliwość dostosowania cyklu życia wytwarzanych materiałów do naturalnego cyklu obiegu materii. W wypadku konwencjonalnych tworzyw polimerowych osiągnięcie takiego cyklu życia jest niemożliwe.

Kluczem do efektywnego rozwoju biogospodarki jest zrozumienie zarówno zalet, jak i ograniczeń, jakie niesie za sobą wykorzystywanie polimerów biodegradowalnych [9, 10]. Certyfikowane opakowania ulegające biodegradacji, opatrzone specjalnym znakiem, mogą być wydzielane ze strumienia odpadów komunalnych wraz z odpadami organicznymi powstającymi w gospodarstwach domowych i kierowane do recyklingu organicznego bez konieczności usuwania resztek ich zawartości. Postępowanie takie może więc przyczynić się do znacznego zmniejszenia ilości stałych odpadów komunalnych składowanych na wysypiskach [7, 11, 12].

Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk od wielu lat rozwija badania dotyczące zachowania się materiałów poliestrowych w wybranych środowiskach naturalnych, a przede wszystkim w warunkach kompostowania przemysłowego na terenie Zakładu Segregacji i Kompostowni w Zabrze [1, 4, 11, 13–16]. Miasto Zabrze od roku 1995 prowadzi system segregacji odpadów u źródła, posiada infrastrukturę niezbędną do odbioru wysegregowanych odpadów, odzysku surowców wtórnych i kompostowania wysegregowanych odpadów organicznych.

W niniejszej pracy przedstawiono przykłady badań porównawczych procesu biodegradacji w warunkach kompostowania przemysłowego folii sztywnych i prototypowych wyrobów, takich jak tacki do przechowywania żywności oraz pojemniki przeznaczone do pakowania kosmetyków, wykonane z materiałów poliestrowych – PLA i jego kompozycji polimerowych z PHA (PLA/PHA). Badania procesu kompostowania prowadzono w warunkach przemysłowych na terenie Stacji Segregacji i Kompostowni w Zabrze metodą w przyzmac, w systemie kontenerów KNEER lub w systemie BIODEGMA. W wypadku prototypowych wyrobów wytworzonych z biodegradowalnych materiałów przeprowadzono również testy biodegradacji w warunkach laboratoryjnych symulujących proces kompostowania przemysłowego z wykorzystaniem respirometru Micro-Oxymax S/N 110315.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Próbki gotowych wyrobów, takich jak: folie sztywne, tacki do przechowywania żywności wytworzono z polilaktydu typu PLA2002D (PLA) oraz jego kompozycji polimerowych z syntetycznym poli-3-hydroksymaślanem (*R,S*)-PHB, otrzymanym na drodze polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP) β -butyrolaktonu (BBL) [17]. Natomiast prototypowe pojemniki wytworzono metodą druku 3D z komercyjnego filamentu PLA/PHA firmy ColorFabb zawierającego 12% PHA [18].

Przygotowanie próbek do badań biodegradacji w warunkach przemysłowych

Próbki gotowych wyrobów wytworzone z biodegradowalnych materiałów polimerowych mocowano na stalach w specjalnie zaprojektowanych koszach ze stali nierdzewnej o wymiarach 27 × 70 × 21 cm (por. rys. 2b). Kosze umieszczano w badanym środowisku: w przyzmacie kompostowej, kontenerze systemu KNEER lub w jednym z modułów systemu BIODEGMA na głębokości 0,5–1,0 m pod powierzchnią kompostu i inkubowano w określonym czasie.

W toku inkubacji próbek monitorowano charakterystyczne parametry badanych środowisk, a informacje dotyczące aktualnych warunków pogodowych uzyskiwano ze strony internetowej Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska. Po odpowiednim czasie inkubacji (7, 14, 21, 42, 70 lub 84 dni, w zależności od rodzaju systemu kompostowania) kolejne próbki wycyfowano z kompostu. Po każdorazowym pobraniu próbki czyszczono w wodzie destylowanej, a następnie suszono do stałej masy w temperaturze otoczenia. Postęp degradacji badanych materiałów polimerowych śledzono metodą chromatografii żelowej (GPC) na podstawie określonych zmian średnich mas molowych (M_n i M_w) oraz dyspersji

(M_w/M_n). Ponadto oznaczano zmiany masy, składu oraz właściwości termicznych, prowadzono również makroskopowe i mikroskopowe obserwacje zmian powierzchni próbek.

Charakterystyka środowisk kompostowania przemysłowego

Statyczna pryzma kompostowa

Kompostowanie na naturalnie napowietrzonym podłożu było prowadzone w formowanych na betonowych płytach pryzmach o wysokości 3–3,5 m (rys. 1a).

Otwory w płytach umożliwiają napowietrzanie znajdującej się na niej biomasy, bez konieczności jej mieszania. W skład pryzmy kompostowej wchodzi liście (ok. 40%), zrębki drzewne (ok. 30%) oraz trawa (ok. 30%). W napowietrzanej pryzmie nie dochodzi do rozwoju bakterii beztlenowych, a zatrzymywany w niej azot ogranicza powstawanie odorów. W chwili ograniczenia przepływu powietrza następuje wzrost temperatury w pryzmie, a dzięki występowaniu efektu kominowego następuje zintensyfikowanie samonapowietrzania pryzmy, bez konieczności mechanicznego mieszania. Ponadto, przepływ powietrza w podłożu i w całej przy-

zmie jest stale regulowany przez aktywność mikroorganizmów. Od chwili ułożenia pryzmy się nie zrasza, nie następuje więc przesiąkanie nadmiaru wody do podłoża, a wilgoć zawarta w samej pryzmie jest „podciągana” do góry i absorbowana przez mikroorganizmy. Gorące gazy zawierające różnego rodzaju odorocynnne związki azotu i siarki są utleniane przez bakterie mezofilne, które doskonale rozwijają się w niższej temperaturze. Kompostowanie na naturalnie napowietrzonym podłożu różni się od innych metod kompostowania tym, że odpady są mieszane ze sobą tylko jeden raz. Podczas trwania procesu kompostowania kontroluje się temperaturę wewnątrz pryzm. Idealne kompostowanie przebiega w temp. 45–60 °C, a minimalny poziom tlenu potrzebny do zainicjowania procesu powinien wynosić nie mniej niż 5%. Kiedy kończy się faza aktywnego kompostowania poziom tlenu podnosi się do ok. 21%. Proces kompostowania na naturalnie napowietrzonym podłożu trwa ok. 3–4 miesięcy.

Położenie pryzmy – szerokość geograficzna 50° 18' 30,71" N, długość geograficzna 18° 48' 18,52" E, średnia temperatura 59 °C, średnie pH = 7,1.

System kontenerowy KNEER

System KNEER składa się z kontenerów roboczych, kontenera stacji dmuchaw, kontenera biofiltru oraz jednostki sterującej (rys. 1b). Wsad kontenera, oprócz trawy (23%), zrębków drzewnych (23%) i liści (17%), stanowią również odpady kuchenne pochodzące z selektywnej zbiórki organicznej (37%). Po upływie 12–21 dni proces wstępnego kompostowania zostaje zakończony, a biomasa przechodzi w stan stabilizacji. Podczas wstępnego kompostowania w biomacie obumierają bakterie chorobotwórcze, a w efekcie znacznie ogranicza się ilość wydobywających się z niej odorów. Na tym etapie procesu kompostowania opróżnia się kontenery robocze i transportuje biomasę na plac technologiczny, gdzie następuje ostatnia faza procesu kompostowania – dojrzewanie – zaczynające się w chwili zakończenia aktywnego kompostowania, zarówno w kontenerach, jak i na naturalnie napowietrzonym podłożu. Dojrzewanie odbywa się na płaskich placach, gdzie kompost z kontenerów lub z podłoża betonowego w ciągu 3–4 miesięcy w pełni się stabilizuje. Do uzdatniania jest stosowane bębnowe sito mobilne o średnicy oczek 2 cm, pozwalających na przesianie ustabilizowanego kompostu i oddzielenie większej frakcji, która jest zwracana następnie do rozdrobnienia i ponownego kompostowania. Tak prowadzony proces pozwala uzyskać pełnowartościowy wolny od zanieczyszczeń kompost [19, 20].

System BIODEGMA

W systemie BIODEGMA kompostowanie przebiega w modułach, w postaci żelbetonowych, zadaszonych tuneli, w układzie zamkniętym z napowietrzaniem (rys. 2).

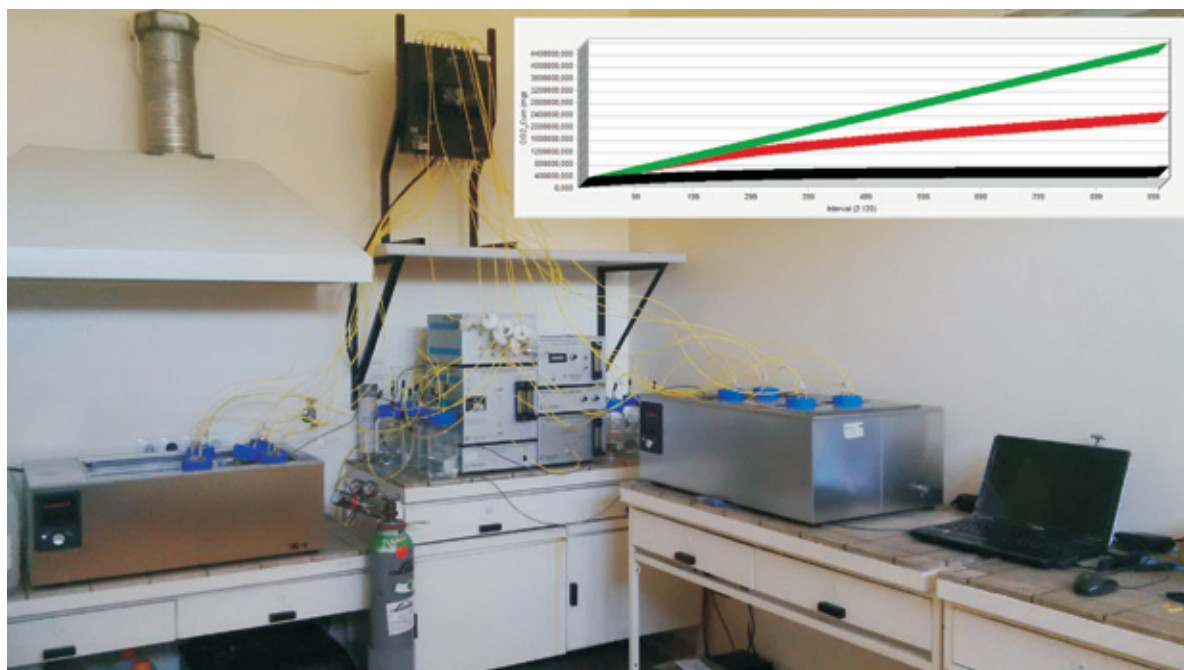


Rys. 1. Kompostowanie przemysłowe – stanowiska badawcze na terenie Zakładu Segregacji i Kompostowni w Zabrze: a) statyczna pryzma kompostowa na naturalnie napowietrzonym podłożu, b) system kontenerowy KNEER

Fig. 1. Industrial composting – research sites on the Segregation and Composting Station in Zabrze: a) composting pile, b) KNEER containers system



Rys. 2. a) Zadaszone tunele systemu BIODEGMA, b) kosze ze stali nierdzewnej z przygotowanymi próbkami przed degradacją, c) stanowisko badawcze
 Fig. 2. a) Roofed BIODEGMA system tunnels, b) stainless steel cage with samples before degradation, c) research site



Rys. 3. Respirometr Micro-Oxymax; pomiar ilości CO₂ wydzielonego w czasie testu respirometrycznego
 Fig. 3. Micro-Oxymax respirometer; the measurement of the amount of CO₂ released during the respirometric test

W systemie są przetwarzane odpady komunalne, odpady stałe, szlam ściekowy i odpady organiczne, co umożliwia dodanie do masy kompostowej frakcji biodegradowalnej, wydzielonej w procesie segregacji z odpadów komunalnych. Jest to stosunkowo nowe rozwiązanie w zakresie kompostowania przemysłowego na terenie miasta Zabrze.

Kompostowanie w warunkach laboratoryjnych (Micro-Oxymax)

W trakcie procesu biodegradacji w warunkach tlenowych następuje rozkład materiału prowadzący do powstania CO₂, wody i biomasy, a w efekcie do zmniejszenia masy badanej próbki. Miarą postępu tego procesu może być zarówno ubytek masy materiału, jak i ilość powstającego CO₂ lub zanikającego O₂, co wyznacza się doświadczalnie, np. z zastosowaniem analizy miareczkowej lub chromatografii gazowej. Badania postępu biodegradacji w warunkach symulujących intensywny proces kompostowania tlenowego są wykonywane również automatycznie przy użyciu różnego typu respirometrów. Różnice między nimi obejmują zarówno budowę i zasadę działania respirometru, jak i warunki prowadzenia doświadczenia i zamierzony cel badawczy. Respirometr stanowiący wyposażenie CMPW PAN – Micro-Oxymax S/N 110315 Columbus – pozwala na prowadzenie badań jednocześnie w dziewięciu komorach pomiarowych, test respirometryczny polega na ciągłym pomiarze ilości wydzielanego w czasie CO₂ (rys. 3).

Do testu respirometrycznego stosuje się dojrzały kompost z Zakładu Segregacji i Kompostowni w Zabrzu. Na podstawie oznaczonych ilości wydzielanego CO₂ określa się stopień biodegradacji badanych materiałów (*B*), obliczany jako stosunek zmierzonej całkowitej ilości wydzielonego CO₂ do ilości teoretycznej (*Th*_{CO₂}) [21].

Metody badań

– Widma magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) rejestrowano za pomocą spektrometru impulsowego firmy Bruker-Avance (Bruker) z częstotliwością rezonansową ¹H NMR 600 MHz. Akwizycję widm roztworów badanych próbek w CDCl₃ prowadzono w temperaturze pokojowej z zastosowaniem tetrametylosilanu (TMS) jako wzorca wewnętrznego. Widma ¹H NMR otrzymano po 64 przejściach, czas akwizycji wynosił 2,65, długość impulsu 11 μs.

– Liczbowo (*M_n*) i wagowo (*M_w*) średnie masy molowe oraz dyspersję (*M_w*/*M_n*) analizowanych próbek polimerów wyznaczano z wykorzystaniem chromatografii żelowej. Analizy prowadzono w układzie składającym się z pompy Viscotek VE 1122, szeregu kolumn oraz detektora. Układ rozdzielający stanowiły dwie kolumny typu Styragel, wysokorozdzielcze 300 × 75 mm o złożu mieszanym PLgel 5 μm Mixed C (Polymer Laboratories). Jako eluent stosowano chloroform, przepływ 1 cm³/min, temp. 35 °C. Wszystkie analizowane próbki o obj. 0,1 cm³ wpro-

wadzano do chromatografu w postaci roztworów chloroformowych o stężeniu 3% (w/v). Detektor stanowił refraktometr różnicowy Shodex SE 61. Liczbowo (*M_n*) i wagowo (*M_w*) średnie masy molowe oraz dyspersję (*M_w*/*M_n*) wyznaczano na podstawie uniwersalnej krzywej kalibracji, wyznaczonej w odniesieniu do wąskich standardów polistyrenowych.

– Analizy metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC wykonywano z wykorzystaniem aparatu TA-DSC Q2000 (TA Instruments, Newcastle, DE, USA). Szybkość ogrzewania wynosiła 20 deg/min, analizę prowadzono w wybranym zakresie temperatury, w obecności obojętnego gazu, z zastosowaniem do kalibracji standardów o wysokiej czystości.

– Postęp degradacji we wszystkich badanych środowiskach śledzono na podstawie mikroskopowych zmian powierzchni próbek. Zdjęcia mikroskopowe wykonano za pomocą optycznego mikroskopu polaryzacyjnego Zeiss (firmy Opton-Axioplan) wyposażonego w aparat cyfrowy Nikon Coolpix 4500 kolor, w powiększeniu 12×.

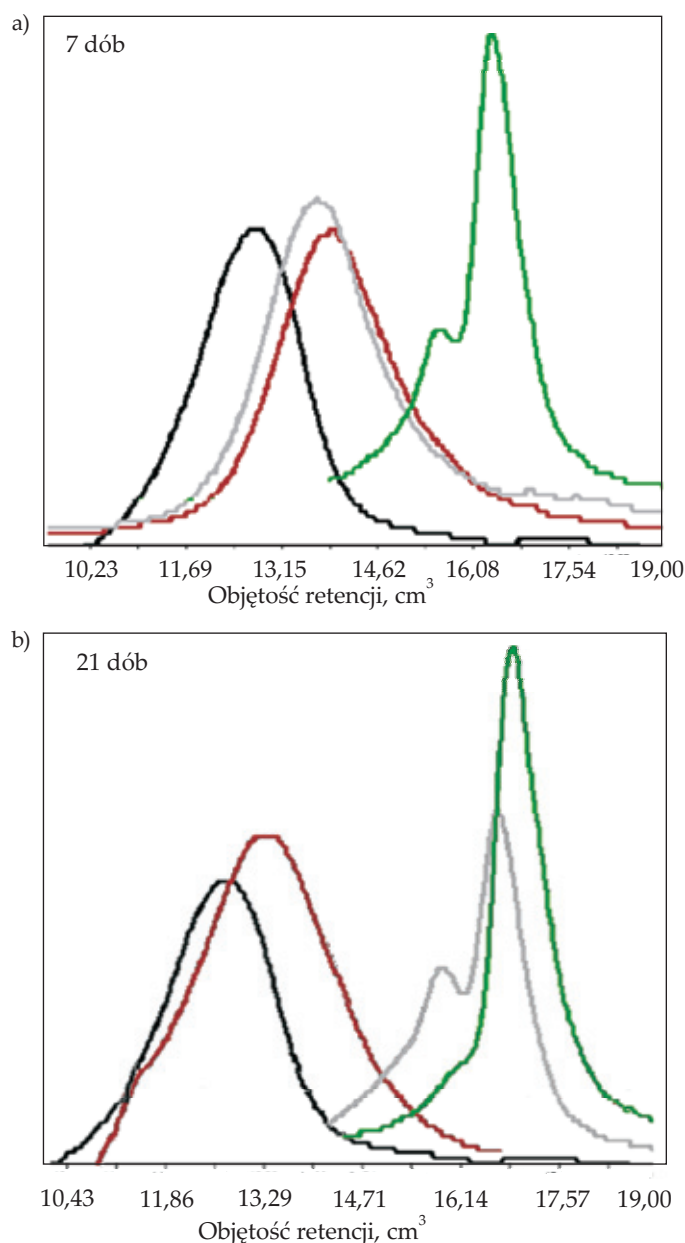
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Kompostowanie przemysłowe folii sztywnych PLA i PLA/(R,S)-PHB

Przeprowadzone badania próbek folii sztywnych wytworzonych z PLA i z kompozycji polimerowej PLA z syntetycznym (R,S)-PHB [PLA/(R,S)-PHB, 85/15] umieszczonych w pryzmie kompostowej, systemie kontenerów KNEER oraz w systemie BIODEGMA wykazały, że we wszystkich środowiskach zachodzi proces biodegradacji tych materiałów, przejawiający się głównie sukcesywnym zmniejszeniem średnich mas molowych badanych próbek. Metodą GPC określono zmiany liczbowo średnich mas molowych folii z PLA oraz PLA/(R,S)-PHB po 7 i 21 dniach inkubacji we wszystkich środowiskach. Po określonych czasach inkubacji zaobserwowano przesunięcie krzywych elucji w kierunku mniejszych wartości mas molowych w odniesieniu do krzywych próbek wyjściowych.

Na rys. 4 przedstawiono zmiany mas molowych próbek folii sztywnych wytworzonych z PLA/(R,S)-PHB.

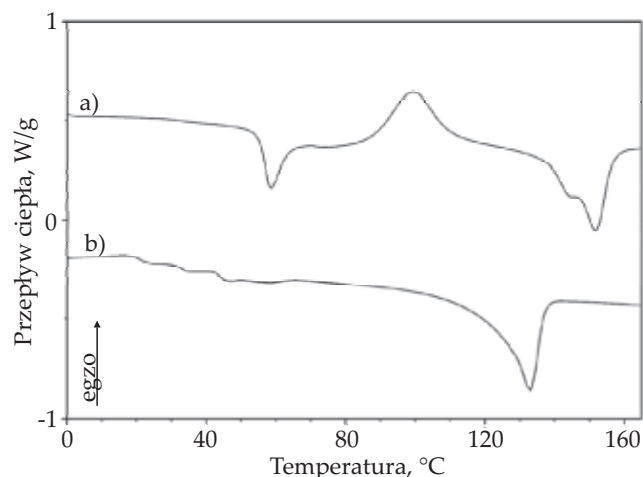
Po 7 dniach inkubacji największe zmniejszenie wartości średnich mas molowych obserwowano w odniesieniu do próbek inkubowanych w kontenerze, po 21 dniach obserwowane zmiany masy molowej próbek degradowanych w systemie BIODEGMA i kontenerze były porównywalne. Wyznaczone na podstawie widm ¹H NMR zmiany składu chemicznego próbek folii wytworzonych z PLA/(R,S)-PHB, przed inkubacją i po określonym czasie inkubacji w pryzmie, kontenerze i systemie BIODEGMA wskazują na szybszą degradację składnika polilaktydowego. Obserwowane sukcesywne zmniejszanie średnich mas molowych badanych próbek folii dowodzi dużego udziału w procesie degradacji hydrolytycznej. Obecna



Rys. 4. Krzywe GPC próbki kompozycji PLA/(R,S)-PHB: wyjściowej (linia czarna) oraz po 7 i 21 dniach inkubacji w warunkach kompostowania: pryzma kompostowa (linia brązowa), kontener (linia zielona), system BIODEGMA (linia szara)

Fig. 4. The GPC elugrams of PLA/(R,S)-PHB sample before (black line), after 7 and 21 days of incubation under industrial composting conditions in composting pile (brown line), container (green line) and BIODEGMA system (grey line)

w środowiskach wilgoć wnikała w głąb próbki i powodowała hydrolizę wiązań estrowych PLA i powstawanie krótszych łańcuchów polimerowych. Proces hydrolizy obejmuje przede wszystkim obszary amorficzne, co skutkuje wzrostem krystaliczności próbek. Potwierdzeniem tego zjawiska jest zaobserwowana utrata transparentności próbek folii, zarówno z PLA, jak i z PLA/(R,S)-PHB. Badania wykonane metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej potwierdziły, że utrata transparentności próbek jest związana z procesem krystalizacji (rys. 5). Próbką



Rys. 5. Przykładowe termogramy DSC (pierwszy cykl) próbki folii sztywnej PLA/(R,S)-PHB: a) przed degradacją, b) po 21 dniach inkubacji w kontenerze

Fig. 5. An example of a thermograms (first DSC heating trace) obtained for the PLA/(R,S)-PHB rigid film samples before degradation (a) and after 21 days of incubation in a container (b)

folii sztywnej, amorficzna przed testem degradacji, jednak z widoczną zimną krystalizacją (rys. 5a), po inkubacji w pryzmie kompostowej staje się krystaliczna (rys. 5b).

Zdjęcia makroskopowe próbek folii sztywnej przedstawione na rys. 6 wskazują na różnice w szybkości degradacji badanych próbek folii wytworzonych z PLA i z PLA/(R,S)-PHB w zależności od środowiska (pryzma, kontener, BIODEGMA). Najszybciej biodegradacja zachodziła w kontenerze w środowisku o największej wilgotności. Zaobserwowano ponadto, że obecność (R,S)-PHB przyspiesza dezintegrację próbek folii wykonanych z kompozycji PLA/(R,S)-PHB w porównaniu z dezintegracją próbek folii z samego PLA. Po 70 dniach inkubacji w pryzmie stopień degradacji folii sztywnych wykonanych z PLA był mniejszy niż folii wykonanych z badanej kompozycji (rys. 6).

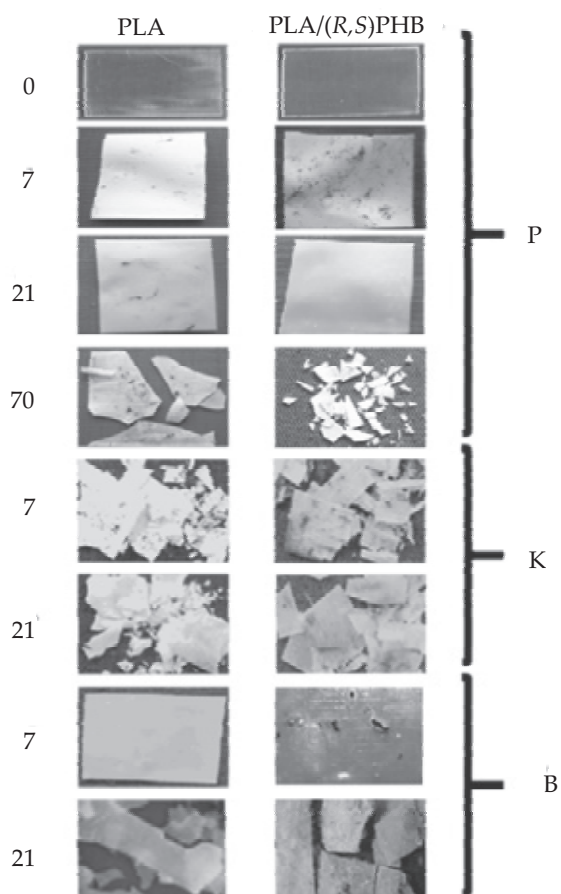
Kompostowanie gotowych wyrobów

Podobną metodologię badawczą zastosowano w wypadku badania procesu kompostowania prototypowych opakowań wytworzonych metodą termoformowania (tacki do żywności) oraz druku 3D (słoiki z przeznaczeniem na opakowania kosmetyków) [22, 23].

Dodatkowo przeprowadzono testy biodegradacji w warunkach laboratoryjnych symulujących proces kompostowania przemysłowego z wykorzystaniem respirometru Micro-Oxymax S/N 110315.

Rysunek 7 przedstawia przykładowe zdjęcia makro- i mikroskopowe ilustrujące zmiany powierzchni termoformowanej tacki do żywności po określonym czasie inkubacji w warunkach kompostowania przemysłowego i laboratoryjnego.

Obserwowane zmętnienie próbek termoformowanych tacek w toku kompostowania w środowisku zarówno

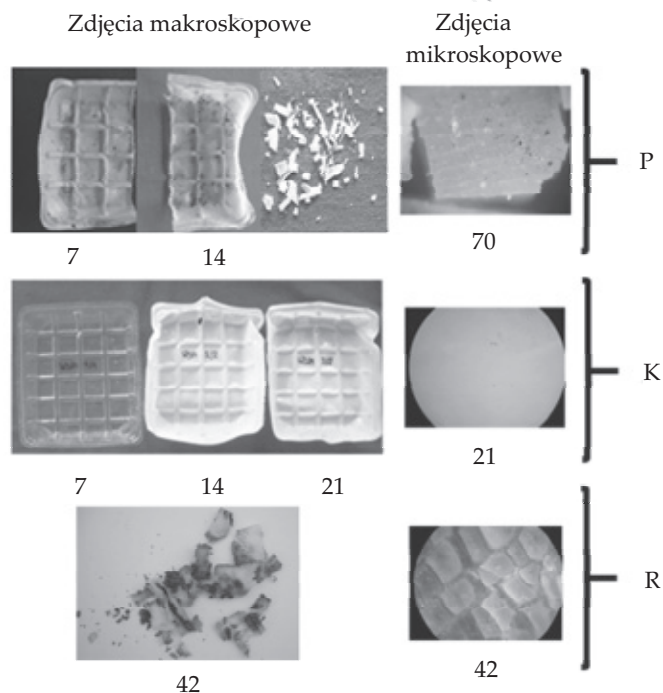


Rys. 6. Zdjęcia makroskopowe próbek folii sztywnej z PLA oraz z PLA/(R,S)-PHB przed degradacją oraz po 7, 21 i 70 dniach inkubacji w przyźmie kompostowej (P), systemie KNEER (K) oraz systemie BIODEGMA (B)

Fig. 6. Macroscopic photographs of PLA and PLA/(R,S)-PHB rigid film samples before degradation and after 7, 21 and 70 days of incubation in the composting pile (P), KNEER system (K) and BIODEGMA system (B)

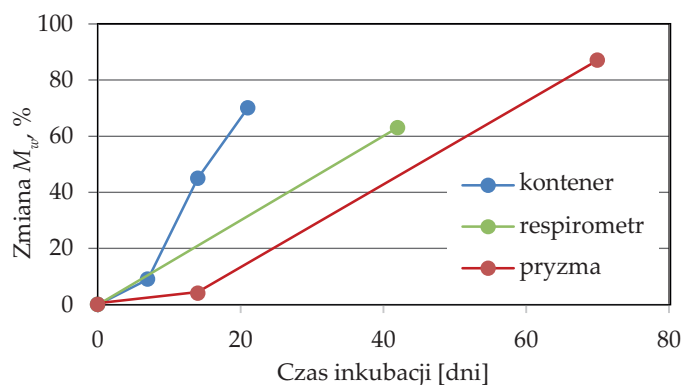
przyżmy, jak i kontenera, podobnie jak w wypadku próbek folii, jest spowodowane wzrostem krystaliczności próbek [11]. Stwierdzone, sukcesywne zmniejszanie średnich mas molowych badanych próbek, w połączeniu ze wzrostem krystaliczności potwierdza, że na pierwszym etapie kompostowania przebiega głównie degradacja hydrolytyczna PLA. Znacznie intensywniejsze zmniejszenie średnich mas molowych próbek zaobserwowano w wypadku inkubowania w systemach zamkniętych (w warunkach kontenera i respirometru), charakteryzujących się większą wilgotnością i wyższą temperaturą niż przyżma kompostowa (rys. 8).

Wyniki przeprowadzonych testów wskazują, że folie sztywne oraz wytworzone z nich metodą termoformowania gotowe wyroby charakteryzują się podobną dynamiką (bio)degradacji w warunkach kompostowania przemysłowego. Niewielkie różnice w szybkości degradacji wyrobu gotowego i folii mogą świadczyć o braku wpływu termoformowania na proces dezintegracji. Podobne wnioski sformułowano na podstawie wyników badań



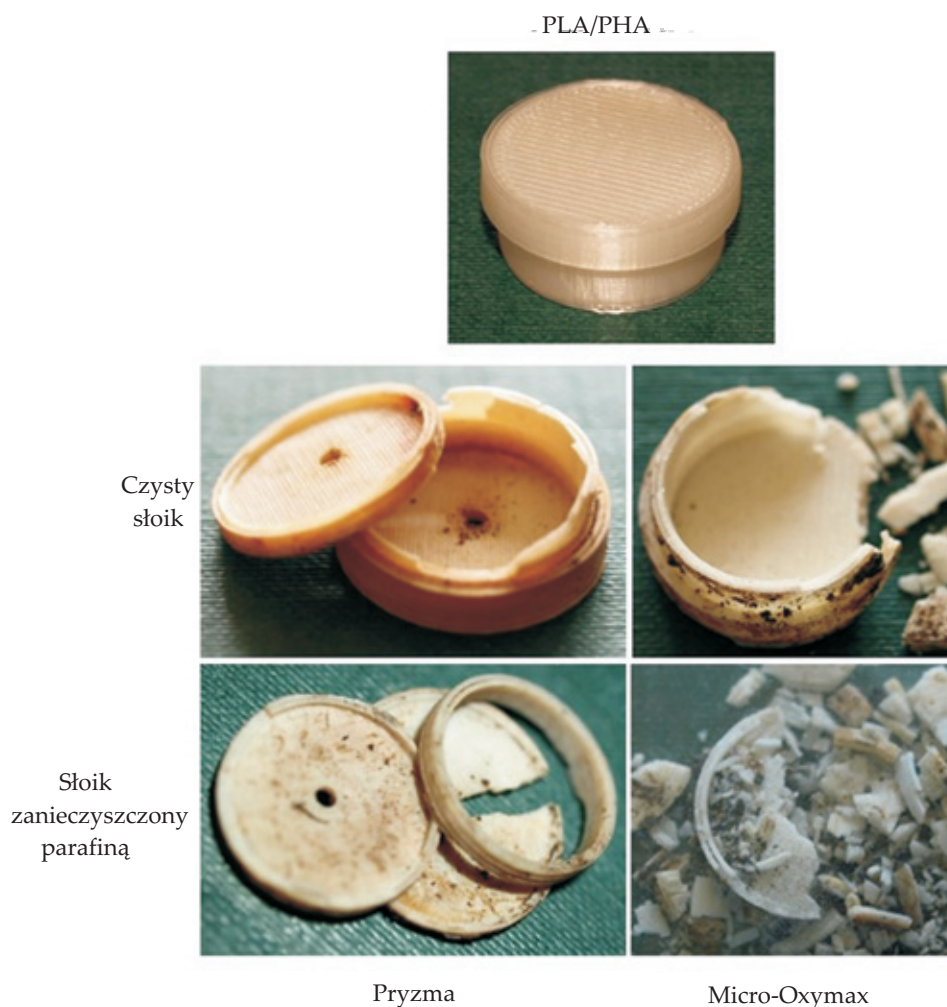
Rys. 7. Zdjęcia makro- i mikroskopowe (powiększenie 120x) termoformowanego prototypowego wyrobu (tacki) po określonym czasie (bio)degradacji w przyźmie kompostowej (P), kontenerze (K) oraz respirometrze Micro-Oxymax (R)

Fig. 7. Macro- and microscopic images (120x magnification) of the thermoformed prototype product (tray) after specific (bio) degradation times in the composting pile (P), container (K) and Micro-Oxymax respirometer (R)



Rys. 8. Zmiana wartości średnich mas molowych (M_w) próbek termoformowanej tacki (wyrażona w % M_w próbki wyjściowej) po różnym czasie (bio)degradacji w kontenerze, przyźmie kompostowej oraz kompoście laboratoryjnym (respirometr Micro-Oxymax)

Fig. 8. Gradual reduction of the average molar mass M_w of the sample of thermoformed tray (expressed in % of initial M_w) after different (bio)degradation periods in the container, composting pile and laboratory compost (Micro-Oxymax respirometer)



Rys. 9. Zdjęcia makroskopowe prototypowego opakowania wykonanego z PLA/PHA, przed degradacją i po 12 tygodniach (bio)degradacji w kompoście (publikowane za zgodą [23])

Fig. 9. Macroscopic photograph of prototype PLA/PHA package before and after 12 weeks of (bio)degradation in compost (published with permission [23])

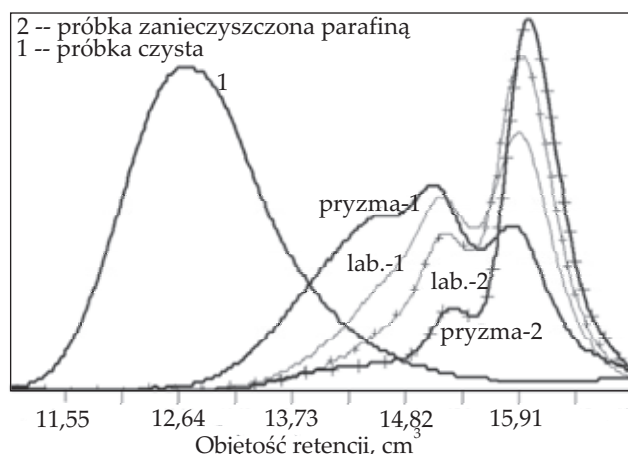
biodegradacji kształtek wykonanych z kilkakrotnie przetworzonego PLA [11, 14].

Kolejny obiekt badań stanowiły prototypowe pojemniki z przeznaczeniem na opakowania kosmetyków [23]. Badano prototypowe opakowania wykonane techniką druku 3D z komercyjnego filamentu PLA i PLA/PHA (12% w PHA). Wykorzystano pojemniki puste i wypełnione pozostałością kosmetyku. Użycie do badań pojemników zanieczyszczonych parafiną miało na celu sprawdzenie jej wpływu na proces kompostowania opakowania. Pojemniki inkubowano w kompoście przemysłowym (w przyzmiu i systemie BIODEGMA) oraz, dla porównania, w warunkach laboratoryjnych w respirometrze Micro-Oxymax. Wyniki przeprowadzonych testów wykazały, że proces kompostowania laboratoryjnego pojemnika zanieczyszczonego parafiną przebiega szybciej niż pojemnika czystego. Po 12 tygodniach inkubacji w tym środowisku zaobserwowano wyraźną dezintegrację pojemnika zanieczyszczonego parafiną. Nieco mniejsze makroskopowe zmiany stwierdzono

w wypadku pojemników inkubowanych w przyzmiu kompostowej, co można przypisać mniej korzystnym warunkom. Jednak i w tym środowisku dezintegracja zanieczyszczonego pojemnika była widoczna (rys. 9). Parafina, dzięki hydrofobowemu charakterowi zatrzymuje powstałe produkty degradacji, których autokatalityczne działanie przyspiesza erozję rdzenia, w konsekwencji prowadzi to do szybszej dezintegracji całej próbki.

Proces dezintegracji pojemników we wszystkich środowiskach (pryzma, kompost laboratoryjny) skutkuje wyraźnym zmniejszeniem średnich mas molowych. Widoczne na rys. 10 przesunięcia krzywych elucji w kierunku mniejszych wartości, po określonym czasie inkubacji w kompoście (pryzma, respirometr) potwierdzają, że w początkowej fazie procesu badane wyroby ulegają rozkładowi głównie na drodze degradacji hydrolitycznej.

Wyniki przeprowadzonych testów potwierdziły, że obecność PHA (zawartość poniżej 15%) w materiale próbki przyspiesza proces jej dezintegracji podczas inkubacji



Rys. 10. Chromatogramy GPC próbki prototypowego opakowania wykonanego z PLA/PHA przed degradacją i po 12 tygodniach degradacji w kompoście: 1 – pojemnik czysty, 2 – pojemnik zanieczyszczony parafiną (publikowane za zgodą [23])

Fig. 10. GPC chromatograms of prototype PLA/PHA package before and after 12 weeks of degradation in compost. 1- pure jar, 2- jar with paraffin (published with permission [23])

wania w środowisku bogatym w mikroorganizmy, co ułatwia ich degradację [23].

Polihydroksyalkaniiany to rodzina biopoliestrów syntetyzowanych biotechnologicznie przez wiele szeroko rozpowszechnianych w środowisku szczepów bakterii, co tłumaczy łatwość biodegradacji tych biopolimerów w środowisku bogatym w mikroorganizmy. Badania biologiczne kompostu wykazały obecność bakterii, promieniowców i grzybów mikroskopowych. Dominujące bakterie to szczepy z rodzaju *Bacillus*, dominujące promieniowce to szczepy z rodzaju *Streptomyces*, natomiast dominujące grzyby mikroskopowe to szczepy z rodzaju *Aspergillus* [13]. Znacznie mniej podatny na atak mikrobiologiczny jest wielkocząsteczkowy PLA, a jego rozkład w warunkach kompostowania zachodził głównie w wyniku degradacji hydrolytycznej, zależnej od obecności wilgoci w testowanym środowisku. W miarę postępu degradacji z wielkocząsteczkowego PLA powstają małowcząsteczkowe oligomery, które mogą być metabolizowane przez mikroorganizmy obecne w środowisku. Dlatego PLA uznaje się za polimer kompostowalny [13].

Wyniki badań procesu (bio)degradacji prototypowych opakowań przedstawiono również w publikacjach [14–16, 23].

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania branży opakowań biodegradowalnych zastosowaniem kompozytów na podstawie polimerów biodegradowalnych wzmocnianej włóknami naturalnymi, co wpisuje się w działania zgodne z zasadą trwałego i zrównoważonego rozwoju. Ciągłe aktualne są badania zmierzające do opracowania biokompozytów polimerowych stabilnych w trakcie użytkowania, a jednocześnie podatnych na atak mikroorganizmów w toku recyklingu organicznego. Przeprowadzone badania skupiają się na zastosowaniu opracowanej metodologii badawczej do oceny wpływu zawartości napełniaczy oraz innych dodatków w kompozytach na proces ich kompostowania [24].

PODSUMOWANIE

Wyniki badań folii sztywnych i prototypowych wyrobów wykonanych z polilaktydu (PLA) i jego kompozycji (PLA/PHA) wykazały, że ulegają one (bio)degradacji w warunkach kompostowania przemysłowego. Stwierdzono, że postęp degradacji w dużej mierze zależy od warunków panujących w środowisku podczas inkubacji badanych próbek. Nie zaobserwowano istotnego wpływu sposobu przetwarzania materiału polimerowego na szybkość procesu biodegradacji gotowego wyrobu. Potwierdzono, że obecność PHA jako składnika mieszaniny polimerowej, ze względu na jego dużą podatność na atak mikroorganizmów obecnych w kompoście, znacznie przyspiesza degradację i dezintegrację wyrobów wykonanych z kompozycji PLA/PHA. We wszystkich badanych przypadkach na pierwszym etapie kompostowania procesem odpowiedzialnym za systematyczne zmniejszanie średnich mas molowych badanych próbek jest hydroliza polilaktydu, a utworzone małowcząsteczkowe oligomery przenikają do środowiska, gdzie są bioasymilowane przez obecne tam mikroorganizmy. Z wykorzystaniem respirometru wykonano laboratoryjne testy degradacji wybranych wyrobów, postęp biodegradacji określano na podstawie ilości wydzielonego CO₂.

Korzyści płynące z procesu kompostowania i z wykorzystania kompostu są wielopłaszczyznowe. Odpady z kompostowalnych tworzyw polimerowych nie trafiają na składowiska, co nie tylko pozwala zaoszczędzić miejsce do składowania, ale także zmniejszyć emisję zanieczyszczeń przedostających się do środowiska oraz wprowadzić ideę recyklingu wartościowych składników organicznych.

Opracowany i stosowany w Zabrze schemat postępowania z odpadami kompostowalnymi daje więc gwarancję bezpieczeństwa dla środowiska naturalnego i mieszkańców.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy pragną podziękować Instytutowi Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu (IIMPB) za przygotowanie prototypowych wyrobów do badań oraz Zakładowi Segregacji i Kompostowni – Regionalnej Instalacji Przetwarzania Odpadów Komunalnych MPGK Sp. z o.o. w Zabrze (FCC Environment) – za udostępnienie stanowiska do badań degradacji. Praca była częściowo finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, projekt badawczy nr 2016/21/D/ST8/01993 „Kompleksowe badania (bio)degradacji kompozytów wybranych polimerów biodegradowalnych z napełniaczami naturalnymi i bakteriocynami”.

LITERATURA

- [1] Musioł M., Sikorska W., Adamus G. i in.: *European Food Research and Technology* **2015**, 242, 815. <https://doi.org/10.1007/s00217-015-2611-y>

- [2] Sikorska W., Dacko P., Sobota M. i in.: *Macromolecular Symposia* **2008**, 272, 132.
<https://doi.org/10.1002/masy.200851219>
- [3] Höglund A., Odellius K., Albertsson A.C.: *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, 4, 2788.
<https://doi.org/10.1021/am300438k>
- [4] Rydz J., Sikorska W., Kyulavska M. i in.: *International Journal of Molecular Sciences* **2015**, 16 (1), 564.
<https://doi.org/10.3390/ijms16010564>
- [5] Kale G., Kijchavengkul T., Auras R. i in.: *Macromolecular Bioscience* **2007**, 7 (3), 255.
<https://doi.org/10.1002/mabi.200600168>
- [6] Biernbaum J., Fogiel A.: "Compost Production and Use", 18th Annual Upper Midwest Organic Farming Conference, La Crosse, Wisconsin USA, 22–24 February 2004.
- [7] Adamus G., Dacko P., Musioł M. i in.: *Polimery* **2006**, 51, 539.
- [8] Standard EN 13432:2000 Packaging – Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation – Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging (2000), European Committee for Standardization.
- [9] Ghanbarzadeh B., Almasi H.: "Biodegradation – Life of science" (Eds. Chamy R., Rosenkranz F.), InTech, Rijeka, Croatia 2013, chapter 6, str. 141.
- [10] Sam S.T., Nuradibah M.A., Chin K.M., Hani N.: "Natural polymers: Industry techniques and applications" (Ed. Olatunji O.), Springer, Switzerland 2016, chapter 6, str. 163.
- [11] Sikorska W., Richert J., Rydz J. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97, 1891.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.049>
- [12] Swift G.: "Degradable polymers and plastics in landfill sites" in "Encyclopedia of polymer science and technology", Wiley (published online: 15 September 2015).
- [13] Sikorska W., Musioł M., Nowak B.: *International Biodeterioration & Biodegradation* **2015**, 101, 32.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.021>
- [14] Musioł M., Sikorska W., Adamus G.: *Waste Management* **2016**, 52, 69.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.016>
- [15] Sikorska W., Rydz J., Wolna-Stypka K.: *Polymers* **2017**, 9 (7), 257.
<https://doi.org/10.3390/polym9070257>
- [16] Sikorska W., Musioł M., Janeczek H.: *Waste Management* **2018**, 77, 447.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.030>
- [17] Rydz J., Wolna-Stypka K., Adamus G.: *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* **2015**, 29 (2), 247.
<https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2258>
- [18] Gonzalez-Ausejo J., Rydz J., Musioł M. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2018**, 152, 191.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.024>
- [19] <https://www.fcc-group.eu/pl/polska/oddzialy-spolki/mpgk-zabrze.html> (data dostępu 17.04.2019).
- [20] <http://www.zb.eco.pl/inne/kompost2/zabrze.html> (data dostępu 17.04.2019).
- [21] Sikorska W., Musioł M., Zawidlak-Węgrzyńska B., Rydz J.: "Handbook of ecomaterials" (red. Martínez L.M.T., Kharissova O.V., Kharisov B.I.), Springer International Publishing AG 2018, str. 31.
http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_36-1
- [22] Adamus G., Sikorska W., Rydz J.: „Materiały opakowaniowe z kompostowalnych tworzyw polimerowych” (red. Kowalczyk M., Żakowska H.), COBRO, Warszawa 2012, rozdz. VII, str. 135.
- [23] Rydz J., Sikorska W., Musioł M. i in.: *Materials* **2019**, 12 (6), 994.
<https://doi.org/10.3390/ma12060994>
- [24] Jurczyk S., Musioł M., Sobota M.: *Polymers* **2019**, 11, 547.
<https://doi.org/10.3390/polym11030547>