

[5] Finocchio E., Busca G., Notaro M., 2006, A review of catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waste gases, *Appl. Catal. B: Environmental*, 62, 12-20.

[6] Agarwal S. K., Spivey J. J., Butt J. B., 1992, Catalyst deactivation during deep oxidation of chlorohydrocarbons. *Appl. Catal., A: General*, 82(2), 259-275.

[7] Forzatti P., Letti L., 1999, Catalyst Deactivation, *Catal. Today*, 52, 165-181.

[8] Musiałik-Piotrowska A., Mendyka B., 2004, Catalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in two-component mixtures with selected VOCs, *Catal. Today*, 90, 139-144.

[9] Żarczyński A., Gorzka Z., Kaźmierczak M., 2005, Utlenianie tetrachlorometanu w obecności katalizatorów monolitycznych, *Przem. Chem.* 84(12), 943-945.

[10] Szyrkowska M., Wojciechowska E., Węglińska A., Paryjczak T., 2008, Katalizatory stosowane w reakcji utlenienia związków złownych. *Przem. Chem.*, 87(8), 834-843.

[11] Żarczyński A., Gorzka Z., Zaborowski M., Kaźmierczak M., Ciesielski R., 2009, Utlenianie mieszaniny aceton-woda (1:5) zawierającej kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy z udziałem katalizatora monolitycznego platynowo-rodowego, *Ecol. Chem. Eng. S*, 16(S1), 107-113.

[12] Żarczyński A., Kaźmierczak M., Zaborowski M., Gorzka Z., Paryjczak T., Ramadas D., 2010, Optymalizacja parametrów katalitycznego utleniania dichlorohydryny propylenowej. Wpływ temperatury i stężenia. *Przem. Chem.*, 89(8), 1092-1096.

[13] Gorzka Z., Żarczyński A., Zaborowski M., Paryjczak T., Kaźmierczak M., 2011, Utlenianie związków chloroorganicznych występujących w ciekłych odpadach przemysłowych w obecności katalizatora palladowego, *Rocz. Ochr. Środ.*, 13, 557-570.

[14] Pitkääho S., Nevanperä T., Matejova L., Ojala S., Keiski R.L., 2013, Oxidation of dichloromethane over Pt, Pd, Rh, and V₂O₅ catalysts supported on Al₂O₃, Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-CeO₂. *Appl. Catal. B: Environmental* 138-139, 33-42.

[15] Lenc A., 2015, Aktywność katalizatora z węgliku krzemu w aspekcie przeciwdziałania emisji do środowiska szkodliwych

produktów utleniania kwasu dichlorooctowego. Praca inżynierska, IChOIe PŁ, Łódź.

[16] Murzin D. Yu., *Engineering Catalysis*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston 2013.

[17] Dichloroacetic acid. W: *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. T. 84: Some Drinking-water Disinfectants and Contaminants, including Arsenic*. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 2004, ISBN 9283212843.

[18] Pudłowska K., 2013, Ocena aktywności katalizatora monolitycznego w reakcji utleniania wybranego związku chloroorganicznego, Praca dyplomowa magisterska, IChOIe PŁ, Łódź.

[19] Świerska M., 2014, Oznaczanie produktów ubocznych w reakcji katalitycznego utleniania kwasu monochlorooctowego, Praca dyplomowa magisterska, IChOIe PŁ, Łódź.

[20] Żarczyński A., Kaźmierczak M., Gorzka Z., Zaborowski Z., 2005, Dioksyny w procesie utleniania 1,1,2,2-tetrachloroetanu w obecności wybranych katalizatorów, *Chem. Inż. Ekol.*, (12)S1, 113-122.

[21] PN-75/Z-04037/03. Oznaczanie chloru na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z oranżem metylowym, PKN, Warszawa 1975.

[22] PN-76/Z-04045/02. Oznaczenie formaldehydu na stanowisku pracy metodą kolorymetryczną z fenylohydrazyną, PKN, Warszawa 1976.

[23] PN-ISO 9297. Jakość wody. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (metoda Mohra), PKN, Warszawa 1994.

[24] Ledoux M. J., Pharm-Huu C., 2001, Silicon Carbide: A Novel Catalyst Support for Heterogenous Catalysis, *Cattech*, 5(4), 226-246.

[25] Kurcz M., Huczko A., 2012, Węglik krzemu, Wczoraj, dziś, jutro, *Przem. Chem.* 91(6), 1152-1159.

[26] Zakład Produkcji Katalizatorów „JMJ” Puchalski i Krawczyk, Kotowiecko, <http://www.jmj.com.pl/?lang=pl&page=oferta>, 02.07.2015.

[27] NGK Ceramics Polska Sp z o.o., DPF z węgliku krzemu, http://www.ngk.com.pl/index.php?page_id=10, 02.07.2015. ●

Aleksandra Smejda-Krzewicka, Anna Olejnik, Paulina Dmowska-Jasek

aleksandra.smejda-krzewicka@p.lodz.pl

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Przegląd metod recyklingu opon

Wstęp

Przemysł gumowy jest dynamicznie rozwijającą się gałęzią przemysłu samochodowego. Wielkość produkcji przemysłu gumowego szacuje się na około 22,5 mln ton rocznie, a znaczący jego udział stanowią opony. Na polski rynek trafia około 180 tys. ton. Według danych Krajowego Planu Gospodarki Odpadami wynika, że w 2014 roku masa zużytych opon wynosiła 196,2 tys. ton. W tym roku ma to

być 198,1 tys. ton, natomiast w 2016, 199,4 tys. ton. Za kilka lat liczba ta będzie oscylowała wokół 212,4 tys. ton.

[1]. W krajach Unii Europejskiej, jak również w Polsce zużyte opony stanowią około 80 % użytkowych wyrobów gumowych. Ustawa z 2001 roku o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i depozytowej nakłada na nie obowiązek odzysku aż 75 % tonażu wprowadzonych na rynek opon [2].

Recykling opon

Opony po zakończeniu okresu użytkowania stanowią odpad wymagający zagospodarowania, co nastęrcza wiele trudności. Zużyte opony oraz dętki samochodowe nie ulegają biodegradacji ani nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych. Ze względu na swoją trwałość i znaczące ilości zostały zakwalifikowane do kategorii odpadów, które powinny być wykorzystywane przemysłowo. Obecnie na świecie w praktyce stosowanych jest zaledwie kilka metod zagospodarowania zużytych opon. Do najważniejszych należy: przedłużenie czasu ich użytkowania poprzez bieżnikowanie, recykling materiałowy, piroliza oraz odzysk energetyczny [3, 4].



Fot.1. Składowisko zużytych opon [5]

Bieżnikowanie opon

Proces bieżnikowania polega na nałożeniu nowego bieżnika w miejsce zużytego, co pozwala na ponowne użycie ok. 80 % oryginalnego produktu z odzyskaniem pierwotnych właściwości opony. Nakładanie nowego bieżnika poprzedzone jest usuwaniem pozostałości zużytego przez szorstkowanie, usuwanie różnego rodzaju nacięć i innych uszkodzeń oraz uzupełnienie ubytków opony poprzez wklejenie plastrów [6].

Wyróżniamy dwie metody bieżnikowania. Pierwsza jest metodą tradycyjną, tzw. na ciepło, prowadzoną w temperaturze 423 – 453 K. Korpus opony, zwany karkasem, pokrywany jest warstwą kleju, a następnie niezwulkanizowaną mieszanką kauczukową. Tak przygotowaną oponę umieszcza się w formie i poddaje wulkanizacji w temperaturze 423 – 453 K, pod ciśnieniem. Zwulkanizowanie karkasu z nowym bieżnikiem trwa ok 1,5 godziny. Istotną zaletą metody jest możliwość pokrycia gumą boków i barków

opony. Natomiast sporym ograniczeniem jest konieczność stosowania oddzielnych form do każdego rozmiaru opony i wzoru bieżnika, co wymaga dużych nakładów inwestycyjnych [4, 6-7]. Druga metoda, tzw. na zimno, polega na nałożeniu na przygotowany karkas cienkiej warstwy kleju oraz amortyzującej warstwy mieszanki kauczukowej. Następnie tak przygotowany karkas ulega połączeniu poprzez docisk za pomocą specjalnych kopert gumowych z wytłoczonym i wstępnie zwulkanizowanym bieżnikiem. Produkt poddaje się wulkanizacji w temperaturze ok. 370 K w czasie od 4 do 5 godzin. Metoda ta cieszy się większym zainteresowaniem wśród zakładów bieżnikowania niż metoda na gorąco, ze względu na dość prostą technologię, większe bezpieczeństwo prowadzenia procesu, a także niższe koszty inwestycyjne związane z brakiem konieczności stosowania różnych rozmiarów form wulkanizacyjnych [4, 6-7]. Procesowi bieżnikowania poddawane są opony, których stan techniczny zostaje zakwalifikowany do tego rodzaju regeneracji, przy zastosowaniu specjalistycznych urządzeń. Metoda ta stosowana jest w przypadku opon samochodów ciężarowych, natomiast w przypadku opon samochodów osobowych jest niedopuszczalna za względu na małą grubość bieżnika [3].



Fot. 2. Bieżnik i karkas [8]

Recykling materiałowy opon

Recykling materiałowy dotyczy ponownego przetwarzania odpadów gumowych w produkt o wartości użytkowej, zazwyczaj o innym przeznaczeniu niż materiał pierwotny. Zebrane i posortowane odpady przetwarzane są w celu wytworzenia surowca wtórnego, a w dalszej kolejności produktu finalnego z surowca wtórnego bądź też z jego udziałem. Podstawowym procesem umożliwiającym recykling materiałowy opon jest ich rozdrabnianie. Istotne znaczenie ma materiał, z jakiego była wykonana guma, me-



toda rozdrabniania, rozmiar i kształt cząstek, powierzchnia właściwa oraz to, w jaki sposób guma była modyfikowana. W wyniku rozdrabniania opon razem z gumą otrzymywane są włókna oraz stal, które następnie należy rozdzielić. Stal może być kierowana do hut, gdzie ponownie zostanie wykorzystana. Natomiast włókna mogą być wykorzystane do sporządzania izolacji termicznych. Rozdrobnioną gumę rozdziela się na frakcje i ewentualnie ponownie rozdrabnia, jeśli to konieczne. Najczęściej rozdrabnianie następuje w sposób mechaniczny (cięcie, rozcieranie), w temperaturze otoczenia lub po zamrożeniu w ciekłym azocie (metodą kriogeniczną) oraz metodą Berstorffa [4, 6].

Rozdrabnianie opon w temperaturze otoczenia odbywa się w specjalnych młynach, granulatorach lub walcarkach, w wyniku czego otrzymuje się miął i/lub granulaty o nieregularnych kształtach, rozwiniętej i postrzępionej powierzchni oraz wielkości cząstek około 420 μm .

Rozdrabnianie metodą kriogeniczną polega na schłodzeniu ciekłym azotem (poniżej temperatury kruchości) wstępnie pociętych opon. Otrzymuje się miął o regularnym kształcie, gładkiej powierzchni, ostrych krawędziach i średniej wielkości 250 μm .

Rozdrabnianie metodą Berstorffa polega na ulepszeniu procesu rozdrabniania mechanicznego dzięki wstępnemu rozcieraniu rozdrobnionej gumy za pomocą walcarki lub wyłaczarki dwuślimakowej. Otrzymany miął charakteryzuje się małą wielkością cząstek i dość silnie rozwiniętą powierzchnią [4, 6].



Fot. 3. Linia do rozdrabniania opon samochodowych [9]

Rozdrobniony miął gumowy pochodzący z opon znalazł zastosowanie jako dodatek do mieszanek kauczukowych przeznaczonych na wyroby, które mogą być wykonane z gumy o gorszych właściwościach (wycieraczki, dywaniki samochodowe, podeszwy do butów, maty podłogowe dla bydła,

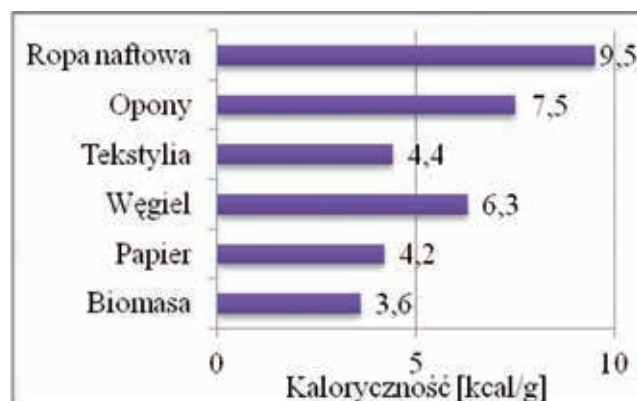
wykładziny podłogowe, pokrycia dachów). W drogownictwie stosowany jest do modyfikacji lepiszcza asfaltowego, co powoduje zwiększenie sprężystości, zapewnia dobrą adhezję i kohezję asfaltu, a dodatkowo przyczynia się do zmniejszenia hałasu na drogach [3]. Wykonanie 1 km drogi asfaltowej modyfikowanej gumą pochodzącą z zużytych opon pozwala na zagospodarowanie nawet od 400 do 1200 zużytych opon samochodowych. W Polsce wybudowano już ponad 100 km dróg z zastosowaniem lepiszcza gumowo-asfaltowego [10].

Piroliza opon

W procesie pirolizy następuje ogrzewaniu całych lub rozdrobnionych opon w temperaturze 670-970 K bez dostępu tlenu. Powstające podczas tego procesu, produkty gazowe, ciekłe i stałe poddawane są dalszej obróbce w celu uzyskania produktów bardziej wartościowych. W skład fazy stałej wchodzi węglone pozostałości po oponach, tlenek cynku, siarczek cynku, ewentualnie stal i krzemionka. Faza gazowa składa się głównie z węglowodorów alifatycznych, siarkowodoru i wodoru, natomiast faza ciekła zawiera węglowodory aromatyczne. Metoda pirolizy jest wciąż rzadko stosowana w skali przemysłowej, ponieważ wymaga dużych nakładów finansowych związanych z kosztami instalacji i kosztami eksploatacyjnymi [3].

Odzysk energii

Odzysk energii polega na odzyskiwaniu podczas spalania ciepła, które jest następnie wykorzystywane w procesach technologicznych (np. wypalanie klinkieru w piecach cementowych). Zużyte opony posiadają wysoką wartość kaloryczną (7,5 kcal/g), wyższą od węgla (6,3 kcal/g), tekstyliów (4,4 kcal/g) lub papieru (4,2 kcal/g), dlatego opony mogą być dobrym paliwem alternatywnym [3,4].



Rys. 1. Wartość energetyczna różnych paliw w porównaniu z oponami samochodowymi [11]

Podczas spalania wyrobów gumowych mogą powstawać szkodliwe substancje, co stanowi największy problem ekologiczny. Można temu jednakże zapobiec stosując do spalania zużytych opon obrotowe, bezdymowe piece cementowe do wypalania klinkieru. W temperaturze ponad 1273 K opona w piecu cementowym ulega całkowitemu spaleniu, nie pozostaje z niej popiół ani żużel, a dodatkowo zawarte w oponach metale są trwale związane z uzyskanym klinkierem, polepszając jego właściwości. Opony całe lub rozdrobnione mogą służyć jako paliwo podstawowe bądź dodatkowe do produkcji pary, energii elektrycznej, cementu, papieru, stali lub w spalarniach śmieci. Taki sposób spalania zużytych opon ma ważny aspekt ekologiczny z uwagi na to, iż pył zatrzymywany jest w elektro-filtrach, emisja dwutlenku siarki i związków organicznych nie zwiększa się, zmniejsza się natomiast emisja tlenków azotu [3, 4].

Podsumowanie

Zużyte opony należą do odpadów silnie obciążających środowisko naturalne. Odporność na uszkodzenia mechaniczne oraz działanie warunków panujących na drogach (temperatura, woda) to główne cechy decydujące o właściwościach użytkowych opony, ale jednocześnie odpowiedzialne za trudności związane z jej zagospodarowaniem po zakończeniu użytkowania. Dlatego też wciąż poszukuje się nowych metod mających na celu usunięcie takiego

rodzaju odpadu bez nadmiernego obciążenia środowiska naturalnego.

Literatura

- [1] http://www.biznes.newseria.pl/news/tylko_15_proc_zuzytych,p1444579517
- [2] Parasewicz W., 2009, Odzysk i recykling opon samochodowych Elastomery, 4, 46-48.
- [3] Gronowicz J., Kubiak T., 2007, Recykling zużytych opon samochodowych, Problemy Eksploatacji, 2, 5-18.
- [4] Smejda-Krzewicka A., Bociong K., Skrodzka J., Piwowarczyk A., Rzymiski W. M., 2012, Przegląd metod recyklingu wyrobów gumowych, Przetwórstwo Tworzyw. 5, 518-522.
- [5] http://panoramafirm.pl/%C5%9B%C4%85skie,tarnog%C3%B3rski,tarnowskie_g%C3%B3ry,stefana_batorego,11/gumpax-ayujzf_nwf.html
- [6] Januszkiewicz K., Melaniuk M., Ryms M., Klugmann-Radziemska E., 2010, Możliwość wykorzystania całych używanych opon, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, 12.
- [7] Januszewicz K., Melaniuk M., Klugmann-Radziemska E., 2010, Zagospodarowanie zużytych opon w świetle prawodawstwa obowiązującego w Polsce, Elastomery, 2, 10-16.
- [8] <http://www.eprzewoznik.pl/technika-opony/opony-bieżnikowane-goodyear-kmax-krok-ku-oszczednosciom/>
- [9] <http://tworzywa.com.pl/Oferta/Oferta-184-Linia-dorozdrabniania-opon-samochodowych-354311.html>
- [10] <http://www.rynekinfrastruktury.pl/mobile/drogi-z-ekologiczna-nawierzchnia-48554.html>
- [11] Robaczyński T., 2009, Recykling opon. Cz. I. Źródła pozyskiwania zużytych opon 1, 22-23.

Julia Krzywik, Joanna Katarzyńska

joanna.katarzynska@p.lodz.pl

Institut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Renesans peptydów a nowe cele terapeutyczne

Peptydy spełniają w organizmie wiele ważnych funkcji: są hormonami, neuroprzekaznikami, immunomodulatorami, wpływają na metabolizm oraz odpowiadają za degradację białek mikroorganizmów, działając jako antybiotyki. Ich niewątpliwą zaletą jest wysoka selektywność przy stosunkowo niskiej dawce niezbędnej do wywołania efektu biologicznego. I jeśli dodać do tego brak toksycznych metabolitów, praktycznie bez możliwości akumulacji w organizmie – peptydy byłyby idealnymi lekami [1, 2]. Dlaczego więc mamy tak mało leków peptydowych?

Peptydy od lat wzbudzały zainteresowanie ze względu na potencjalne możliwości zastosowania w terapii wielu chorób. Najbardziej spektakularnymi przykładami, które funk-

cjonują na rynku farmaceutycznym od ponad pół wieku są insulina, oksytocyna czy cyklosporyna, ale na półkach aptek zadomowiły się już także: oktreetyd (analog somatostatyny, Sandostatin), leuprorelina (analog gonadoliberyny, Lupron), goserelina (kolejny analog gonadoliberyny, Zoladex), czy octan glatirameru (Copaxone). Warto dodać, że obecnie zarejestrowanych jest ponad 100 preparatów o strukturze peptydowej [3]. Wciąż jest to jednak jedynie niewielki procent zważywszy na liczbę wszystkich dostępnych obecnie na rynku preparatów. Jakie są główne wady peptydów, które nie pozwalają na ich skuteczne zastosowanie w terapii? Przede wszystkim niska stabilność enzymatyczna, krótki okres półtrwania, szybki klirens wątrobowy i nerkowy, ale

