



Julia GÓRAL

Politechnika Poznańska,
Wydział Technologii Chemicznej,
Zakład Polimerów
email: julgor5@st.amu.edu.pl

Paulina JAKUBOWSKA

Politechnika Poznańska,
Wydział Technologii Chemicznej,
Zakład Polimerów



Robert E. PRZEKOP

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu,
Centrum Zaawansowanych
Technologii
email: rprzekop@amu.edu.pl

Metody fizykochemiczne jako narzędzie identyfikacji odpadów polimerowych

Physicochemical methods as tools for identifying polymer waste

DOI: 10.15199/4.2024.2.6

Polimery nie od dziś stanowią nieodłączną część współczesnej cywilizacji i przyczyniły się do jej wykładniczego rozwoju od połowy XX wieku. W związku z ich wszechstronnym i uniwersalnym zastosowaniem zapotrzebowanie na tworzywa nieustannie rośnie. Właściwości materiałów polimerowych nie są możliwe do zastąpienia przez ceramikę czy metale, a ich unikatowe cechy mechaniczne oraz niska masa powodują, że są jednym z trzech podstawowych filarów współczesnych materiałów (obok ceramiki i metali). Jednak powszechne zastosowanie materiałów polimerowych w przemyśle opakowaniowym, połączone z niepołączonym wzrostem konsumpcji i zamożności współczesnego człowieka doprowadziły do powstania globalnego problemu zanieczyszczenia środowiska odpadowymi tworzywami sztucznymi. Zagadnienie recyklingu odpadów polimerowych należy do fundamentalnych problemów współczesnej nauki i techniki. Ze względu na zróżnicowanie strumieni odpadów i ich składu, jednym z wyzwań jest selektywne zbieranie oraz w przypadku mieszanin rozdział polimerów czy kompozytów polimerowych na frakcje nadające się do ponownego przetwórstwa. W niniejszym artykule przedstawiono jak zastosowanie metod spektroskopowych może być wykorzystane do identyfikacji odpadów polimerowych.

Słowa kluczowe: Polimery, recykling, gospodarka obiegu zamkniętego, metody spektroskopowe, identyfikacja odpadów polimerowych

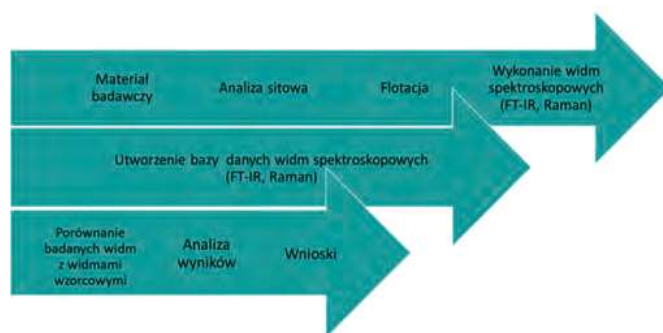
Polymers have long been an integral part of modern civilization and have contributed to exponential development since the mid-twentieth century. In view of their comprehensive and universal use, the demand for plastics is constantly growing. The properties of polymeric materials are not replaceable by ceramics metals, and their unique mechanical properties and low weight make them one of the three basic pillars of modern materials (along with ceramics and metals). However, the widespread use of polymer materials in the packaging industry, combined with the unstoppable growth of consumption and wealth of modern man, led to the emergence of a global problem of environmental pollution. The issue of polymer waste recycling is one of the fundamental problems of modern science and technology. Due to the diversification of waste streams and their composition, one of the challenges is the selective collection of waste and in the case of mixtures, the separation of polymers or polymer composites into recyclable fractions. This article presents the use of spectroscopic methods that can be used to identify polymer waste.

Keywords: Polymers, recycling, circular economy, spectroscopic methods, identification of polymer waste

Wstęp

Recykling, słowo wywodzące się z języka angielskiego *recycle*, w dosłownym tłumaczeniu oznaczające *re-* ponowny, *cycle-* cykl, wiąże się z przywróceniem formalnie zużytego materiału do obiegu, w którym może zostać ponownie przetworzony oraz zastosowany [1]. Istnieje wiele rodzajów recyklingu, w tym m.in. recykling chemiczny czy mechaniczny [2]. Każdy z nich ma jeden cel – wyeliminowanie pojęcia odpadowości. Jego początek zaczyna się w momencie utylizacji odpadu, tj. wyrzucenia materiału do odpowiednio oznakowanego pojemnika, stanowiącego wstępną segregację [3]. W przypadku tworzyw sztucznych materiały trafiają do żółtych pojemników, które następnie są odbierane przez firmy zajmujące się utylizacją odpadów. W zależności od patentu, sposoby recyklingu mogą być różne [4].

Gospodarka obiegu zamkniętego (GOZ), inaczej nazywana gospodarką cyrkulacyjną, to obieg wydłużający życie użytym materiałom. Jest to niezwykle ważny, zaawansowany proces, w którym recykling stanowi jego część (rys. 1). Zarówno recy-



kling, jak i GOZ, mają na celu wyeliminowanie pojęcia odpadowości [5]. Pierwsze prace na temat omawianej strategii powstały prawdopodobnie w XX wieku, jednak zyskały popularność na przełomie XX-XXI w. Jednymi z wartych uwagi naukowców byli Walter R. Stahel i Geneviève Reday-Mulvey, którzy zyskali miano pionierów gospodarki o obiegu zamkniętym. W swoich pracach przedstawili, jak zwiększenie siły roboczej, w czasach masowego bezrobocia, może zmniejszyć energochłonne działania przemysłowe [6]. Pierwszym naukowcem wprowadzającym pojęcie gospodarki obiegu zamkniętego (*ang. circular economy*) był Allan



Rysunek 1. Model gospodarki o obiegu zamkniętym

Kneese. W swoich pracach poruszył problematykę częstego czerpania z zasobów Ziemi, które nie są odnawialne i kiedyś może ich zabraknąć [7]. Od tego momentu coraz częściej zaczęto zwracać uwagę na wzrost globalnego ocieplenia, wyczerpywania zasobów źródeł nieodnawialnych i nadmiernej ilości odpadów. W związku z tym, szeroko rozwinięta została idea ochrony środowiska [5].

Wraz z postępowaniem cywilizacyjnym zużywa się coraz większe ilości materiałów [8]. Ze względu na wyczerpywanie się źródeł zasobów naturalnych, rosnących kosztów energetycznych oraz zanieczyszczenie środowiska, zaistniała konieczność wdrożenia strategii zrównoważonego rozwoju. Proces ten jest niezwykle ważny, aby spowolnić wyczerpywanie się surowców oraz zasobów energetycznych. Można wyznaczyć trzy kierunki gospodarki odpadowymi surowcami polimerowymi:

- recykling materiałów podatnych do ponownego przetwórstwa
- biodegradacja materiałów rozkładających się w środowisku naturalnym
- odzysk energii poprzez spalanie z wychwytem dwutlenku węgla [9].

Każda z przedstawionych strategii wymaga postępu technologicznego oraz zwrócenia uwagi na ewentualne zagrożenia środowiskowe. W przypadku biodegradacji nie można mówić o procesie recyklingu, ponieważ degradacja środowiskowa przebiega z nieodwracalną stratą surowca oraz emisją CO₂ do atmosfery. Ponadto szybko rozkładające się w środowisku biopolimery mogą powodować degradację środowiska glebowego a nie w pełni zdegradowane emisję mikroplastiku.

Aktualnie żadna ze strategii nie jest stuprocentowo wykonalna. Przyczyn jest wiele i w każdym przypadku jedno rozwiązanie powoduje kolejny problem. [10]. Jak wspomniano wcześniej, zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne nieustannie rośnie. Niemożliwym zdaje się produkowanie coraz większej ilości materiałów, bez zwiększenia ich ilości w strumieniu odpadów. W tabeli 1 przedstawiono ilość odpadów pokonsumenckich tworzyw sztucznych, przypadającą na obywateli Polski w 2022 roku, wraz ze sposobem ich zagospodarowania [11]. Jak widać, materiały zmieszane są składowane w ilości ponad 50%, a recykling stanowi niespełna 3% z nich. Odpady zbierane selektywnie diametralnie różnią się tą ilością kilkukrotnie. Recykling stanowi niemalże połowę wykorzystania odpadów, zaś składowanie zmniejsza się dwukrotnie.

Tabela 1. Roczny wykaz zagospodarowanych pokonsumenckich odpadów tworzyw sztucznych w Polsce z 2022 roku [11]

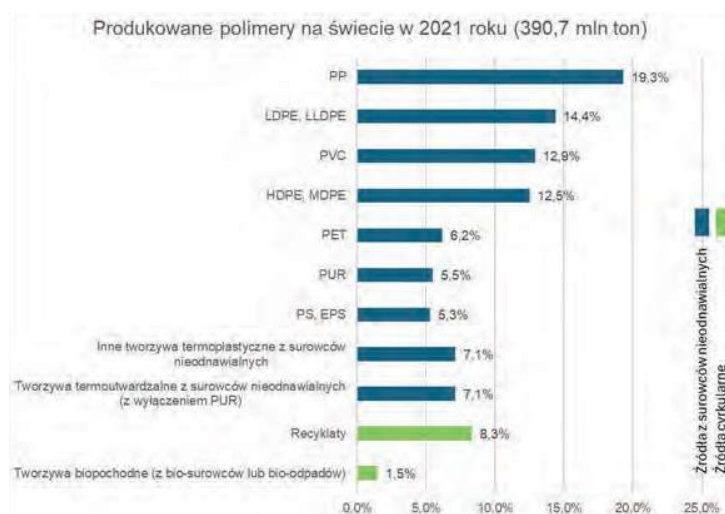
Odpady zmieszane		Odpady zebrane selektywnie	
Ilość	1 212 tys. ton	Ilość	920 tys. ton
Recykling	2,9 %	Recykling	45,3 %
Odzysk energii	40,1 %	Odzysk energii	28,7 %
Składowanie	57,0 %	Składowanie	26,0 %
Łączna ilość odpadów		2 132 tys. ton	

W skali całej Unii Europejskiej (tab. 2) ilość odpadów jest znacznie większa, a zatem ich wykorzystanie również się zmienia [12]. Odpady zebrane poprzez zbiórkę odpadów zmieszanych są składowane w 38%, a recykling stanowi jedynie 5% z nich. W przypadku zbiórki selektywnej ponownie przetwarzane jest 65% materiałów, czyli aż 13 razy więcej, w porównaniu do materiałów ze zbiórki odpadów zmieszanych. Składowane jest zaledwie 8%, a ilość zebranych odpadów jest niemalże identyczna. Jest to niepodważalny dowód na skuteczność zbiórki selektywnej odpadów.

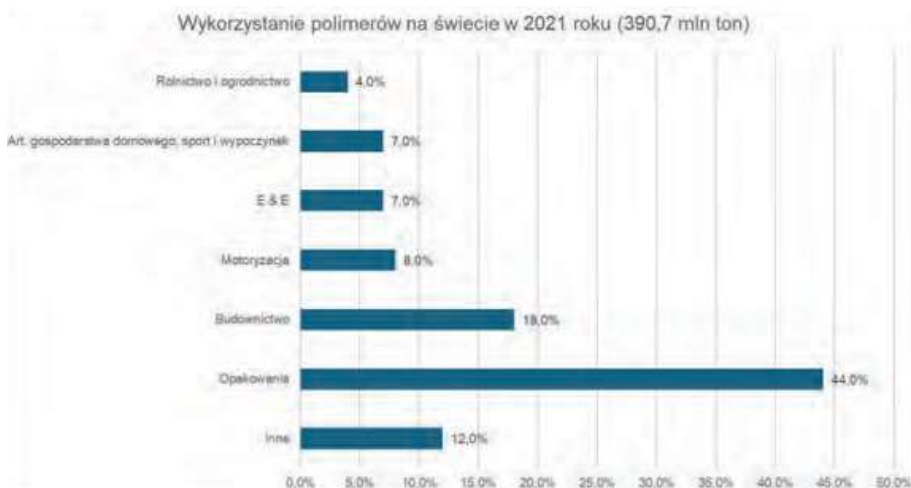
Tabela 2. Roczny wykaz zagospodarowanych pokonsumenckich odpadów tworzyw sztucznych w Unii Europejskiej z 2022 roku [12]

Odpady zmieszane		Odpady zebrane selektywnie	
Ilość	15 mln ton	Ilość	14,5 mln ton
Recykling	5 %	Recykling	65 %
Odzysk energii	57 %	Odzysk energii	27 %
Składowanie	38 %	Składowanie	8 %
Łączna ilość odpadów		29,5 mln ton	

Aby cały proces recyklingu przebiegał prawidłowo należy ze sobą zsynchronizować trzy filary: *społeczeństwo, przedsiębiorstwa oraz władze*. Każdy z nich odpowiada za inną funkcję działania recyklingu – władze winny zorganizować taki system składowania odpadów, aby społeczeństwo w sposób nieutrudniający codzienne życie mogło wspomóc proces wstępnej segregacji odpadów, który następnie ułatwi przedsiębiorstwom ich przetwórstwo [8]. Światowa produkcja tworzyw sztucznych na 2021 rok



Rysunek 2. Światowa produkcja tworzyw sztucznych według rodzajów polimerów, bez uwzględnienia polimerów do produkcji wyrobów włókienniczych, klejów, uszczelnaczy, powłok, itp., w tym PBT, PEEK, PEI, POM, PPA, PSU/PES/PPSU, PTFE, PVDF i inne tworzywa termoplastyczne [12]

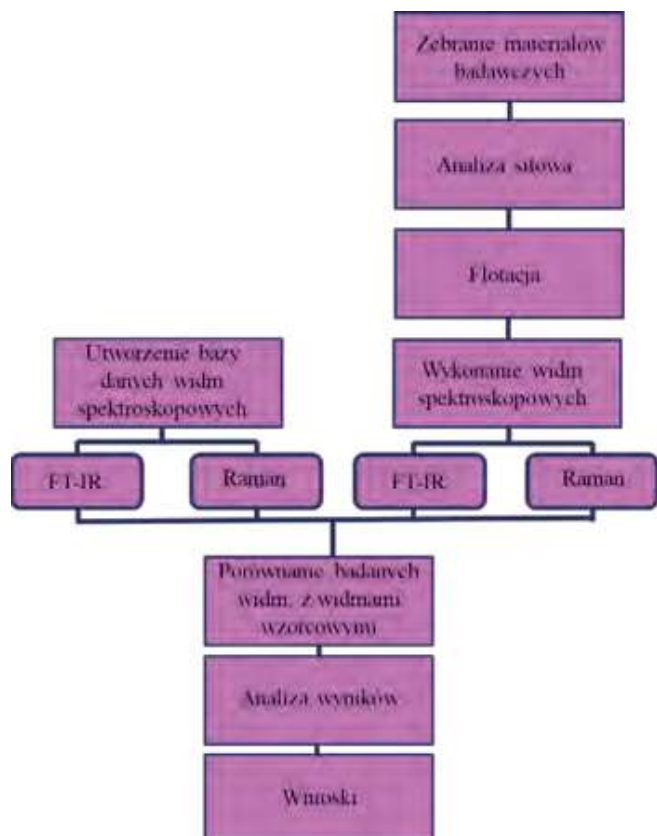


Rysunek 3. Światowe wykorzystanie tworzyw według segmentów zastosowań, bez uwzględnienia polimerów do produkcji wyrobów włókienniczych, klejów, uszczelnaczy, powłok, itp., w tym PBT, PEEK, PEI, POM, PPA, PSU/PES/PPSU, PTFE, PVDF i inne tworzywa termoplastyczne [12]

to aż 390,7 mln ton tworzyw. Dla porównania, w Europie liczba ta wynosi 57,2 mln ton w tym samym roku [12]. Większość polimerów, jaka zostaje wykorzystana to poliolefiny, czyli polimery takie jak polietylen (PE) oraz polipropylen (PP) (rys. 2), zbudowane wyłącznie z węgla oraz wodoru. Przemysł opakowaniowy to niemalże połowa ich zastosowań (rys. 3), jednak cała reszta to materiały w większości nieoznakowane, które ciężko zidentyfikować.

Jedną z technik analitycznych służących do identyfikacji materiałów są metody spektroskopowe. Dostarczają one informacji o składzie, budowie czy masie związków

Algorytm procesu analizy odpadów polimerowych



badanych poprzez analizę charakterystycznych widm spektroskopowych [13]. Istnieje wiele rodzajów spektroskopii, tj. spektrofotometria ultrafioletowo-widzialna (UV-VIS), spektroskopia w podczerwieni (IR) dodatkowo wzbogacona o transformację Fouriera (FT-IR), spektroskopia Ramana czy też spektroskopia mas. Każda z nich dostarcza innych informacji i może być stosowana w różnych dziedzinach naukowych. Korzystną zaletą wszystkich metod spektroskopowych jest fakt wykorzystania bezpiecznych materiałów do analizy, jakimi są aparatura i światło. W przypadku recyklingu materiałów polimerowych, techniki spektroskopowe służą do identyfikacji materiałów odpadowych, o nieznanym pochodzeniu. W niniejszym artykule zastosowano technikę spektroskopową FT-IR oraz spektroskopię Ramana, których wyniki wzajemnie się uzupełniają. Obydwa rodzaje

spektroskopii opierają się na spektroskopii cząsteczkowej, powstającej na skutek przejść elektronowych [14].

Materiał badawczy

Pierwszym etapem pracy było znalezienie źródła odpadów. W tym celu skierowano prośby do firm zajmujących się recyklingiem, o udostępnienie części jeszcze nieprzywróconych do ponownego przetworstwa odpadów. Polimery przetwarzane przez dane firmy to, między innymi, polietylen (PE), polipropylen (PP), politereftalan etylenu (PET), poli(chlorek winylu) (PVC), poliakrylonitryl-co-butadien-styren (ABS), poliwęglany (PC), polimetakrylan (PMMA), polistyren (PS), poli(oksymetylen) (POM).

Na 35 wysłanych próśb uzyskano odpady od 3 różnych przedsiębiorstw. W artykule omówiono badania przeprowadzone na materiale od jednej z firm. Zajmuje się ona zbiórką odpadów, które przez społeczeństwo jest dostarczane do żółtych worków na metale oraz tworzywa sztuczne (rys. 4).

Metody podziału/fizykochemiczne

Analiza sitowa

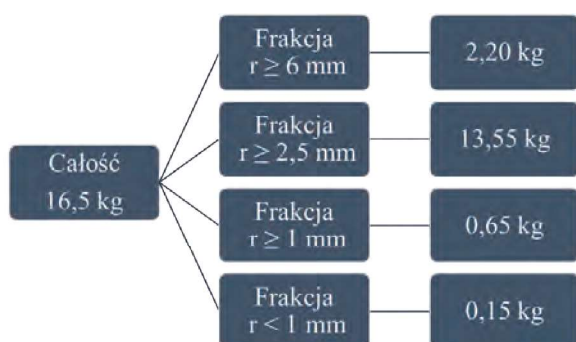
Analiza sitowa, jako jedna z metod analizy granulometrycznej, służy do wstępnej segregacji odpadów, przed poddaniem ich segregacji selektywnej. Na skalę przemysłową jest to bardzo istotne, aby oddzielić nieposegregowane materiały wielkogaba-



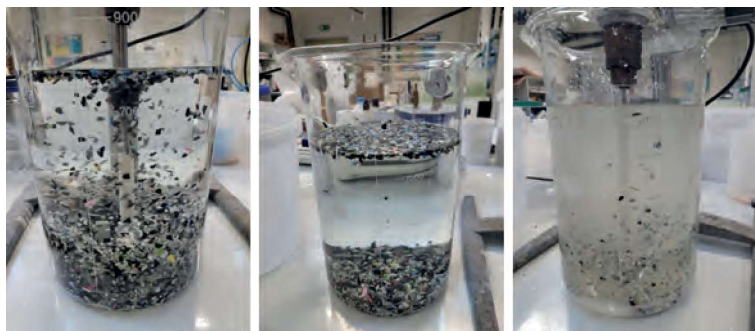
Rysunek 4. Zdjęcia przedstawiające otrzymane zmieszane odpady

rytowe w celu bezpieczeństwa pracy fabryki. Dodatkowo badanie umożliwia podział substancji na nadające się do recyklingu oraz te, które są składowane lub wykorzystywane w inny sposób. Jest to taki materiał, jak: piasek, gruz i inne drobne odpady nieorganiczne [9]. Na większą skalę stosuje się sита bębnowe lub wstrząsowe przykładowo o średnicach: 20 mm, 49 mm, 80 mm oraz 120 mm. Materiały te trafiają następnie o kabin sortowniczych, gdzie dalej są selektywnie rozdzielane [9]. Na skalę laboratoryjną dopuszczalne są sита o mniejszych średnicach.

Odpady poddano analizie sitowej, w celu podziału materiału w zależności od jego wielkości ziarna. Użyto trzech sit wibracyjnych o wielkościach średnicy: 6 mm, 2,5 mm, 1 mm. Badanie przeprowadzono na wytrząsarce Analysette 3 firmy Fritsch, wyposażonej w zestaw sit o różnych średnicach. Wytrząsano każdą porcję materiału o łącznej masie nieprzekraczającej 1 kg, przez 15 minut. Analiza przyczyniła się do podziału grupy odpadów o łącznej masie 16,5 kg na 4 frakcje (rys. 5). Najwięcej odpadów znalazło się we frakcji, o średnicy materiału 2,5 – 6,0 mm.



Rysunek 5. Podział frakcji wykonany przy użyciu analizy sitowej, przedstawiony masowo



Rysunek 6. Badanie flotacji prowadzone na zmieszanych odpadach polimerowych o średnicy ziarna 2,5 – 6,0 mm

Tabela 3. Zestawienie zawartości masowej odpadów w danym stężeniu roztworu

Stężenie roztworu [%]	Gęstość roztworu [g/cm ³]	Masa wypartego materiału [g]	Zawartość frakcji w początkowej masie 500 g [%]	Zawartość frakcji w końcowej masie 467 g [%]	Zawartość procentowa frakcji brana pod uwagę [%]
0	0,997	25,10	5	5,38	5
5	1,027 ÷ 1,041	59,82	12	12,82	13
10	1,071	112,03	24,4	24,01	24
15	1,101 ÷ 1,116	23,05	4,6	4,94	5
20	1,148	24,67	5	5,29	5
25	1,180 ÷ 1,197	100,89	25	21,62	22
30	1,226	19,75	4	4,23	4
30 +	> 1,226	101,31	20	21,71	22
Łącznie		466,62	100		



Rysunek 7. Próbkę rozdzielone po badaniu flotacji w zależności od stężenia roztworu

Frakcja, w której średnica materiału jest mniejsza od 1 mm, to sypki proszek, stanowiący zanieczyszczenie reszty odpadów. Do dalszych badań wybrano frakcję 2,5 – 6,0 mm, ze względu na największą ilość materiału badawczego.

Flotacja

Flotacja to badanie opierające się na procesie sedymentacji ciał stałych. Polega ono na podziale materiału w zależności od jego gęstości. W przypadku użycia wody jako cieczy, w której zostaje umieszczony materiał badawczy, materiał unoszący się na jej powierzchni ma gęstość mniejszą od 1 g/cm³, ponieważ jest lżejszy od wody. Poprzez dodanie odmierzonej ilości soli, jaką jest np. chlorek sodu (NaCl), gęstość roztworu wodnego wzrasta. Po obliczeniu stężenia, można wyznaczyć gęstość roztworu. W ten sposób, materiał unoszący się na jego powierzchni ma gęstość mniejszą od przyrządzonego roztworu [16].

Po przeprowadzeniu analizy sitowej, przystąpiono do wykonania analizy gęstościowej, celem podziału odpadów na polimery, o tej samej gęstości. W zlewce o pojemności 800 mL, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, sporządzono roztwór soli stężeniu 5%. Stężenie soli zwiększano, aż do momentu rozpuszczenia się soli w roztworze bez podgrzewania mieszaniny. W tym celu, każdorazowo dodawano kolejne 425 g stałego chlorku sodu (NaCl). Odpady z frakcji o średnicy 2,5 – 6,0 mm, o łącznej masie 500 g, umieszczono w roztworze o każdym stężeniu. Roztwór zawierający odpady mieszano 15 min, następnie czekali 5 min, a po tym czasie odseparowano odpady unoszące się na powierzchni mieszaniny. Odpady, które opadły na dno pozostawiano w zlewce, dosypywano soli w celu zwiększenia stężenia roztworu i powtarzano czynność, aż do momentu bezproblemowego rozpuszczania się soli bez podgrzewania (rys. 6-7). Ze źródeł literatury odczytano zależność stężenia roztworu soli od jego gęstości [17]. W ten sposób wyznaczono gęstość wypartych polimerów. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Korzystając ze źródeł literaturowych, na podstawie danych gęstości polimerów, przypisano wzorcowe polimery do frakcji po flotacji (tab. 4) [18]. Po zidentyfikowaniu reprezentacyjnych próbek, sprawdzono czy są one zgodne z wzorcowymi polimerami o danej gęstości.

Spektroskopia FT-IR

Spektroskopia FT-IR informuje o tym, ile światła jest absorbowane przez próbkę przy każdej długości fali (λ).

Tabela 4. Przedstawienie przypisanych literaturowych gęstości polimerów, wraz z ich przykładami, do gęstości roztworu NaCl, w różnych jego stężeniach

Stężenie roztworu [%]	Gęstość roztworu [%]	Zawartość procentowa frakcji [%]	Wzorcowe czyste polimery o danej gęstości
0	0,997	5	SI, PP, PE-LD, PB, PIB, NR, PI, PE-HD
5	1,027 ÷ 1,041	13	PA 12, PA 11, Nylon 11
10	1,071	24	ABS, PS, PPO, SAN, PA 6,10
15	1,101 ÷ 1,116	5	ER, PA 6, PCMA, PEMA, Nylon 6, PEA
20	1,148	5	PA 6, PA 66, PAN, Nylon 6, PEA
25	1,180 ÷ 1,197	22	PA 6, PA 66, PAN, CAB, PMMA, PVA, CP, PVC-C, PVAC
30	1,226	4	CAB, CP, PVC-C, PC, PUR, PVAL
30 +	> 1,226	22	PUR, PVAL, CA, PVC-C, PF, PVF, CN, PET, PVC, POM, UF, PVC-C, GRE, PVDF, PVDC, PCTFE, PTFE, PSU

Zakres światła podczerwonego znajduje się pomiędzy obszarem światła widzialnego (VIS), a mikrofalowego. Widmo elektromagnetyczne znajduje się zatem w zakresie spektralnym $14300 \div 200 \text{ cm}^{-1}$, przy czym dzieli się on na trzy podtypy podczerwieni:

- Podczerwień bliska (NIR, ang. near infrared) – $14300 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 2,5 \div 0,7 \text{ }\mu\text{m}$
- Podczerwień właściwa, średnia (MIR, ang. mid infrared) – $4000 \div 700 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 14,3 \div 2,5 \text{ }\mu\text{m}$
- Podczerwień daleka (FIR ang. far infrared) – $700 \div 200 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 50 \div 14,3 \text{ }\mu\text{m}$ [13].

Jest to technika nieinwazyjna, zapobiegająca utracie badanego materiału, opierająca się na analizie sygnałów analitycznych oraz porównaniu wyników z przebadanymi wcześniej substancjami wzorcowymi, zapisanymi w tablicach ogólnodostępnych [13].

Końcowym wynikiem badania jest widmo, przedstawiające intensywność zaabsorbowanego światła przez próbkę, w danej długości fali, stanowiącej zużytą na badanie energię. Innym sposobem przedstawienia wyników jest przedstawienie tej samej zależności dla transmitancji światła przez próbkę, w tym samym zakresie falowym.

Widoczne na widmie drgania są charakterystyczne dla konkretnych grup funkcyjnych, stanowiących tzw. „odcisk palca”. Spektroskopia FT-IR bada drgania występujące w związkach polarnych, a zatem zmiana zachodząca w próbce, jest wynikiem zmiany momentu dipolowego cząsteczki. Nie zawsze są one jednak jednoznaczne, gdyż różnią się rodzajem drgań. Istnieją drgania symetryczne oraz deformacyjne, które często mogą różnić się intensywnością. Najważniejszym obszarem w analizie widm spektroskopowych jest obszar ang. „finger print” – „odcisku palca”, w obszarze $1600 \div 450 \text{ cm}^{-1}$ [13].

Związki polimerowe składają się przede wszystkim z węgla oraz wodoru. Drgania pojawiające się przy atomie węgla są na pierwszy rzut oka rozpoznawane przez każdego chemika specjalizującego się w chemii organicznej. W czystych polimerach stanowi ono pojawiające się pasmo przy każdym analizowanym związku. Trudności zaczynają występować przy związkach chemicznie nieczystych, zawierających napełniacze, barwniki, itp. W tym przypadku analizowane widma wymagają dokładniejszej znajomości analityki spektroskopowej.

Badania przeprowadzono na spektrofotometrze Nicolet iS 50 wyprodukowanym przez Thermo Scientific. Aparatura pozwala na pomiar widm próbek stałych i ciekłych w zakresie $12\,000 - 350 \text{ cm}^{-1}$ z dokładnością do $0,09 \text{ cm}^{-1}$. Ponadto spektrofotometr posiada wbudowany moduł ATR, DRIFT oraz detektor DLaTGS [20].

Spektroskopia Ramana

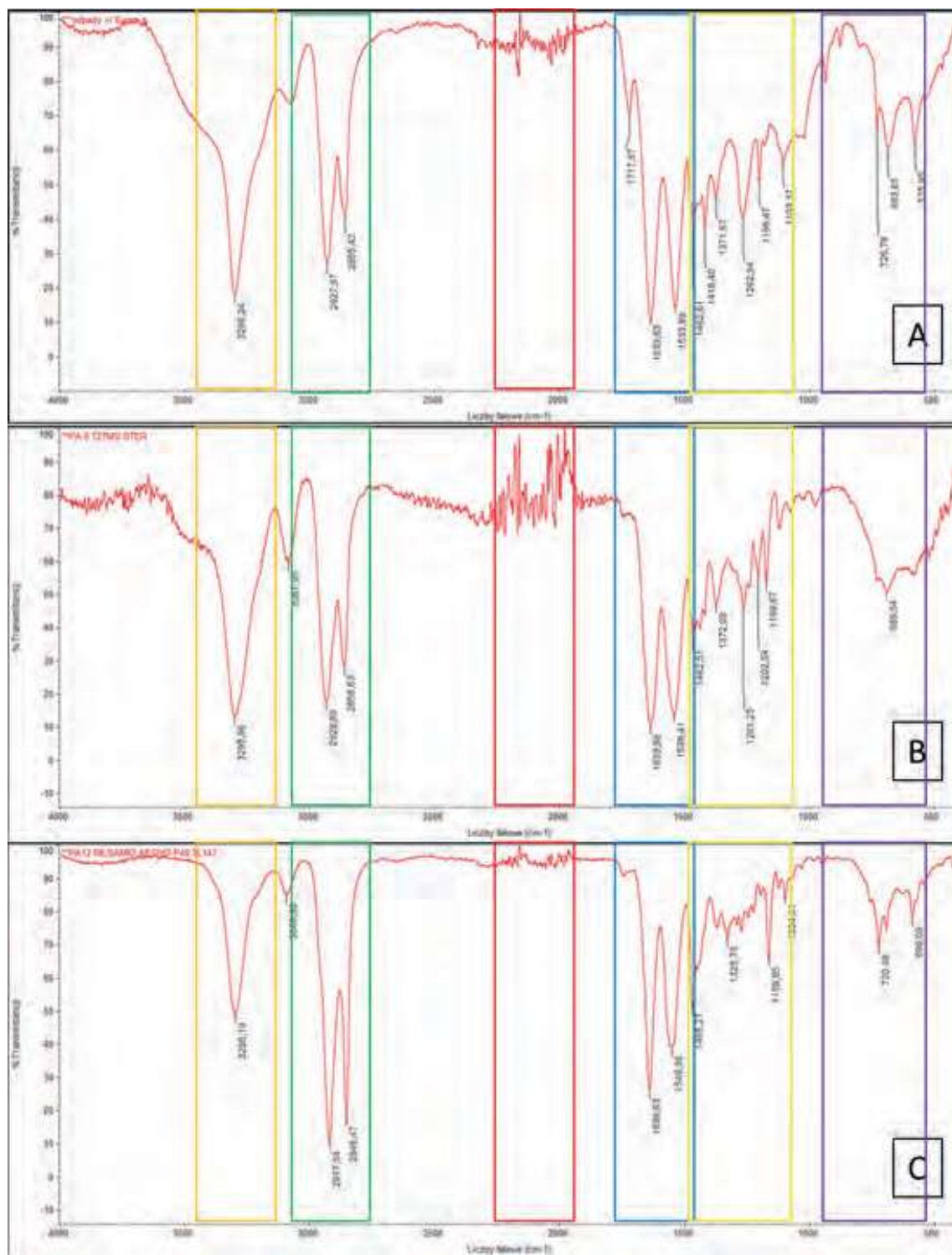
Spektroskopia Ramana pozwala na identyfikację charakterystycznych grup związków niepolarnych, w których zmienia się ich polaryzowalność, na skutek indukcji momentu dipolowego cząsteczki (μ). Badanie dostarcza informacji o krystaliczności czy też polimorfizmie próbki. Należy do technik nieinwazyjnych, niewymagających dużych ilości materiału [13].

Uzyskane widmo, w przeciwieństwie do drgań w spektroskopii FT-IR, przedstawia pasma Rayleigha, stokesowskie i antystokesowskie, które również są charakterystyczne dla konkretnych wiązań chemicznych. Pasma te, są nieaktywne w spektroskopii w podczerwieni, a pasma widoczne na widmach FT-IR, są nieaktywne w spektroskopii Ramana. Dlatego też spektroskopia Ramana jest świetnym uzupełnieniem spektroskopii FT-IR. Wynika to z budowy cząsteczki – gdy posiada ona moment dipolowy, jest uważana za niesymetryczną. Drgania takiej cząsteczki mogą być zaobserwowane w spektroskopii Ramana, zaś nie mogą być aktywne w spektroskopii IR [13, 15].

Badania przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru *Hammatsu RAMAN Spectroscopy SERS Detection Module C13560*, wyprodukowanym przez firmę *Stantron*. Spektrofotometr pozwala na pomiar widm w zakresie spektralnym $400 - 1850 \text{ cm}^{-1}$ z dokładnością do 10 cm^{-1} . Ponadto posiada on wbudowany laser, podmodulator oraz detektor obrazu CMOS o wysokiej czułości [19].

Baza danych widm spektroskopowych

W celu opracowania procesu identyfikacji odpadów utworzono bazę danych, opartą na widmach spektroskopowych wzorcowych materiałów. Jej zadaniem jest identyfikacja materiału nieznanego pochodzenia, poprzez porównanie widma badanego z widmem wzorcowym. Wykonano badania spektroskopowe dla 50 wzorcowych substancji technikami: spektroskopia Ramana, spektroskopia FT-IR. W kolejnych etapach pracy, porównano otrzymane wyniki ze stworzoną bazą danych. Materiały użyte do utworzenia bazy danych to: polipropylen (PP), poliamid (PA), polilaktyd (PLA), polimetakrylan metylu (PMMA), polioksymetylen (POM), poli(chlorek winylu) (PVC), polifluorek winylu (PVF), polistyren (PS), termoplastyczny elastomer styrenowy (TPS), termoplastyczny elastomer poliuretanowy (TPU), politereftalan butylenu (PBT), mieszanki z polilaktydem (Mix z PLA).



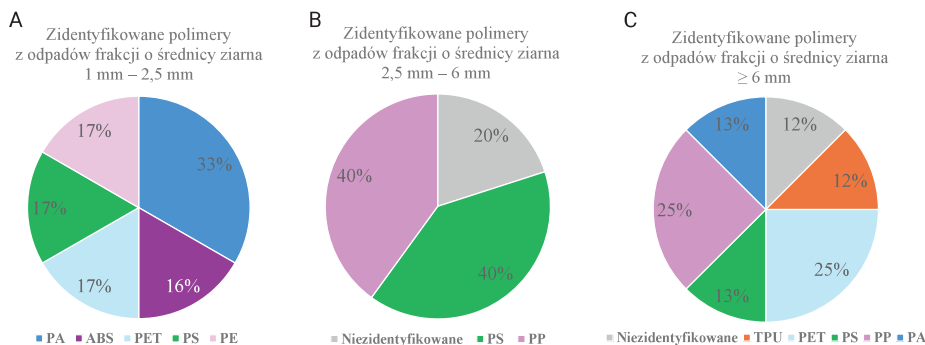
Rysunek 8. Proces identyfikacji widma próbki „odpady ≥ 6 mm g” (A) z dopasowanymi widmami poliamidu z bazy: PA 6 T27MS STER (B), PA12 RILSAMID AESNO P40 TL147 (C)

Wyniki

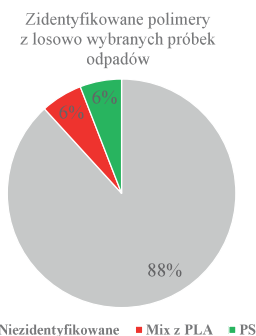
Próbki po analizie sitowej poddane analizie FT-IR

Po przeprowadzeniu analizy sitowej, podjęto próbę identyfikacji odpadów pochodzących z trzech frakcji o różnych średnicach ziarna: $\geq 6,0$ mm; $6,0 - 2,5$ mm; $2,5 - 1,0$ mm. Proszek wydzielony jako frakcja o średnicy < 1 mm, nie został poddany dalszym badaniom. Z każdej frakcji wybrano kilka reprezentatywnych próbek, o największym natężeniu, a następnie poddano je anali-

zie spektroskopowej w podczerwieni z transformacją Fouriera. Każde widmo porównano z widmami utworzonymi w bazie danych oraz podjęto próbę ich identyfikacji, jak przedstawiono na rysunku 18. Widmo badanej próbki (A) wykazuje drgania rozciągające w zakresie falowym $3450 - 3150$ cm^{-1} , które na rysunku 8 znajdują się w obszarze zaznaczonym na pomarańczowo. W zakresie $3000 - 2800$ cm^{-1} , w obszarze zielonego prostokąta, widoczne są drgania zginające. Obszar $2250 - 1950$ cm^{-1} , wykazuje mocne szumy (obszar czerwonego prostokąta). Obszar „odcisku palca” w zakresie falowym $1800 - 1000$ cm^{-1} ,



Rysunek 9. Ilościowe zestawienie zidentyfikowanych polimerów z wybranych próbek odpadów pochodzących z frakcji o średnicy ziarna: 1 mm – 2,5 mm (A), 2,5 mm – 6 mm (B), ≥ 6 mm (C)



Rysunek 9a. Ilościowe zestawienie zidentyfikowanych polimerów z losowo wybranych próbek odpadów



Rysunek 10. Losowe próbki wybrane z frakcji odpadów zmieszanych

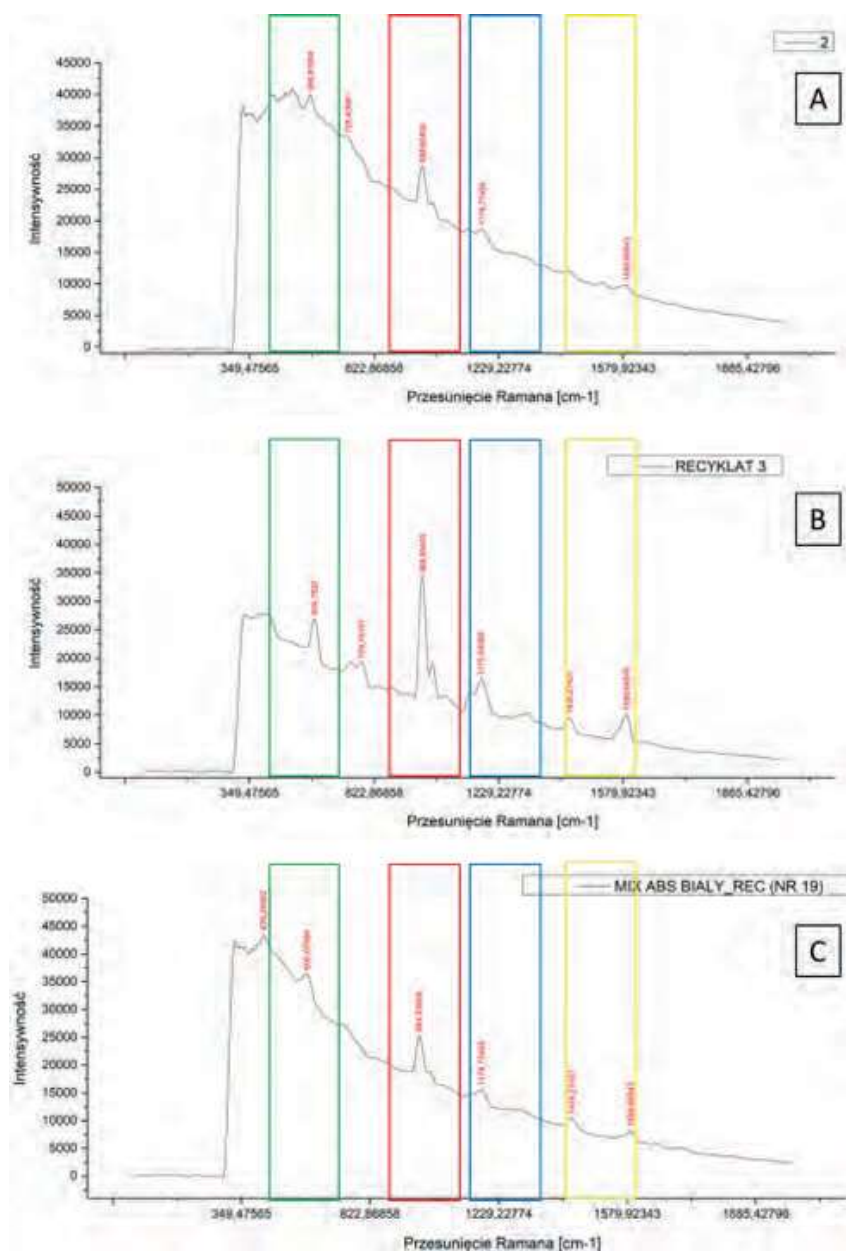
posiada wiele drgań zginających, w tym drgania asymetryczne 1633 i 1533 cm^{-1} . Ponadto widoczne są średnie drgania w obszarze 750 – 500 cm^{-1} . Takie same drgania zaobserwowano w próbkach widm bazy danych: PA 6 T27MS STER (B), PA12 RILSAMID AESNO P40 TL147 (C). Poprzez dopasowanie zakresów falowych zidentyfikowano próbkę jako poliamid. Analogicznie, przeprowadzono badanie dla pozostałych próbek.

Frakcje o średnicy ziarna: 1 mm – 2,5 mm (A), ≥ 6 mm (C), nie są jednorodne, ponieważ składają się z licznych polimerów (rys. 9). Zarówno w jednej, jak i w drugiej frakcji znajdują się: poliamid (PA), poli(tereftalan etyleny) (PET), polistyren (PS), a także poliolefiny – polietylen (PE) oraz polipropylen (PP). O wysokiej jednorodności frakcji o średnicy ziarna 2,5 – 6 mm (B) świadczy obecność polistyrenu (PS) oraz polipropylenu (PP), stanowiącej 80% zidentyfikowanych polimerów. Wykorzystanie analizy FT-IR do identyfikacji badanych materiałów w dużym stopniu przyniosło oczekiwany rezultat – zdecydowana większość próbek została dopasowana do utworzonej wcześniej bazy danych. Wysoka powtarzalność tych samych polimerów w różnych frakcjach świadczy o braku konieczności podziału badanych materiałów ze względu na ich rozmiar, przed wykonaniem analizy FT-IR.

Spektroskopia Ramana

Próbki losowe

Wybrano 16 próbek z frakcji odpadów zmieszanych, niepoddanych badaniom segregacji (rys. 10). Wykonano ich widma spektroskopowe, a następnie podjęto próbę identyfikacji odpadów, w oparciu o widma utworzone w bazie danych, tak jak przedstawiono na rysunku 11. Analogicznie, przeprowadzo-



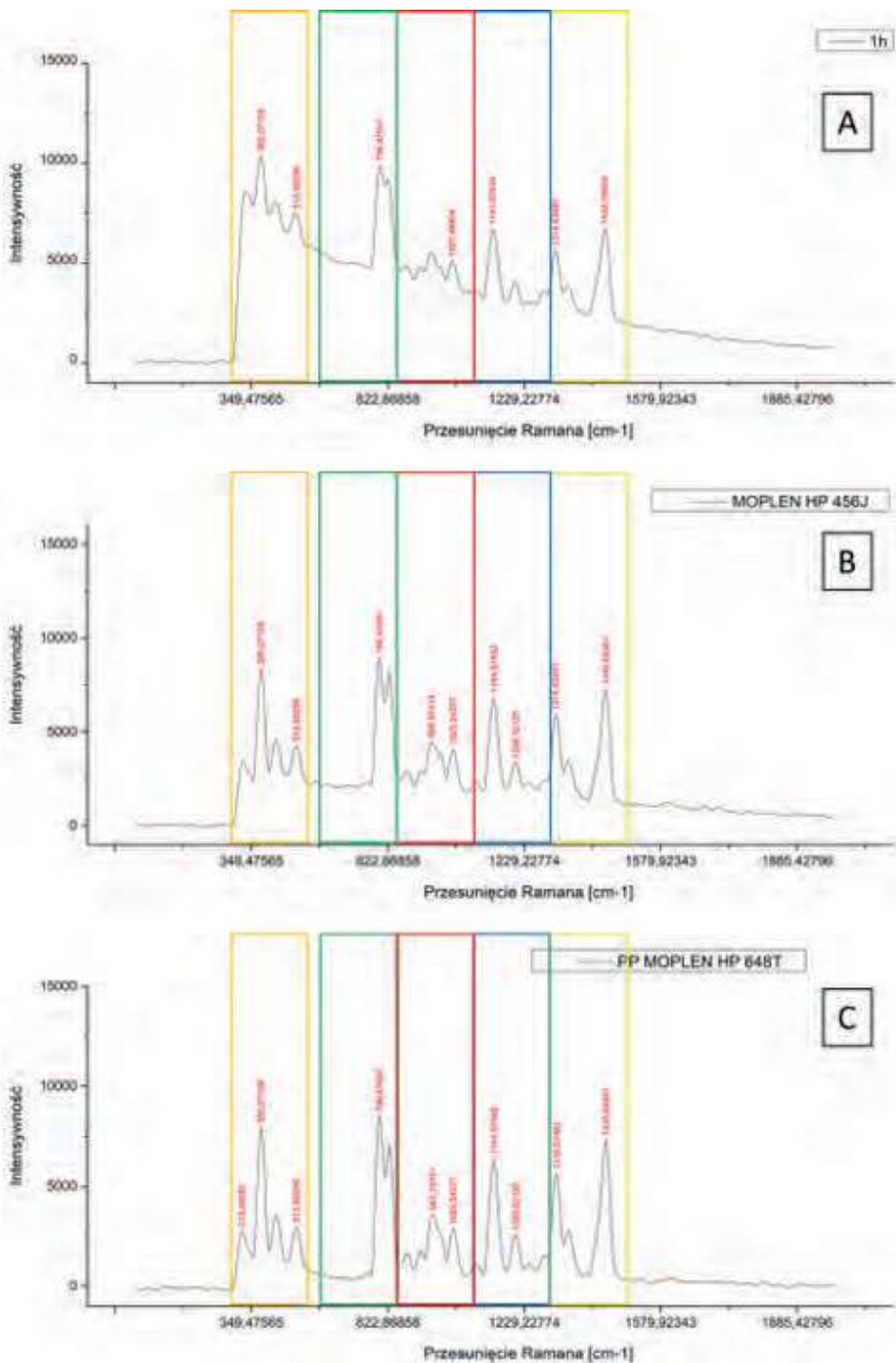
Rysunek 11. Proces identyfikacji widma próbki nr 2 (A) z dopasowanymi widmami polistyrenu (B) oraz mieszanki z PLA (C) z bazy: RECYKLAT 3 (B), MIX ABS BIAŁY_REC (NR 19) (C)

no badanie dla pozostałych próbek. Przedstawione na rysunku 11 widmo próbki badanej „2” (A) wykazuje pojedyncze sygnały w zakresie falowym 585 – 605 cm^{-1} , w obszarze zielonego prostokąta. Najbardziej widoczny podwójny sygnał pojawia się w zakresie falowym 980 – 1000 cm^{-1} , w obszarze zaznaczonym na czerwono. Obszar niebieski wykazuje drgania rozciągające w zakresie falowym 1100 – 1180 cm^{-1} . W obszarze żółtym widoczne są charakterystyczne dwa sygnały przy długości fali 1435 i 1589 cm^{-1} . Dokładnie taki sam układ sygnałów widoczny jest na widmach materiałów z bazy danych: „RECYKLAT 3” (B), „MIX ABS_BIAŁY_REC (NR 19) (C). Widmo (B) to widmo polistyrenu, zaś widmo (C) przedstawia mieszankę polimerową z polilaktydem. Próbka nieznaną (A) została zatem zidentyfikowana jako materiał nieczysty, zmieszany. Biorąc pod uwagę fakt iż próbka ta nie była poddana żadnemu badaniu segregacji wstępnej (analizie sitowej czy flotacji), może ona zawierać zanieczyszczenia, które zostały oddzielone podczas analizy sitowej.

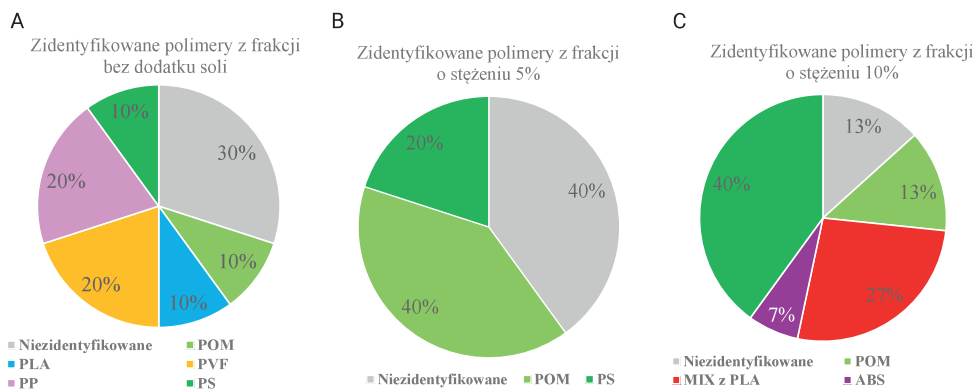
Wynik badania pokazuje jak mała ilość odpadów może zostać zidentyfikowana ze strumienia odpadów zmieszanych przy pomocy jednego badania (rys. 9a). Można przypuszczać, że wstępna segregacja pozwoliłaby oczyścić materiał, co umożliwiłoby identyfikację większej części materiału. Materiały odpadowe, niepoddane wstępnej segregacji stwarzają poważny problem recyklingu.

Próbki po flotacji

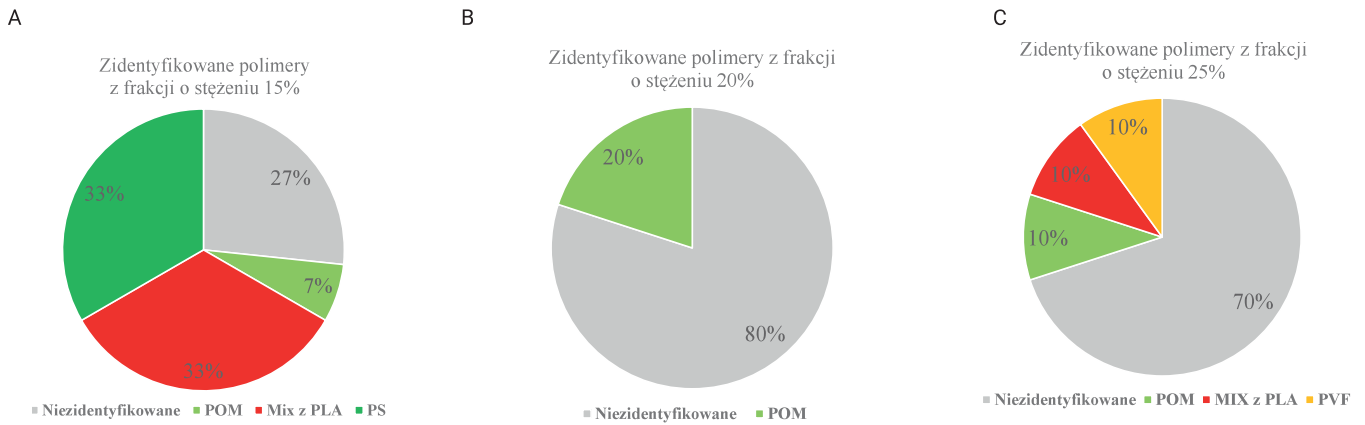
Próbki poddane analizie sitowej, a następnie flotacji, poddano badaniu spektroskopii Ramana. W tym celu wybrano po 10 próbek z każdej frakcji, różniących się od siebie, a następnie wykonano ich widma spektroskopowe. W celu identyfikacji materiału skorzystano z uprzednio utworzonej bazy danych i porównywano tak, jak przedstawiono na rysunku 12. W obszarze pomarańczowym zauważyć można 4 powtarzające się sygnały w zakresie 310 – 515 cm^{-1} , zarówno w próbce badanej (widmo A), jak i w próbkach polipropylenu z bazy



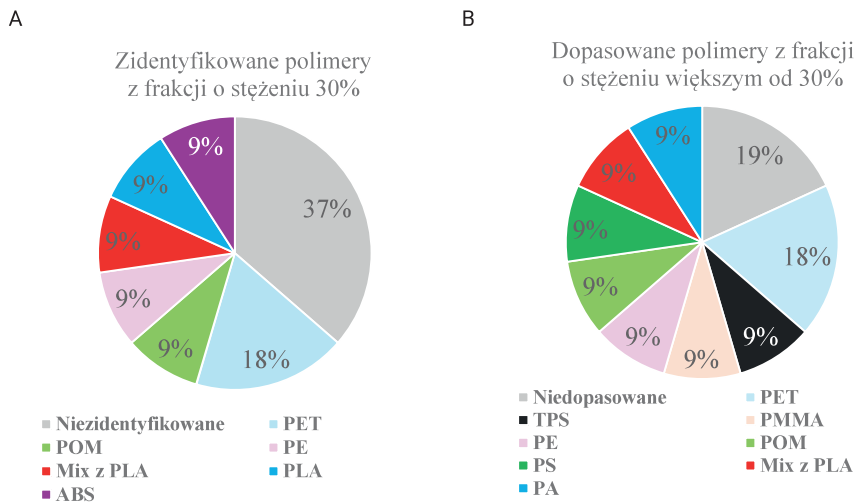
Rysunek 12. Proces identyfikacji widma próbki po badaniu flotacji „1h” (A) z dopasowanymi widmami polipropylenu z bazy: MOPLEN HP 456J (B), PP MOPLEN HP 648T (C)



Rysunek 13. Ilościowe zestawienie zidentyfikowanych polimerów z wybranych próbek odpadów pochodzących z frakcji: bez dodatku soli (A), o stężeniu 5% (B), o stężeniu 10% (C)



Rysunek 14. Ilościowe zestawienie zidentyfikowanych polimerów z wybranych próbek odpadów pochodzących z frakcji: o stężeniu 15% (A), o stężeniu 20% (B), o stężeniu 25% (C)



Rysunek 15. Ilościowe zestawienie zidentyfikowanych polimerów z wybranych próbek odpadów pochodzących z frakcji: o stężeniu 30% (A), o stężeniu większym od 30% (B)

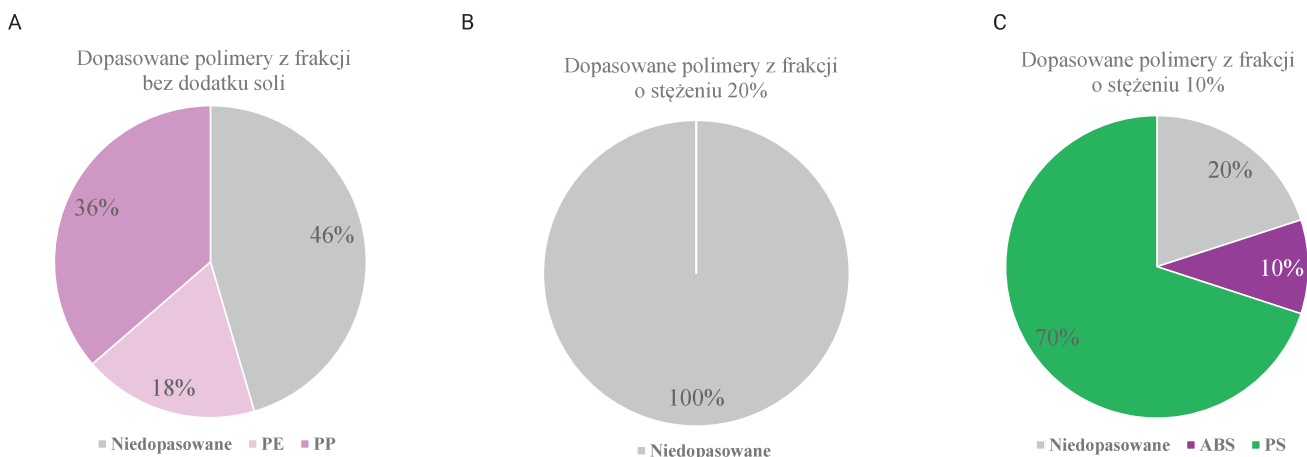
danych (*widmo B, C*). Ponadto we wskazanych 3 widmach zauważyć można powtarzający się sygnał przy długości fali 796 cm^{-1} w obszarze zaznaczonym na zielono. Obszar zaznaczony na niebiesko oraz żółto w zakresie $1140 - 1450\text{ cm}^{-1}$ również wykazuje takie same sygnały w przypadku wskazanych 3 próbek, co nie pozostawia wątpliwości do analizowanego ma-

teriału. Analogicznie, przeprowadzono badanie dla pozostałych próbek.

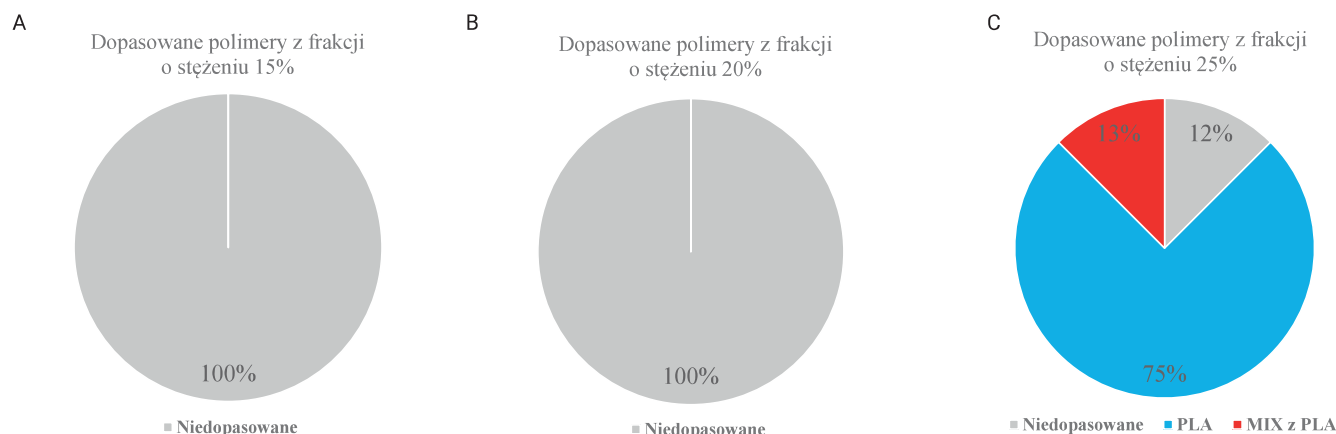
Większość materiałów została przypisana do widm wzorcowych z bazy danych (rys. 13). Niemalże połowa próbek odpadów polimerowych z frakcji o stężeniu 5% (B), po badaniu flotacji, została zidentyfikowana jako jeden polimer. Świadczy to o selektywności badania flotacji oraz skuteczności identyfikacji odpadów za pomocą spektroskopii Ramana. Próbki niezidentyfikowane to w głównej mierze próbki nieprzezroczyste, stanowiące trudność w procesie identyfikacji przy pomocy spektroskopii Ramana. Ponadto w roztworach o różnym stężeniu wykryto różniące się od siebie polimery, co wskazuje na skuteczność badania flotacji.

Większość materiałów z frakcji o stężeniu 15% (A) została zidentyfikowana przy pomocy badania spektroskopii Ramana (rys 14). Świadczy to o jego skuteczności w procesie identyfikacji odpadów tworzyw sztucznych.

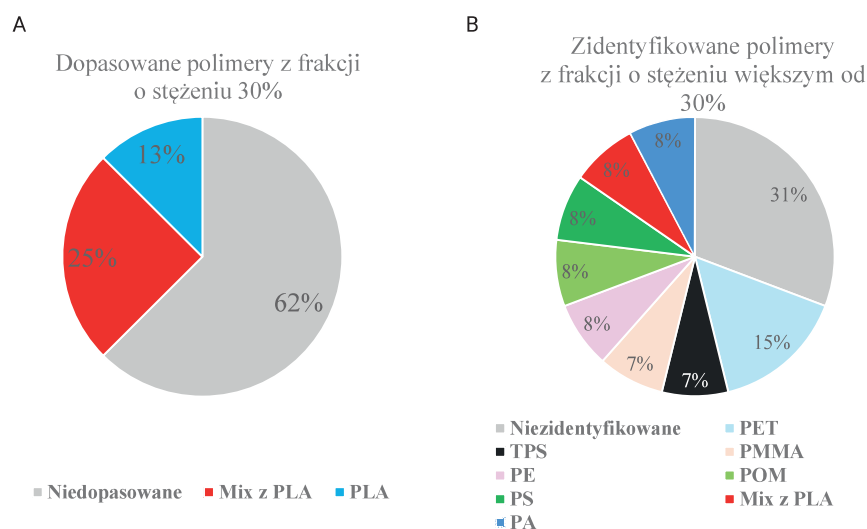
W przypadku frakcji o stężeniach: 20% (B), 25% (C); znaczna większość materiałów nie została zidentyfikowana (rys 14). Były



Rysunek 16. Ilościowe zestawienie dopasowanych polimerów z wybranych próbek odpadów pochodzących z frakcji: bez dodatku soli (A), o stężeniu 5% (B), o stężeniu 10% (C)



Rysunek 17. Ilościowe zestawienie dopasowanych polimerów z wybranych próbek odpadów pochodzących z frakcji: o stężeniu 15% (A), o stężeniu 20% (B), o stężeniu 25% (C)



Rysunek 18. Ilościowe zestawienie dopasowanych polimerów z wybranych próbek odpadów pochodzących z frakcji: o stężeniu 30% (A), o stężeniu większym od 30% (B)

to próbki mętne, nieprzezroczyste, niemożliwe do identyfikacji w spektroskopii ramanowskiej. Prawdopodobnie napełniacz znajdujący się w obydwu frakcjach, uniemożliwił ich identyfikację.

Z frakcji o stężeniu 30% (A) większość pobranych próbek została zidentyfikowana (rys. 15). Świadczy to o skuteczności spektroskopii Ramana. Frakcja o stężeniu większym od 30% (B) posiada największą ilość przypisanych polimerów (rys. 16). Jest to frakcja, najbardziej nasyconego roztworu, w związku z czym znajduje się w niej największa grupa polimerów. Mimo to, analiza widm spektroskopowych umożliwiła identyfikację większości materiałów odpadowych.

Próbki po flotacji – analiza

Po porównaniu dopasowanych widm ramanowskich, sprawdzono, czy zgadzają się one z założeniami badania flotacji. W tym celu sprawdzono, czy przypisane literaturowe polimery o danych gęstościach, zgadzają się z polimerami wykrytymi w danych frakcjach.

Mimo skuteczności badania spektroskopii Ramana, w przypadku frakcji bez dodatku soli (A), pokrywa się ono z badaniem flotacji w 54% (rys. 16). Znaczna część odpadów nie została jednak dopasowana do polimerów o literaturowej gęstości. Praw-

dopodobnie jest to efekt dodanych napełniaczy, wpływających na gęstość czystych polimerów.

W przypadku frakcji o stężeniu 5% (B), badanie spektroskopii Ramana oraz flotacji nie pokryły się (rys. 16). I w tym przypadku jest to prawdopodobnie efekt użytych napełniaczy.

Frakcja o stężeniu 10% (C) natomiast sukcesywnie pozwoliła zidentyfikować pobrane próbki odpadów (rys. 16). Świadczy to o wykorzystaniu czystych polimerów w procesie przetwórczym bez wpływających na gęstość oraz strukturę polimerów napełniaczy.

Brak dopasowania próbek zidentyfikowanych poprzez spektroskopię Ramana z badaniem flotacji, z roztworu o stężeniu 15% (A) oraz 20% (B), świadczy o dużym

wpływie użytych w procesie przetwórstwa napełniaczy wpływających na gęstość polimerów (rys. 17).

Mimo znacznego dopasowania polimeru z frakcji o stężeniu 25% (C) do polimerów odpowiadającym założeniom badania flotacji, prawdopodobnie tylko 13% badania to wynik prawidłowy (rys. 17). Wynika to z faktu, iż próbka, do której zostały dopasowane polimery, była mętna, niemożliwa do identyfikacji w badaniu spektroskopowym Ramana. Przy takim założeniu badanie powiodło się w niskiej wydajności, co prawdopodobnie wynika z faktu użycia dużej ilości napełniaczy, wpływających na gęstość polimerów. W związku z tym, wyniki badania mogą być niewiarogodne, gdyż próbki te, nie zostały dopasowane do czystego polimeru o tej samej strukturze.

Frakcja o stężeniu 30% (A) również nie wykazała znaczącego pokrycia badania spektroskopii Ramana z badaniem flotacji (rys. 18). Podobnie jak w przypadku frakcji o stężeniu 25%, wiele próbek zostało przypisanych do materiału próbki mętnej, niewykazującej sygnałów możliwych do odczytu przy badaniu. Przy założeniu, iż próbki te zostały przypisane błędnie, tylko 13% wyniku badania okazuje się poprawne.

Frakcja materiałów po badaniu flotacji, o stężeniu większym od 30% (B) wykazała możliwą zawartość największej ilości polimerów w porównaniu do pozostałych frakcji. Większość z nich pokrywa się z założeniami badania flotacji (rys. 18), co świadczy o skuteczności obydwu metod.

Wnioski

Badanie flotacji pozwoliło rozdzielić materiał na 8 frakcji o różniących się od siebie masach. Przy zastosowaniu spektroskopii Ramana zidentyfikowano znaczną ilość materiału badawczego. Jako metoda nieinwazyjna oraz niewymagająca nakładu czasu, stanowi ona potencjał w identyfikacji odpadów polimerowych na skalę laboratoryjną oraz przemysłową. Założenia badania flotacji w niewielkim stopniu pokryły się z analizą spektroskopową ramanowską. Wynika to z faktu obecności odpadów kompozytowych – tworzyw sztucznych zawierających napelniacze, wpływające na gęstość właściwą oraz strukturę materiałów. Flotacja może zatem służyć technice rozdziału odpadów, jednak w procesie identyfikacji może wprowadzić analityka w błąd. Spektroskopia FT-IR uzupełniła informacje o składzie analizowanych tworzyw sztucznych, w związku z czym, jako metoda nieinwazyjna oraz niewymagająca nakładu czasu podczas analizy, stanowi ona potencjał przy połączeniu spektroskopii Ramana. Badanie materiałów tworzyw sztucznych ze strumienia odpadów zmieszanych potwierdziło duży problem związany z ich identyfikacją. Segregacja wstępna w znacznym stopniu ułatwiła identyfikację materiałów, które mogą zostać ponownie przetworzone. Jest to kolejny dowód na konieczność zwrócenia uwagi społeczeństwa na segregację odpadów. Zwiększenie świadomości społeczeństwa dotyczącej problemu odpadowości oraz zastosowanie metod spektroskopowych w procesie identyfikacji odpadów tworzyw sztucznych może wpłynąć na znaczny wzrost ilości materiałów polimerowych, stosowanych w nieprzerwanym cyklu gospodarki obiegu zamkniętego.

Mgr inż. Julia GÓRAL jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Stopień inżyniera uzyskała na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w 2023 roku, zaś stopień magistra w 2024 roku na Politechnice Poznańskiej. Specjalizuje się w chemii polimerów, recyklingu tworzyw sztucznych oraz zagadnieniami dotyczącymi gospodarki obiegu zamkniętego. Od 2023 roku jest członkiem Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, w którym aktywnie uczestniczy. Podjęła pracę praktykanta w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii oraz w największych przedsiębiorstwach chemicznych w kraju – Basell Orlen Polyolefins Sp. z o. o. oraz PKN ORLEN.
e-mail: julgor5@st.amu.edu.pl

dr inż. Paulina JAKUBOWSKA

Institut Technologii i Inżynierii Chemicznej Zakład Polimerów 2004 – absolwent Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, magister inżynier Ochrony Środowiska, 2008 – doktor nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, tytuł rozprawy doktorskiej: „Przetwórcze i użytkowe właściwości kompozytów poliolefin o wysokim stopniu napelnienia węglanem wapnia”.
Zainteresowania naukowe:
Technologia otrzymywania oraz właściwości kompozytów polimerowych, w tym kompozytów o specjalnych właściwościach oraz kompozytów biodegradowalnych, właściwości przetwórcze oraz reologiczne polimerów, mieszanin polimerowych oraz kompozytów polimerowych.

Prof. UAM dr hab. Robert PRZEKOP jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Stopień doktora habilitowanego uzyskał na Politechnice Poznańskiej w 2020 roku. Specjalizuje się w chemii materiałowej, katalizie heterogenicznej, biopaliwach. W latach 2008-2010 zajmował stanowisko Wicedyrektora ds. Innowacji i Rozwoju Technologicznego w BGW WPH Sp. z o.o. W latach 2012-2014 Technolog w Poznańskim Parku Naukowo-Technologicznym Fundacji UAM. Od 2011 roku Profesor w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM. Od 2010 roku jest recenzentem w programach Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, autor ponad 300 ekspertyz i ocen na zlecenie tej agencji, głów-

nie w obszarze badań stosowanych w przedsiębiorstwach i jednostkach naukowych.

Od roku 2019 przewodniczący panelu nauki Wielkopolskiej Platformy Wodnorodowej. Od roku 2022 członek Rady Koordynacyjnej ds. Gospodarki Wodnorodowej przy Ministerstwie Klimatu, przewodniczący Panelu Nauki w Platformie Wodnorodowej Urzędu Marszałkowskiego Województwa Wielkopolskiego. Członek Zarządu Głównego Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Warszawie.

Laureat programu LIDER (NCBiR) na UAM. W latach 2018-2019 przygotował i brał udział w przygotowaniu szeregu wniosków projektowych, m.in. w ramach działania - RPWP.01.01.00 (WRPO) POIR.02.03.02 (PARP), POIR.01.01.01 (NCBiR) POIR.04.04.00 (FNP) oraz wniosku w programie OPUS (NCN). W latach 2014-2020 brał udział w pracach w zespole przygotowującym do fazy operacyjnej i w fazie operacyjnej projektu Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii.

Jest promotorem oraz promotorem pomocniczym w 7 przewodach doktorskich, był promotorem 20 prac licencjackich, inżynierskich i pracach magisterskich. Jest autorem i współautorem 150 publikacji oraz 15 zgłoszeń patentowych. Jego zespół zrealizował w latach 2018-2021 ponad 200 prac badawczych i ekspertyz dla przemysłu (w tym największych przedsiębiorstw chemicznych w kraju – PKN ORLEN, GRUPA AZOTY, CIECH).
e-mail: rprzekop@amu.edu.pl

LITERATURA

- [1] W. Świątkowska; *Recykling*; Kraków: Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego (2017); p. 227-236
- [2] J. Cichy, W. Sobczyk; *Odpady z tworzyw sztucznych i ich recykling*; Edukacja-Technika-Informatyka 5/1 (2014); p. 348-353
- [3] A. Korzeniowski, W. Urbaniak; *Logistyczne systemy zbiórki i usuwania odpadów opakowaniowych w świetle ustawodawstwa krajowego*; *Logistics 2002 – Elastyczne łańcuchy dostaw – koncepcje, doświadczenia, wyzwania* (2002); p. 179-192
- [4] J. Bhadra, N. Al-Thani, A. Abdulkareem; *Recycling of polymer-polymer composites; Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends* (2017); p. 263-277
- [5] <https://www.europarl.europa.eu/topics/pl/article/20151201STO05603/gospodarka-o-obiegu-zamknietym-definicja-znaczenie-i-korzysci-wideo>; z dnia 10.01.2024
- [6] W. R. Staheł, G. Reday-Mulvey; *Jobs for Tomorrow: The Potential for Substituting Manpower for Energy*; Vantage Press (1981)
- [7] A. V. Kneese; *The Economics of Natural Resources*; *Population and Development Review* 14 (1988); p. 281-309
- [8] J. Zarębska; *Gospodarka o obiegu zamkniętym drogą do zrównoważonego rozwoju*; *Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji* 6.7 (2017); p. 286-295
- [9] J. Kijeński, A. K. Błędzki, R. Jeziórska; *Odzysk i recykling materiałów polimerowych*; PWN (2014)
- [10] W. R. Staheł; *The circular economy*; *Nature*. 531 (2016); p. 435-438
- [11] *Plastics Europe; Tworzywa sztuczne w obiegu zamkniętym – Dane za 2022 rok* (2023)
- [12] *Plastics Europe; Tworzywa – fakty 2022*; 2022
- [13] W. Zieliński, A. Rajca; *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*; WNT; Warszawa (2000)
- [14] A. Cygański; *Metody Spektroskopowe w chemii analitycznej*; WNT (2005)
- [15] T. H. Gouw; *Nowoczesne metody instrumentalne analizy*; WNT; Warszawa (1976)
- [16] T. Ratajczak, J. Drzymała; *Flotacja solna*; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej (2003)
- [17] K. Bańkowski; *Poradnik fizykochemiczny*; WNT; Warszawa (1974)
- [18] <https://scipoly.com/density-of-polymers-by-density/>; z dnia 10.02.2024
- [19] <https://hamamatsu-su/files/uploads/pdf>; z dnia 12.03.2024
- [20] <https://www.spectro-lab.pl/produkt/spektrometry-ftir-nicolet-is50is50r/>; z dnia 01.06.2024