

Odpady gumowe i ich los w środowisku

Obecny świat nie umiałby funkcjonować bez tworzyw sztucznych. Przez lata opracowano wiele odmian tych materiałów, jednak nie opracowano skutecznej i bezpiecznej metody utylizacji odpadów jakie z nich powstają. W poniższym artykule przedstawiono negatywny wpływ odpadów gumowych na środowisko oraz sposoby ich rozkładu

Patrycja Busiak
THETA Consulting Sp. z o.o.

Wszystkie tworzywa sztuczne to polimery jednak nie każdy polimer jest tworzywem sztucznym. Istnieją bowiem polimery występujące naturalnie w środowisku np. celuloza roślinna lub bakteryjna, skrobia czy kauczuk naturalny. Ogólnie rzecz ujmując tworzywa sztuczne to materiały polimerowe nie występujące naturalnie w przyrodzie, wytworzone przez człowieka na drodze procesów technologicznych. Polimery to związki składające się z wielu (> 10) identycznych cząstek zwanych merami. Polimery liniowe są złożone z pojedynczego łańcucha natomiast usieciowane to pojedyncze łańcuchy połączone ze sobą np. mostkami siarkowymi. Polimery liniowe są termoplastyczne a ich usieciowane wersje są bardziej trwałe, mniej podatne na temperaturę oraz rozpuszczalniki.

Guma – jak to wszystko się zaczęło?

Już w czasach wyprawy Kolumba do Ameryki w 1492 r. rdzenni mieszkańcy pozyskiwali mleczko z drzew kauczukowych *Hevea brasiliensis*, a następnie poddając je odpo-

wiedniej obróbce otrzymywali kauczuk naturalny, z którego wytwarzali butelki, buty, wodoodporne kapelusze lub piłki. W Europie, dopiero w połowie XIX wieku, rozpoczęły się pierwsze eksperymenty z kauczukiem, jednak ze względu na swoje pierwotne właściwości nie zdobył on popularności. Dopiero w 1839 r. Charles Goodyear dokonał przełomowego odkrycia. Przez przypadek pozostawił on kawałek kauczuku posypanego siarką na piecu. Powstały produkt zmienił swoje właściwości, w przeciwieństwie do kauczuku nie kleił się, był bardziej elastyczny i mocniejszy. Po 50 latach John Dunlop wynalazł opony, a w roku 1930 w Niemczech opracowano syntezę kauczuku syntetycznego. Podczas II Wojny Światowej produkcję kauczuku syntetycznego rozpoczęły również Stany Zjednoczone.

Czym jest proces wulkanizacji?

Wymieniony już wcześniej Charles Goodyear odkrył proces wulkanizacji. Opatentowanie procesu nastąpiło w 1844 r. Jest to reakcja przeprowadzana z użyciem: kauczuku, siar-

Tabela 1. Rodzaje polimerów i ich podział ze względu na właściwości fizykochemiczne

Podział polimerów ze względu na fizykochemię	Rodzaje polimerów
Termoplastyczne – możliwość zmiany kształtu po ogrzaniu	PVC – polichlorek winylu PE – polietylen PC – poliwęglan PET – politereftalan etylenu
Termoutwardzalne – po nadaniu kształtu i ostudzeniu zachowują swoją formę nawet po ponownym podgrzaniu.	PF – fenoplasty EP – żywice epoksydowe PTFE – politerafluoroetylen
Elastomery – można je ścisnąć i rozciągać jednak gdy nie działa na nie żadna z tych sił wracają do pierwotnego kształtu.	EMP – kopolimery etylenu i propylenu EPDM – terpolimery etylenu, propylenu i dienu BR – polibutadien

ki i jej pochodnych, koagentów sieciowania, napelnaczy (nr. kreda, sadza lub krzemionka) oraz dodatków wpływających na właściwości produktu końcowego jakim jest guma. Reakcja zachodzi pod wpływem wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia. W miejscu podwójnego wiązania węgiel – węgiel alifatycznej cząsteczki kauczuku tworzą się dodatkowe połączenia z 1-3 atomami siarki tworząc mostki siarkowe. W taki właśnie sposób otrzymuje się gumę, która w zależności od dodatków może służyć jako materiał do wyrobu opon letnich, zimowych, mat wykładzinowych odpornych np. na kwasy lub zasady jakie stosuje się w przemyśle chemicznym lub laboratoriach itp.

Guma (elastomer) jest to przestrzenna sieć powstała z liniowych łańcuchów kauczuku połączonych mostkami siarkowymi. Jest elastyczna, rozciągliwa, nieprzepuszczalna dla wody i gazów, jest palna i podatna na wysokie temperatury.

Regulacje prawne dotyczące opon

Na świecie nie ma dokładnych statystyk dotyczących powstawania i zużywania opon, jednak szacunkowo co roku powstaje ich około miliarda. W Polsce, każdego roku ilość odpadów oponiarskich rośnie o około 150 tys. ton. W związku z tak ogromną ilością materiału przeznaczanego do utylizacji podlegają one regulacjom prawnym. Np. zgodnie z art. 122 ust. 1 pkt 5 ustawy z 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2016, poz. 1987 ze zm.) zakazuje się składowania na składowisku odpadów opon i ich części, z wyłączeniem opon rowerowych i opon o średnicy zewnętrznej większej niż 140 cm.

Najważniejszymi Unijnymi aktami prawnymi dotyczącymi opon są:

- Dyrektywa Landfill 1999/31/EC - zakaz składowania całych zużytych opon od lipca 2003 r., a od lipca 2006 r. również opon rozdrobnionych.
- Dyrektywa End-of-Life Vehicle 2000/53/EC - zdejmowanie opon z pojazdów przed ich złomowaniem.
- Dyrektywa Waste Incineration 2000/73/EC - zobowiązała cementownie stosujące opony jako paliwo uzupełniające do uzyskania niższych limitów zawartości zanieczyszczeń w gazach odlotowych (wymagana będzie redukcja zawartości NOx w gazach odlotowych do 800 mg/m³).

Jak nadać oponom drugie życie?

Zużyte opony można podzielić na trzy kategorie:

- Opony częściowo zużyte – używane, dalej pełniące swoją funkcję bez konieczności renowacji,
- Opony używane nadające się do bieżnikowania – starte opony, na które można nałożyć nowe bieżniki metodą wulkanizacji,
- Opony zużyte – opony przeznaczone do recyklingu lub do wykorzystania jako paliwo.

Gumę można poddać recyklingowi na różne sposoby. Do popularnych należą stosowanie opon jako odbojniki łodzi w portach, falochrony, zabezpieczenie stromych zboczy górskich, izolatory fundamentów, tymczasowe wypełnienie dróg. Rozdrobnione opony mogą służyć jako maty na placach zabaw lub boiskach, ale materiały te mogą być również

wykorzystywane w przydomowych ogródkach. Doskonałym przykładem są miłe dla oka gospodarzy ozdoby jak te wykonane przez Pana Janusza Weznera (Zdjęcie 1 i Zdjęcie 2).



Zdjęcie1 i 2. Ozdoby z opony

Gumę można również poddać procesowi:

- dewulkanizacji chemicznej (dodawane podczas cięcia substancje chemiczne rozrywają wiązania siarka-siarka oraz siarka-węgiel pozostawiając liniowe łańcuchy polimerowe),
- dewulkanizacji biologicznej (dodatek odpowiednich mikroorganizmów potrafiących wiązać atomy siarki do gumy i późniejsza inkubacja w temp. 65°C przez kilka dni prowadzi do usunięcia mostków siarkowych i przekształcenia materiału w liniowe polimery) oraz
- dewulkanizacji mikrofalowej (naprzemienne działanie na gumę fal o częstotliwościach 915 MHz i 2450 MHz i energii 91 Wh/h i 392,5 Wh/h co rozgrzewa gumę do 232 – 427 °C i powoduje rozrywanie połączenia siarka-siarka i siarka-węgiel).

Jak (nie)użytkować opony?

Jedną z najgorszych metod jaką można wybrać aby pozbyć się niechcianych już opon jest składowanie ich na nielegalnych wysypiskach śmieci. Ponieważ istnieje tam ogromne ryzyko dla bezpieczeństwa środowiska naturalnego. Warunki atmosferyczne sprawiają, że opony kruszeją, stają się lepkie i ciągliwe. Powstałe z nich, po dziesiątkach a nawet setkach lat, pyły unoszą się w powietrzu dostając się do dróg oddechowych i pokarmowych ludzi i zwierząt. Zanieczyszczenia gumowe przedostają się wraz z wodą opadową do gleby, wód gruntowych, a dalej do większych zbiorników i na każdym etapie stanowią zagrożenie dla żyjących tam organizmów. Niebezpieczne jest również powstawanie pożarów takich wysypisk, ponieważ w niekontrolowany sposób do atmosfery przedostają się znaczne ilości związków reakcji spalania takie jak: dioksyny, furany, tlenki azotu i siarki oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), które mają potwierdzone działanie rakotwórcze. Dodatkowym produktem spalania jest olej pirolityczny przedostający się do gleby i wód gruntowych. Z jednej spalanej opony powstaje ok 7,5 l tej substancji.

Jakie są możliwe drogi utylizacji opon?

Spalanie

Reakcja spalania w kontrolowanych warunkach jest wykorzystywana do odzysku energetycznego ze względu na bardzo wysoką kaloryczność opon. Stosuje się ją w cementowniach, piecach do prażenia węgla wapnia, spalarniach odpadów komunalnych. Do tego celu używa się pieców bezdymnych, posiadających odpowiednie filtry zatrzymujące tlenki siarki i azotu oraz pyły. Spalanie trwa ok 10 min w 2000 °C dzięki czemu nie powstaje żużel a dioksyny i furany rozpadają się. Rozpad tych związków odbywa się bowiem w temperaturze min. 850 °C przez 2 sekundy.

Piroliza

W procesie pirolizy opony umieszczane są w piecach pirolitycznych gdzie panuje temperatura 400-700°C

bez dostępu tlenu. W trakcie pirolizy powstaje wiele związków gazowych takich jak wodór, węglowodory alifatyczne lub siarkowodor, ciekłych takich jak węglowodory aromatyczne lub oleje opałowe oraz stałe jak stal, sadza, siarczki tlenku lub cynku i węgiel aktywny. Wiele z nich można wykorzystać w procesach technologicznych, np. do produkcji pigmentów, lakierów lub jako napętniacz w mieszankach kauczukowych.

Biodegradacja

Biodegradacja to proces technologiczny prowadzony z wykorzystaniem organizmów żywych lub ich metabolitów do rozkładu złożonych związków chemicznych. Istnieją dwa pojęcia określające stopień rozkładu:

- biodegradowalność właściwa: ustalona lub przewidywana, na podstawie badań laboratoryjnych w kontrolowanych warunkach, zdolność do mikrobiologicznej degradacji tworzywa;
- biodegradowalność całkowita: rozkład materiału przez mikroorganizmy z wykorzystaniem enzymów przez nie wyprodukowanych do produktów ostatecznych jakimi są dwutlenek węgla, woda i biomasa w warunkach tlenowych czyli aerobowych oraz do dwutlenku węgla, metanu, soli nieorganicznych oraz biomasy w warunkach beztlenowych czyli anaerobowych.

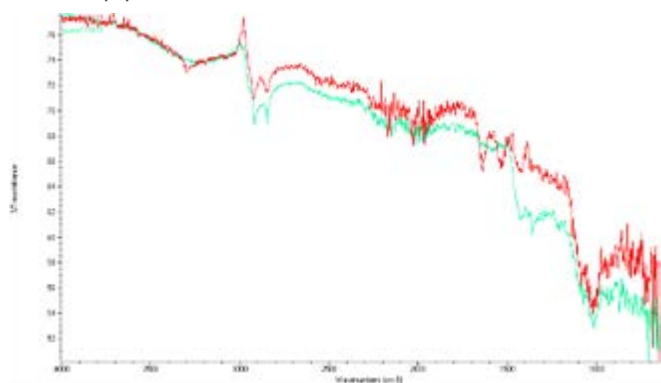
Do procesu biodegradacji wykorzystuje się bakterie lub/i grzyby. Pierwszym etapem takiego procesu jest screening mikroorganizmów, co w skrócie oznacza wybranie odpowiednich szczepów (z kolekcji lub dzikich), odpowiednie ukierunkowanie ich metabolizmu na wykorzystywanie materiału degradowanego, ewentualne modyfikacje genetyczne oraz selekcja kolonii aby rozkład materiału zachodził jak najwydajniej. W trakcie przemian komórkowych mikroorganizmów powstają metabolity w postaci enzymów, dzięki którym możliwy jest stopniowy rozkład materiału. W zależności od rodzaju produkowanych enzymów: wewnątrz i/ lub zewnątrzkomórkowych poszczególne substancje mogą ulegać rozkładowi w komórkach mikroorganizmów lub poza nimi. Oczywiście proces biodegradacji jest uzależniony od wielu czynników np. pH środowiska, temperatury, składu i porowatości materiału, jego fazy krystalicznej lub amorficznej, co wpływa między innymi na czas prowadzonego procesu lub jego wydajność.

Najlepiej zbadany został proces odsiarczania elastomerów przez mikroorganizmy i po udoskonaleniu tej metody oraz przeniesieniu jej na większą skalę jest szansa na zwiększenie poziomu recyklingu opon. Jednak pierwsze badania dotyczące biodegradacji opon miały zupełnie inny cel. Chodziło o poznanie warunków, w których opony tracą swoje pożądane właściwości tak aby przemysł mógł wytworzyć produkty bardziej trwałe i o wyższej jakości. Oczywiście takie postępowanie jest korzystne dla przemysłu i odbiorców opon jednak bardzo szkodliwe dla środowiska i generujące wiele problemów ekologicznych. Ponieważ im trwalszy materiał tym dłużej pozostanie w środowisku i tym trudniej przeprowadzić na nim proces biodegradacji.

Istotnymi enzymami w biodegradacji opon są te z klasy oksydoreduktaz i hydrolaz. Najczęściej są wydzielane po-

zakomórkowo i wykazują zdolność do przekształcania lub utleniania substancji nierozpuszczalnych w wodzie w łatwiej przyswajalne źródło węgla dla mikroorganizmów. Oksygenazy są enzymami, które biorą udział w degradacji węglowodorów. Dehydrogenazy katalizują reakcje odwodornienia, które przebiegają podczas utleniania związków organicznych. Aktywność lipaz informuje o przebiegu degradacji węglowodorów przez podobieństwo w mechanizmie rozkładu lipidów i węglowodorów.

Aby kontrolować proces biodegradacji sprawdza się np. aktywność oddechową, aktywność lipaz lub stężenie białka, jednak jedną z ciekawszych metod jest analiza spektroskopowa FTIR, dzięki której można określić jakie grupy funkcyjne występują w badanej próbce materiału i tym samym ocenić jego stopień rozkładu. Metoda ta polega na pomiarze absorbancji promieniowania podczerwonego o różnych długościach fal przez umieszczoną w spektrofotometrze próbkę. Na poniższym widmie przedstawiono porównanie wyników procesu biodegradacji gumy prowadzonego z udziałem szczepu *Pseudomonas* sp. hodowli szczepu *Pseudomonas* sp po 7 i 24 dobie.

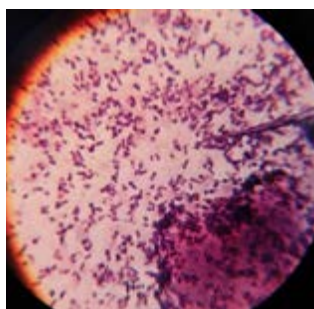


Widmo 1. Widmo spektroskopowe porównujące materiał oponiarski po 7 i 24 dobach prowadzenia procesu biodegradacji – intensywnie zachodzący proces degradacji.

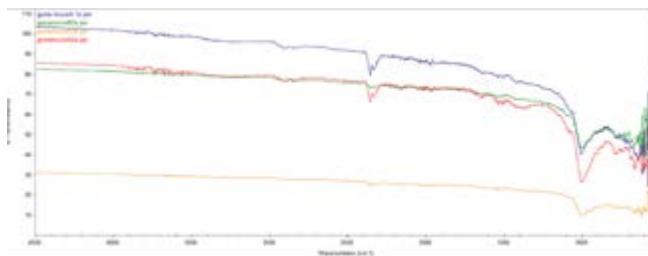
W niesterylnym materiale gumowym bytują różne mikroorganizmy, dla których guma oponiarska jest źródłem węgla. Co zostało przedstawione w badaniu płytkowym (Zdjęcie 3.), są to drożdżki oraz laseczki przetrwalnikujące (Zdjęcie 4.). Kolejnym mikroorganizmem posiadającym zdolność do degradacji opon jest grzyb z rodzaju *Mucor circinelloides*. Dodatkowym jego atutem jest jednoczesne wytwarzanie znaczących ilości lakaz, które rozkładają złożone związki, takie jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenyle oraz ksenobiotyki, dzięki niskiej specyficzności substratowej.



Zdjęcie 3. Badanie płytkowe

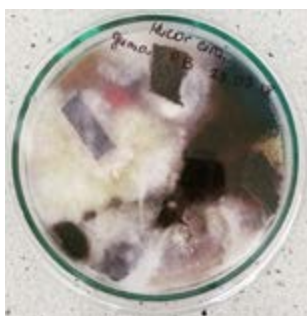


Zdjęcie 4. Obserwacja mikroskopowa po barwieniu Grama



Widmo 2. Zestawienie wyników z 4 tygodniowego procesu biodegradacji gumy oponiarskiej z zastosowaniem *Mucor circinelloides*.

Na oponie leżącej na otwartej przestrzeni przez okres około 30 lat rozwija się wiele gatunków bakterii i grzybów pomimo, iż wydaje się, że guma oponiarska nie jest atrakcyjnym miejscem dla drobnoustrojów. Na przedstawionym zdjęciu (Zdjęcie 5.) widać różnorodność tych mikroorganizmów, a dodatkowo są one w stanie produkować substancje, które można później wykorzystywać do różnych celów jak np. lipidy czy różnego rodzaju związki barwne. W tym celu należałoby wyizolować każdy szczep i zweryfikować jakie wytwarza produkty przemiany materii, dalej można by ukierunkować badania na jak najwydajniejszy wzrost wybranych szczepów. Mogłoby to nie



Zdjęcie 5. Hodowla płytkowa drobnoustrojów bytujących naturalnie na gumie oponowej.

tylko pomóc w redukcji w bezpieczny sposób odpadów gumowych ale również przyczynić się do produkcji substancji chemicznych przy bardzo niskim nakładzie finansowym i energetycznym.

Zwiększanie świadomości społeczeństwa dotyczącej gospodarki odpadami gumowymi jest nie bez znaczenia dla bezpieczeństwa i zdrowia ludzi ale i całego ekosystemu. Poszerzając wiedzę w tym zakresie i podejmując już niewielkie działania na skalę lokalną w dużym stopniu poprawia się jakość życia oraz przyczynia się do tego, że odpowiednie postępowanie z odpadami staje się naturalne, a tym samym łatwe. Zabezpiecza to przyszłe pokolenia przed popełnianiem błędów ekologicznych na większą skalę i nieuchronną dewastacją planety. Ostatecznie głównym powodem badań oraz działań związanych z postępowaniem z odpadami gumowymi i nie tylko jest chęć ochrony całego istnienia na Ziemi, którą możemy nazywać Domem. ■

Zwiększanie świadomości społeczeństwa dotyczącej gospodarki odpadami gumowymi jest nie bez znaczenia dla bezpieczeństwa i zdrowia ludzi ale i całego ekosystemu. Poszerzając wiedzę w tym zakresie i podejmując już niewielkie działania na skalę lokalną w dużym stopniu poprawia się jakość życia oraz przyczynia się do tego, że odpowiednie postępowanie z odpadami staje się naturalne, a tym samym łatwe. Zabezpiecza to przyszłe pokolenia przed popełnianiem błędów ekologicznych na większą skalę i nieuchronną dewastacją planety. Ostatecznie głównym powodem badań oraz działań związanych z postępowaniem z odpadami gumowymi i nie tylko jest chęć ochrony całego istnienia na Ziemi, którą możemy nazywać Domem. ■