

# Analiza produktów degradacji emitowanych podczas regeneracji gumy

Krzysztof Formela, Marta Przybysz-Romatowska, Łukasz Zedler, Mariusz Marć

Wyznaczenie profilu emisji oraz wytypowanie charakterystycznych związków chemicznych uwalnianych z powierzchni opracowanych materiałów polimerowych może stanowić jeden z elementów kontroli ich jakości. W pracy przedstawiono wyniki badań emisji związków chemicznych z grupy lotnych związków organicznych uwalnianych z odpadów gumowych podczas ich przetworstwa przy użyciu współbieżnej wyłaczarki dwuślimakowej. Ponadto, przedstawiono wyniki badań wstępnych nad wykorzystaniem próbników pasywnych podczas kontroli jakości otrzymanych produktów recyklingu materiałowego odpadów gumowych.

Rosnący popyt na opony samochodowe, wynikający m.in. z rosnącej liczby pojazdów, przekłada się na wzrost ilości zużytych opon, które stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego. Szacunkowe dane wskazują, że każdego roku z eksploatacji wycofuje się około 1000 mln sztuk zużytych opon samochodowych, z czego ponad 50% jest porzucana, nielegalnie składowana lub spalana (odzysk energetyczny). Prognozy wskazują, że do 2030 roku ilość zużytych opon samochodowych wzrośnie do 1200 mln rocznie [1].

Jednym z rozwiązań problemu zużytych opon jest odzysk energetyczny, przykładowo w Polsce ok. 80% zużytych opon utylizowana jest tą metodą. Alternatywę stanowi proekologiczny recykling materiałowy odpadów gumowych [2], obejmujący mechaniczne rozdrabnianie, pirolizę oraz regenerację/dewulkanizację.

Proces regeneracji stanowi kombinację różnego rodzaju przemian, takich jak dekompozycja wiązań sieciujących, depolimeryzacja, utlenianie oraz degradacja łańcucha głównego kauczuku. Otrzymany regenerat gumowy można przetwarzać, formować, a po dodaniu zespołu sieciującego ponownie wulkanizować [3]. Warto zaznaczyć, że reaktywnemu przetworstwu polimerów towarzyszy z reguły emisja niskocząsteczkowych produktów degradacji [4, 5], co nie tylko wpływa w sposób istotny na jakość powietrza wewnątrz pomieszczenia (stanowiska pracy), ale również może być rozpatrywane jako dodatkowy czynnik określający jakość otrzymanego produktu [6].

Na rysunku 1 przedstawiono zależność pomiędzy emisją lotnych związków organicznych formowanymi w wyniku procesów degradacji, a właściwościami użytkowymi materiałów polimerowych.

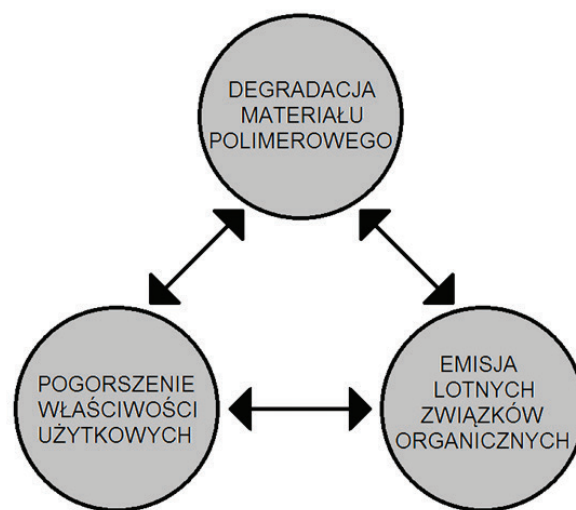
Do prowadzenia tego typu badań najbardziej optymalne wydaje się stosowanie techniki chromatografii gazowej (GC), której zastosowanie na etapie oznaczeń końcowych pozwala na zdefiniowanie rodzaju oraz ilości związków chemicznych z grupy lotnych związków organicznych (LZO) obecnych w fazie gazowej. Należy jednak mieć na uwadze fakt, iż bardzo istotne, z punktu widzenia prowadzenia badań składu fazy gazowej, jest zastosowanie odpowiedniej techniki izolacji i/lub wzbogacania analitów. Z tego względu w rutynowych analizach jakości powietrza wewnętrznego, na etapie pobierania próbek analitów z fazy gazo-

wej wykorzystywane są techniki pasywne (próbniki pasywne typu dyfuzyjnego lub permeacyjnego) oraz techniki dynamiczne (przepuszczanie zdefiniowanej objętości gazu przez rurkę wypełnioną odpowiednim złożem sorpcyjnym lub kriopułapkę).

W celu określenia szerokiego spektrum związków organicznych emitowanych do fazy gazowej z wytworzonych materiałów polimerowych lub gumy najczęściej badania prowadzone są z wykorzystaniem stacjonarnych komór emisyjnych lub odpowiedniego rozwiązania aparaturowego w zakresie techniki analizy fazy nadpowierzchniowej (możliwość pracy w trybie dynamicznym lub statycznym) [8–10].

## BADANIA WŁASNE

Na rysunku 2 przedstawiono wygląd produktu na wyjściu z głowicy wyłaczarki (proces prowadzony dla temperatury cylindra wyłaczarki: 120–150°C, wydajność procesu: 2,5 kg/h). Zaobserwowano, że zastosowanie temperatury w zakresie 120–



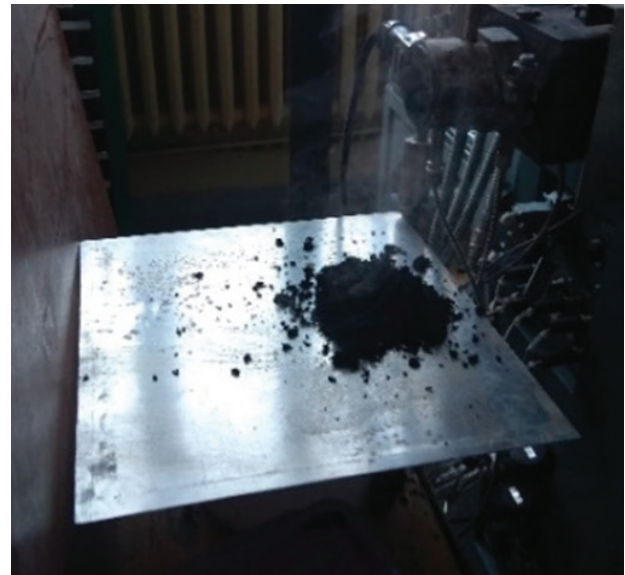
Rys. 1. Zależność pomiędzy emisją lotnych związków organicznych, degradacją materiału polimerowego oraz jego właściwościami [7]

150°C podczas wyłaczania miaz gumowego skutkuje emisją szkodliwych dymów z głowicy. Obecność niskoząsteczkowych produktów degradacji wskazuje na zachodzące procesy dezintegracji sieci przestrzennej oraz częściowej degradacji łańcucha głównego węglowodoru kauczukowego.

W celu lepszego zrozumienia procesów zachodzących podczas reaktywnego wyłaczania odpadów gumowych wykorzystano technikę analizy fazy nadpowierzchniowej pracującej w trybie statycznego pobierania analitów z fazy gazowej (etap sezonowania i pobierania próbek). Identyfikację związków chemicznych z grupy LZO uwalnianych z próbek regeneratów przeprowadzono z zastosowaniem techniki chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas (SHS-GC-MS). Wyniki zrealizowanych badań przedstawiono w tabeli 1.

Uzyskane wyniki wskazują, że lotnymi związkami emitowanymi z regeneratu gumowego, które udało się scharakteryzować przy użyciu zastosowanej metodyki, były: aceton, metakroleina, 2-metylofuran, keton metyloowo-winyłowy, keton metyloowo-izobutyłowy, cykloheksanon i benzotiazol. Zaobserwowano, że wzrost temperatury inkubacji wpłynął na wzrost zawartości lotnych związków organicznych emitowanych z odpadów gumowych, przy czym poziom emisji dla GTR 0,4 był znacznie wyższy niż w przypadku próbki regeneratu oznaczonego jako GTR-AUTO EXT. Warto w tym miejscu zaznaczyć, że na ostateczny wynik pomiarów wpływa emisja produktów gazowych podczas przetwórstwa miaz gumowego, a następnie wychładzania otrzymanego regeneratu gumowego do temperatury pokojowej.

Podczas dalszych badań postanowiono określić profil emisji związków z grupy LZO podczas kontroli jakości regeneratu gumowego. W tym celu, próbniki pasywne typu dyfuzyjnego Radiello® wypełnione złożem sorpcyjnym Carborgaph 4 zamontowano w pomieszczeniu, w którym określano optymalny czas wulkanizacji mieszanek kauczukowych. Czas ekspozycji

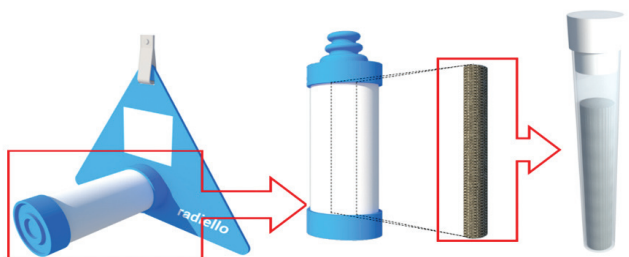


Rys. 2. Wygląd regeneratu gumowego otrzymywanego metodą ciągłą (temperatura cylindra wyłaczarki: 120-150°C, wydajność procesu: 2,5 kg/h)

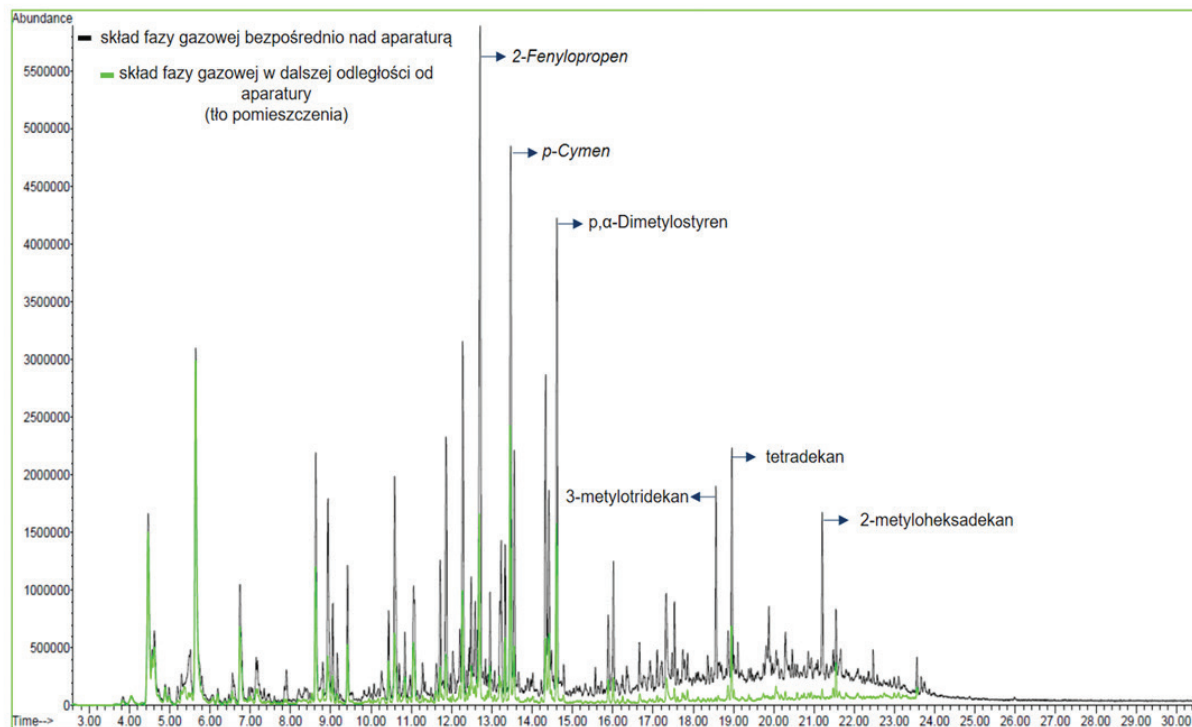
próbników w pomieszczeniu wynosił 48 h. Średnia temperatura panująca w pomieszczeniu w trakcie prowadzonych badań wynosiła  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ , natomiast średnia względna wilgotność wynosiła  $50 \pm 5\%$ . Każdorazowo po dwa próbniki pasywne umieszczano w dwóch istotnych miejscach pomieszczenia: (I) bezpośrednio nad aparaturą do kontroli jakości regeneratu; (II) w odległości ok. 2 m od aparatury (wyznaczenie tła pomieszczenia). Widok ogólny próbników pasywnych typu dyfuzyjnego Radiello® oraz ich rozmieszczenie w pomieszczeniu przedstawiono na rysunku 3.

Tabela 1. Charakterystyka lotnych związków emitowanych z miaz gumowego frakcja do 0,4 mm (oznaczenie: GTR 0,4) oraz regeneratu gumowego otrzymanego autotermicznie (oznaczenie: GTR-AUTO EXT - miaz gumowy regenerowany przy użyciu wyłaczarki dwuślimakowej (temperatura: 60°C, autotermicznie)) określono techniką SHS-GC-MS w 50°C oraz 100°C

Związek (mg/kg próbki)	GTR 0,4		GTR-AUTO EXT	
	Temperatura podczas analizy			
	50°C	100°C	50°C	100°C
aceton	4,0	4,0	-	-
metakroleina	1,2	1,1	-	-
2-metylofuran	1,2	1,3	-	-
keton metyloowo-winyłowy	0,7	1,2	-	-
keton metyloowo-izobutyłowy	7,1	15,1	-	1,0
cykloheksanon	0,8	3,5	-	0,5
benzotiazol	-	3,8	-	1,2
<b>Całkowita zawartość</b>	<b>15,0</b>	<b>30,0</b>	<b>-</b>	<b>-2,7</b>



Rys. 3. Rozmieszczenie próbników pasywnych służących do pobierania próbek analitów z grupy LZO z fazy gazowej podczas wyznaczania optymalnego czasu wulkanizacji dla modyfikowanych regeneratów gumowych



Rys. 4. Zestawienie chromatogramów uzyskanych w wyniku analizy fazy gazowej bezpośrednio nad wulkametrem (oznaczone kolorem czarnym) oraz fazy gazowej w odległości 2 m od aparatury - tło pomieszczenia (oznaczone kolorem zielonym)

Po upływie zdefiniowanego czasu ekspozycji, złoża sorpcyjne umieszczone wewnątrz próbników pasywnych poddano procesowi ekstrakcji z wykorzystaniem techniki dwuetapowej termicznej desorpcji (TD). Na etapie oznaczeń końcowych (rozdzielnie oraz identyfikacja uwolnionych ze złoża sorpcyjnego związków organicznych) wykorzystano technikę chromatografii gazowej zintegrowanej ze spektrometrem mas (GC-MS). Zestawienie przykładowych chromatogramów uzyskanych w wyniku przeprowadzonych analiz przedstawiono na rysunku 4. Dokonując interpretacji zobrazowanych na rysunku 4 wyników, można zauważyć wyraźną różnicę pomiędzy składem fazy gazowej w bezpośrednim sąsiedztwie aparatury, a w znacznej odległości od niej. Wystąpienie tego typu zjawiska, może stanowić podstawę do wysunięcia wniosku, że wykorzystywana aparatura stanowi istotne źródło emisji związków chemicznych z grupy LZO do powietrza wewnętrznego, wpływając na kształtowanie jego jakości. Ponadto, zauważono, że do fazy gazowej emitowane są związki z grupy węglowodorów aromatycznych, które mogą stanowić produkty rozkładu kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) oraz węglowodory alifatyczne będące efektem rozkładu próbek materiałów wykonanych z kauczuku naturalnego (NR).

#### PODSUMOWANIE

Uzyskiwane informacje analityczne, związane z identyfikacją związków chemicznych z grupy LZO uwalnianych do fazy gazowej w trakcie procesu wytwarzania regeneratów gumowych oraz kontroli ich jakości, mogą stanowić podstawę do zastosowania odpowiednich zabiegów technologicznych, mających na celu poprawę jakości produktów recyklingu odpadów gumowych oraz zidentyfikowanie tych istotnych składników, które mają największy wpływ na kształtowanie powietrza wewnętrznego. Kompleksowa analiza związków chemicznych z grupy lotnych związków organicznych umożliwia ocenę wpływu warunków wytwarzania i kontroli jakości regeneratów gumowych na środowisko pracy. Przedstawione badania mają charakter interdyscyplinarny,

łącący chemię, inżynierię materiałową i inżynierię chemiczną, co pozwala na bardziej szczegółową charakterystykę właściwości użytkowych materiałów wykonanych z gumy odpadowej.

#### LITERATURA

- [1] B.S. Thomas, R.C. Gupta: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2016, 54, 1323–1333.
- [2] K. Formela, M. Cysewska, J. Haponiuk: *Przem. Chem.* 2012, 91, 2175–2180.
- [3] L. Asaroa, M. Grattona, S. Segharb, N. Adt Hocine: *Resour. Conserv. Recy.* 2018, 133, 250–262.
- [4] K. Formela, M. Marć, S. Wang, M.R. Saeb: *Polym. Test.* 2017, 60, 405–412.
- [5] M. Przybysz, M. Marć, M. Klein, M.R. Saeb, K. Formela: *Polym. Test.* 2018, 67, 513–521.
- [6] M. Gągól, G. Boczkaj, J. Haponiuk, K. Formela: *Polym. Degrad. Stab.* 2015, 119, 113–120.
- [7] K. Formela, M. Gągól, J. Haponiuk: *Przem. Chem.* 2015, 94, 1286–1290.
- [8] M. Marć, B. Zabiegała: *Microchem. J.* 2017, 133, 496–505.
- [9] M. Marć: *Trends Anal. Chem.* 2017, 97, 297–308.
- [10] M. Marć, J. Namieśnik, B. Zabiegała: *Build. Environ.* 2017, 123, 1–13.

#### Podziękowanie

Praca została wykonana w ramach projektu nr LIDER/6/0035/L-8/16/NCBR/2017 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

**dr inż. Krzysztof Formela**

**mgr inż. Marta Przybysz-Romatowska**

**mgr inż. Łukasz Zedler**

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Polimerów

**dr inż. Mariusz Marć**

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Analitycznej