

Biodegradowalne polimery i tworzywa

Andrej Kržan





Tradycyjne tworzywa sztuczne to materiały składające się z polimerów syntetycznych. Większość z nich nie występuje w środowisku naturalnym więc nie ulega biodegradacji. Postęp w dziedzinie badań nad zależnościami pomiędzy strukturą i właściwościami polimerów a mechanizmami ich degradacji doprowadził do rozwoju nowych materiałów polimerowych zachowujących właściwości i użyteczność tradycyjnych tworzyw sztucznych ale ulegających biodegradacji. Niniejsza publikacja przedstawia podstawowe zasady dotyczące tworzyw biodegradowalnych związane z ich właściwościami, produkcją, klasyfikacją, standaryzacją oraz oddziaływaniem na środowisko.

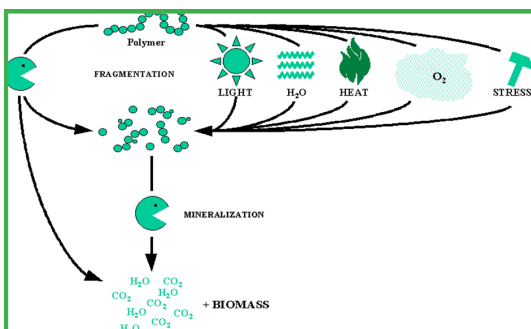
Polimer – substancja chemiczna o wysokiej masie molowej, która składa się z wielokrotnie powtarzających się jednostek strukturalnych

Tworzywo sztuczne – materiał zawierający jako główny składnik polimer(y)

Tworzywa biodegradowalne – tworzywa, które są w pełni rozkładane przez żywe organizmy, w warunkach tlenowych lub beztlenowych, do dwutlenku węgla/metanu, wody, biomasy i związków nieorganicznych

Biodegradacja

Biodegradacja (degradacja biotyczna) jest specyficzną właściwością niektórych polimerów, z których wykonane są tworzywa. Jest to proces, w którym materiał polimerowy rozkłada się pod wpływem czynników biotycznych (żywych organizmów). Mikroorganizmy (bakterie, grzyby, glony) rozpoznają polimery jako źródło związków organicznych (np. proste monosacharydy, aminokwasy, itd.), które przetwarzają na



energię potrzebną do życia. Innymi słowy, polimery biodegradowalne traktowane są jako źródło pożywienia. Pod wpływem enzymów wewnątrz- i zewnątrzkomórkowych (endo- i egzoenzymy) polimer ulega reakcjom chemicznym i degraduje w procesie cięcia łańcucha polimerowego, utleniania, itp. W wyniku tego procesu, na który może mieć wpływ szereg różnych czynników, powstają coraz mniejsze cząsteczki, będące substratami wchodzącymi w cykle metaboliczne wielu procesów komórkowych (np. cyklu Krebsa), w których wytwarzana jest energia, woda, dwutlenek węgla, biomasa i wiele innych podstawowych produktów rozkładu. Te produkty są nietoksyczne i występują normalnie w przyrodzie oraz w organizmach żywych. To sprawia, że wykorzystując proces biodegradacji można z tworzywa otrzymać składniki naturalne. Proces, w którym substancja organiczna, taka jak polimer, jest przekształcana w prosty związek nieorganiczny, taki jak dwutlenek węgla, nazywa się **mineralizacją**.

Na proces biodegradacji wpływa wiele czynników - struktura polimeru, rodzaj enzymu wytwarzanego przez różne mikroorganizmy, a także zmienne warunki zachodzących reakcji co sprawia, że trudno jest ten proces zdefiniować jednoznacznie. Zasadniczo, reakcje chemiczne zachodzące podczas biodegradacji można podzielić na dwie grupy:

reakcje utleniania oraz **hydrolizy**. Reakcje te mogą przebiegać jednocześnie lub kolejno. Rozkład polimerów kondensacyjnych (np. poliestry i poliamidy) odbywa się zwykle poprzez hydrolizę, podczas gdy rozkład polimerów, w których główny łańcuch zawiera tylko atomy węgla (np. alkohol poliwinylowy, lignina) obejmuje utlenianie, po którym może następować hydroliza produktów utleniania.

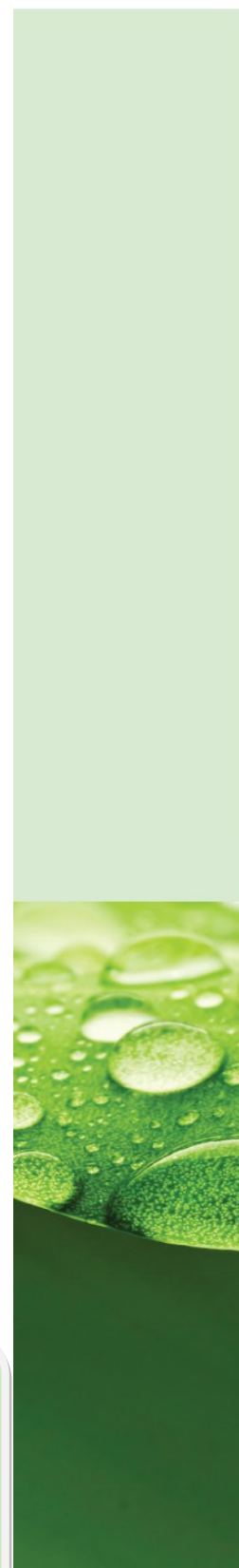
Mikroorganizmy rozpoznają polimery biodegradowalne jako źródło pożywienia

Na poziomie makroskopowym, degradację możemy zaobserwować poprzez zmianę i pogorszenie się podstawowych właściwości materiału (np. zwijanie, łamanie, fragmentacja, itp.). Zmiany te są przede wszystkim wynikiem skracania się łańcucha polimerowego, którego długość wpływa na właściwości polimerów i tworzyw. Analitycznie, zmiany na poziomie molekularnym obserwujemy poprzez pomiar stężenia grup funkcyjnych powstałych podczas degradacji. Do określenia ilości grup karbonylowych (-C=O-), które powstają podczas procesu utleniania, najczęściej stosuje się spektroskopię w podczerwieni. Choć obecność i stężenie tych grup świadczy o zachodzeniu procesu i powstawaniu nieodwracalnych zmian chemicznych w polimerze, który staje się bardziej podatny na rozrywanie łańcucha to jednak występowanie grup karbonylowych nie oznacza, że zmiany te znacząco wpływają na właściwości mechaniczne materiału. Rozpad łańcucha polimeru jest analizowany bezpośrednio za pomocą pomiaru rozkładu mas molowych polimeru. Masy molowe można wyznaczyć poprzez pomiar lepkości stopu lub roztworu, przy użyciu chromatografii żelowej lub w przypadku niższych mas - spektrometrii masowej. To daje nam informacje na temat statystycznego rozkładu mas molowych lub średniej masy molowej (średnia długość łańcuchów polimeru) i zakresu rozkładu długości łańcuchów. Skrócenie łańcuchów polimerowych skutkuje utratą własności mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie, zginanie czy wydłużenie przy zerwaniu. Użytkownicy mogą obserwować efekty degradacji (pogorszenia się właściwości mechanicznych) jako pogorszenie się nośności lub szybki i prosty rozkład materiału. Na proces ten mogą mieć wpływ czynniki nieożywione (np. promieniowanie ultrafioletowe, ciepło, woda), jak również ożywione (procesy enzymatyczne).

Decompozycja zazwyczaj zaczyna się od **fragmentacji**, to znaczy materiał pod wpływem czynników ożywionych bądź nieożywionych ulega rozkładowi chemicznemu co pociąga za sobą rozkład mechaniczny (fragmentację). W kolejnym etapie, produkty tego rozkładu są mineralizowane przez drobnoustroje. Ten drugi etap jest właściwym procesem biodegradacji, ponieważ częściowo zdegradowany polimer (fragmenty) jest metabolizowany do produktów końcowych. Innym przykładem degradacji jest oksydegradacja, gdzie pod wpływem ciepła i promieniowania UV materiał szybko ulega rozdrobnieniu, dzięki specjalnym dodatkom, jednak w tym przypadku cięcie łańcuchów zachodzi bardzo powoli, mineralizacja jest nieznaczna co oznacza, że rozdrobniony polimer nie jest podatny na biodegradację.

Końcowy etap biodegradacji określany jest na podstawie stopnia mineralizacji. Ponieważ węgiel organiczny jest przekształcany w dwutlenek węgla w procesie oddychania, najbardziej rozpowszechnioną metodą monitorowania tego

FRAGMENTACJA
+
MINERALIZACJA
=
BIODEGRADACJA



procesu jest pomiar ilości wydzielonego dwutlenku węgla w układzie zamkniętym. Aby zapewnić uzyskanie prawidłowych wyników, w układzie tym muszą być utrzymane odpowiednie warunki (wilgotność, temperatura, pH, brak substancji toksycznych), niezbędne do prawidłowego funkcjonowania mikroorganizmów.

Metoda polega na umieszczeniu w układzie zamkniętym, w odpowiednim środowisku badawczym określonej ilości polimeru o znanej strukturze i masie. Następnie dokonuje się precyzyjnych pomiarów dwutlenku węgla, w celu ustalenia jaka ilość węgla uległa konwersji do dwutlenku węgla w trakcie procesu biodegradacji. W istocie proces jest podobny do metabolizmu człowieka, w którym spożyte pożywienie jest przekształcane w energię a wydychany dwutlenek węgla jest pozostałością tego procesu. Ewentualnie, biodegradacja może być monitorowana na podstawie pomiaru zużycia tlenu (który jest przekształcany do dwutlenku węgla) w układzie zamkniętym. Najczęściej stosowaną metodą do określania stopnia biodegradacji jest jednak pomiar uwolnionego dwutlenku węgla. W związku z tym, że metoda ta jest powszechnie stosowana dostępne są zautomatyzowane urządzenia, które wyznaczają z dużą precyzją stopień biodegradacji polimeru. Niezależnie od pomiaru dwutlenku węgla, powinno się także zbadać inne parametry procesu biodegradacji oraz określić występowanie odpowiednich dla tego procesu mikroorganizmów, na przykład takich jakie występują w dojrzałym kompoście.

Podczas oddychania tlenowego, węgiel z polimeru jest przekształcany do dwutlenku węgla

Istnieje szereg drobnoustrojów zdolnych do biodegradacji polimerów. Różnią się one od siebie dość znacznie, gdyż są aktywne w różnych warunkach (wilgotność, pH, temperatura, zasolenie, itd.), co sprawia że są mniej lub bardziej wyspecjalizowane w rozkładaniu różnych podłoży, zależnie od ich układów enzymatycznych. Uwarunkowania te w dużym stopniu określają jaki rodzaj substancji są one w stanie rozłożyć. Przykładem takiej specjalizacji może być grzyb *Phanerochaete chrysosporium* oraz inne grzyby wywołujące białą zgniliznę drzew, w środowisku naturalnym rozkładające ligninę za pomocą oksydazy - enzymu katalizującego utlenianie.

Do celów naukowych, stosuje się mikroorganizmy, które występują w środowisku naturalnym lub środowisku o podwyższonej aktywności mikrobiologicznej (np. kompost, ścieki, stacje uzdatniania wody) lub w miejscach, w których znajduje się materiał, który chcemy poddać rozkładowi (np. zakłady produkcyjne). Zakłada się, że takie środowiska zawierają mikroorganizmy, które przystosowały się do rozkładu nowych substancji w wyniku doboru naturalnego. Stosowanie wyselekcjonowanych mikroorganizmów jest ograniczone jedynie do celów naukowych, w praktyce stosuje się naturalne i stabilne systemy, bezpieczne dla środowiska (np. kompostowanie).

Wszystko to prowadzi do ważnego pytania: **jak długo powinien trwać proces biodegradacji by miał on wartość praktyczną?** W zasadzie, można powiedzieć, że każdy materiał organiczny, a więc także klasyczne tworzywa sztuczne, ulega degradacji mechanicznej i chemicznej pod wpływem środowiska oraz mikroorganizmów. Może to





jednak trwać bardzo długo. Z praktycznego punktu widzenia, jest niezmiernie ważne, aby poznać szybkość rozpadu i mineralizacji. Jest to istotne, zarówno w odniesieniu do użyteczności tworzywa, które zgodnie z przeznaczeniem musi posiadać odpowiednie właściwości (np. szczelność, wytrzymałość na obciążenia), jak również w zakresie wpływu na środowisko produktów jego rozkładu (np. powstałych fragmentów).

Przykładem materiałów, dla których szybkość biodegradacji jest istotna i ujęta w ramy czasowe są **tworzywa kompostowalne**. Tradycyjne tworzywa sztuczne pozostają niezmienione podczas cyklu kompostowania trwającego kilka tygodni i muszą być usunięte z kompostu, w przeciwnym razie pozostaną one w środowisku naturalnym. Jeśli fragmenty tworzywa nie ulegają mineralizacji, kompost będzie zawierał rozdrobniony materiał, którego długoterminowy wpływ na przyrodę ożywioną i nieożywioną nie jest znany. Stanowi to pewne ryzyko ponieważ fragmenty rozproszone w środowisku naturalnym trudno zebrać, co powoduje, iż pozostaną tam przez długi okres czasu. Natomiast tworzywa kompostowalne będą ulegać degradacji podczas cyklu kompostowania a proces mineralizacji rozpocznie się w okresie wymaganym dla biodegradacji bioodpadów (np. trawa, kuchenne odpady organiczne). Jedynie w przypadku tworzyw kompostowalnych możemy być pewni, że żadne substancje o nieznanym wpływie na środowisko nie zostaną wprowadzone do środowiska naturalnego.

Różnice pomiędzy degradacją tworzyw tradycyjnych i kompostowalnych polegają na różnym stopniu zaawansowania procesów rozkładu i mineralizacji. Musimy wiedzieć jak długo trwa proces biodegradacji ponieważ ma to wpływ na sposób użytkowania gotowego wyrobu oraz na wybór właściwego postępowania kiedy staje się on odpadem.

Biodegradowalne czy kompostowalne?

Tworzywa kompostowalne należą do tworzyw biodegradowalnych, które ulegają rozkładowi biologicznemu w warunkach kompostowania w stosunkowo krótkim okresie czasu.

- ◇ **Kompostowalny zawsze oznacza biodegradowalny.**
- ◇ **Biodegradowalny niekoniecznie musi oznaczać kompostowalny.**

Najczęściej stosowanym kryterium biodegradacji tworzyw sztucznych podczas kompostowania jest to, że tempo ich fragmentacji musi nadążyć za cyklem procesu kompostowania, jednak mineralizacja może potrwać dłużej. W przypadku tworzyw biodegradowalnych wykorzystywanych np. w rolnictwie proces ich biodegradacji może trwać dłużej. Przyjmuje się, że tworzywa kompostowalne są zawsze biodegradowalne, natomiast tworzywa biodegradowalne niekoniecznie muszą być kompostowalne (ponieważ biodegradacja może przebiegać dłużej niż jest to wymagane w przypadku kompostowania). W związku z tym tworzywa kompostowalne stanowią podgrupę tworzyw biodegradowalnych.

Materiały

Podatność polimerów i tworzyw na biodegradację zależy przede wszystkim od ich struktury chemicznej. Z tego powodu, pochodzenie polimerów, czy są one otrzymywane ze źródeł odnawialnych (biomasa) czy nieodnawialnych (źródła kopalne), nie odnosi się



do pojęcia biodegradacji. Istotna jest założona struktura polimeru. Polimery biodegradowalne mogą być otrzymywane z obu tych źródeł.

Panuje powszechne błędne przekonanie, że wszystkie polimery biodegradowalne są otrzymywane ze źródeł odnawialnych!

Tworzywa biodegradowalne mogą być otrzymywane zarówno ze źródeł odnawialnych jak i nieodnawialnych!

Produkcja polimerów biodegradowalnych może przebiegać różnymi metodami: syntetycznymi (chemicznymi) lub biotechnologicznymi (z udziałem mikroorganizmów lub enzymów) bez wpływu na biodegradację materiału. Najczęściej stosowanymi metodami są:

- Produkcja tworzyw sztucznych z polimerów naturalnych na drodze mechanicznej (np. ze skrobi) lub chemicznej.
- Synteza chemiczna polimerów z monomerów otrzymanych poprzez biotechnologiczną konwersję ze źródeł odnawialnych (np. otrzymywanie kwasu mlekowego, poprzez fermentację cukrów, do produkcji PLA). W tym wypadku polimer jest produkowany chemicznie na bazie źródeł odnawialnych.
- Produkcja polimerów na drodze biotechnologicznej ze źródeł odnawialnych (np. fermentacja cukrów przez mikroorganizmy prowadząca do syntezy termoplastycznych poliestrów alifatycznych takich jak PHB).
- Chemiczna synteza polimerów na bazie składników otrzymanych poprzez procesy petrochemiczne ze źródeł nieodnawialnych.

Dziś na rynku komercyjnie produkowane tworzywa biodegradowalne oferuje coraz więcej producentów. Najczęściej występujące materiały mogą być sklasyfikowane w następujących grupach:

- Tworzywa na bazie skrobi
- Tworzywa na bazie PLA
- Tworzywa na bazie PHA (PHB, PHBV, itp.)
- Tworzywa na bazie poliestrów alifatyczno-aromatycznych
- Tworzywa na bazie celulozy (np. celofan, itp.)
- Tworzywa na bazie ligniny

Wszystkie składniki tworzywa muszą być biodegradowalne!

Oprócz samego polimeru, tworzywa zawierają także inne materiały i/lub dodatki co determinuje ich możliwości przetwórcze i tym samym właściwości produktu końcowego. Tworzywa mogą zawierać: stabilizatory, smary, barwniki, wypełniacze, itp. W przypadku tworzyw biodegradowalnych istotnym jest aby te dodatki również były biodegradowalne. Normy dla tworzyw kompostowalnych wymagają wykonania testów wszystkich dodatków i innych materiałów (tusz, barwniki) użytych do wytworzenia produktu końcowego, dla potwierdzenia braku ich negatywnego wpływu na otrzymywany kompost.

Istnieją również różne **kompozyty** zawierające naturalne składniki (biokompozyty). Kompozyt jest mieszaniną polimerów lub tworzyw i wypełniaczy dodawanych w celu poprawy ich właściwości chemicznych lub mechanicznych albo w celu obniżenia ceny materiału. Biokompozyty bardzo często zawierają włókna naturalne (np. konopie) czy mączkę drzewną.

Chemicznie niemodyfikowane naturalne napełniacze są biodegradowalne z założenia, jednak sam polimer również musi być biodegradowalny (np. PLA wypełniony naturalnymi włóknami) tak, by otrzymać kompozyt biodegradowalny. Powszechnym



błędem jest wprowadzanie naturalnych wypełniaczy (np. skrobi czy mączki drzewnej) do materiału nieulegającego biodegradacji spodziewając się uzyskać tym sposobem materiał biodegradowalny. Naturalne wypełniacze nieorganiczne są niebiodegradowalne i pojęcie biodegradowalności nie ma do nich zastosowania

Oddziaływanie tworzyw biodegradowalnych

Istnieją dwa główne aspekty, na podstawie których, konsument decyduje się na wybór tworzywa sztucznego: **ekonomiczno/komercyjny** i aspekt **środowiskowy**. Mimo iż aspekty środowiskowy i ekonomiczno/komercyjny nie powinny być traktowane oddzielnie, to jednak w praktyce aspektem przeważającym jest końcowa cena produktu.

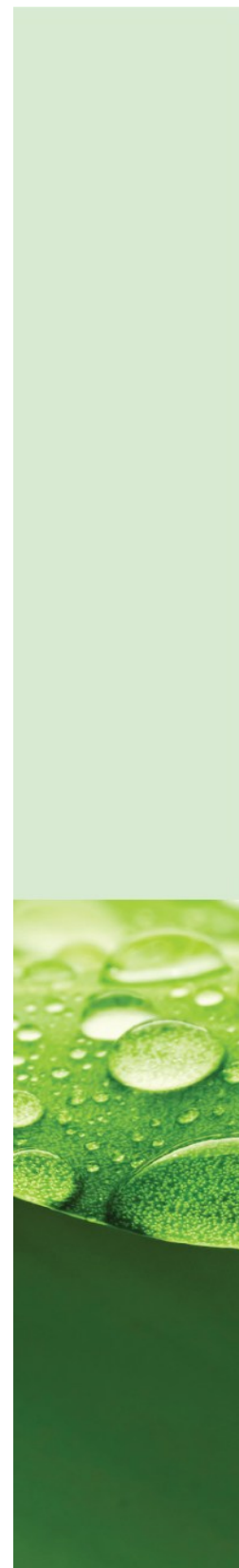
Podstawową zaletą tworzyw ulegających biodegradacji jest aspekt środowiskowy, przede wszystkim, jeśli chodzi o postępowanie z **odpadami z takich tworzyw** i wpływu samej degradacji na środowisko. Rozkład tworzyw biodegradowalnych nie wpływa na środowisko w żaden szkodliwy sposób, gdyż produkty degradacji występują naturalnie w środowisku. W przypadku tworzyw tradycyjnych, nie ulegających biodegradacji, również szkodliwe związki nie są uwalniane do środowiska, jednak tworzywa te są na tyle trwałe, że zalegają w środowisku stanowiąc zagrożenie, szczególnie dla zwierząt i mogą powodować niedogodności, takie jak np. zatary kanałizacji. Pomimo, że tworzywa

biodegradowalne rozkładają się stosunkowo szybko, to jednak mogą stanowić przez pewien okres zagrożenie i nie powinny być pozostawiane w środowisku naturalnym. Jednakże, jeśli tam trafiają, powodują one mniejsze szkody niż tworzywa tradycyjne.

Przeznaczeniem tworzyw biodegradowalnych nie jest pozostawianie ich w środowisku naturalnym!

Zaletą tworzyw biodegradowalnych jest to, iż rozkładają się do substancji naturalnie występujących w środowisku, które są wprowadzane następnie w naturalny cykl obiegu materii. Nie wymagają także dodatkowej segregacji i oddzielenia od odpadków organicznych z gospodarstw domowych, które są razem poddane recyklingowi organicznemu w warunkach tlenowych (proces częściej wykorzystywany) bądź beztlenowych. Stosowanie tworzyw biodegradowalnych zmniejsza szkodliwe oddziaływanie odpadów na środowisko, jednak nie eliminuje go całkowicie.

Tworzywa kompostowalne degradują szybciej podczas kompostowania przemysłowego, gdyż w przyłomie kompostowej uzyskamy wyższe temperatury niż w niewielkiej przyłomie przydomowej. Jeśli biodegradowalne tworzywa sztuczne nie są segregowane razem z odpadami organicznymi, trudniej jest je wyodrębnić ze strumienia odpadów zmieszanych i poddać procesowi kompostowania. W rzeczywistości mogą one mieć negatywny wpływ na proces recyklingu pozostałych odpadów. W procesie biologiczno-mechanicznego oczyszczania odpadów, w zależności od kolejności operacji, może nastąpić rozkład tworzyw biodegradowalnych, jednak bardziej prawdopodobne jest, że takie polimery zostaną przeznaczone do spalania lub pozostaną na składowisku, gdzie będą ulegały rozkładowi, jak każdy inny materiał organiczny, do biomasy, wody, dwutlenku węgla (lub metanu w warunkach beztlenowych). Na nowoczesnych, odizolowanych od środowiska naturalnego składowiskach odpadów, powstająca biomasa nie wejdzie w naturalny cykl obiegu materii. W tym przypadku, biodegradowalne tworzywa mają pewną przewagę nad tworzywami tradycyjnymi nieulegającymi biodegradacji gdyż ich wykorzystanie jest optymalne.



O prawdziwych zaletach tworzyw biodegradowalnych możemy mówić wtedy, gdy postępujemy z nimi właściwie, to znaczy, jeśli po okresie użytkowania takie tworzywa są utylizowane w warunkach, które umożliwiają ich biologiczny rozkład i wprowadzenie produktów tego rozkładu do naturalnego cyklu obiegu materii. **Połączenie biodegradacji z wykorzystaniem odnawialnych zasobów** do produkcji tworzyw biodegradowalnych, stanowi unikalną możliwość dostosowania całego cyklu życia tworzyw do naturalnego cyklu obiegu materii: **tworzywa produkowane są z naturalnego surowca odnawialnego i powracają do natury**. Taki cykl życia tworzywa nie może być osiągnięty dla tradycyjnych tworzyw sztucznych przez co tworzywa biodegradowalne są obecnie najlepszym odzwierciedleniem materiałów naturalnych, takich jak liść, który spada z drzewa jesienią i zapewnia pożywienie dla wzrastających następnej wiosny roślin. Tworzywa sztuczne nadal wymagają ingerencji człowieka, ale różnica między tworzywem biodegradowalnym a materiałem naturalnym zmniejsza się coraz bardziej.

Słowniczek pojęć

Biodegradacja w warunkach tlenowych – rozkład biologiczny zachodzący w obecności tlenu lub powietrza, w czasie, którego węgiel zostaje przekształcony do dwutlenku węgla i biomasy.

Biodegradacja w warunkach beztlenowych – rozkład biologiczny zachodzący bez udziału tlenu lub powietrza, w czasie, którego węgiel zostaje przekształcony do metanu i biomasy.

Rozkład **biologiczny (biodegradacja)** – rozkład pod wpływem żywych organizmów.

Biomasa (źródło odnawialne) - substancja pochodzenia biologicznego (naturalnego), z wyjątkiem formacji geologicznych i skamieniałej materii biologicznej.

Biotworzywo - tworzywo, które ulega biodegradacji i/lub jest pochodzenia naturalnego. W medycynie termin ten może oznaczać biokompatybilność - zgodność tworzyw sztucznych z tkanką ludzką lub zwierzęcą.

Tworzywa biodegradowalne – tworzywa, które ulegają całkowitemu rozkładowi pod wpływem mikroorganizmów do dwutlenku węgla lub metanu oraz wody, biomasy i składników nieorganicznych w warunkach tlenowych lub beztlenowych.

Certyfikat - pisemna deklaracja wydana przez uprawnioną organizację, potwierdzająca, że materiał lub wyrób jest zgodny ze standardami. Certyfikat obejmuje pozwolenie na używanie etykiety i logo, które wskazują zgodność z normami.

Kompostowanie – proces rozkładu odpadów organicznych pod wpływem mikroorganizmów w warunkach tlenowych.

Tworzywa kompostowalne – tworzywa ulegające biodegradacji w warunkach kompostowania gdzie stopień degradacji jest porównywalny do czasu trwania cyklu kompostowania i jest zgodny z obowiązującymi normami.

Tworzywo – materiał składający się głównie z polimerów.

Polimer – substancja o wysokiej masie molowej, zbudowana z powtarzających się jednostek strukturalnych (merów).

Additional information on sustainability aspects of plastics is available at

www.plastice.org.