

## Abstrakt

W szybko rozwijającym się współczesnym świecie produkcja coraz większej ilości odpadów budzi obawy związane z zanieczyszczeniem środowiska. Dlatego materiały oparte na węglu kopalnym są zastępowane współczesnymi materiałami biogenicznymi. Głównym celem tej pracy badawczej jest zbadanie zawartości węgla biobazowego w różnych materiałach, które są bezpośrednio lub pośrednio związane z codziennym użytkowaniem. W ramach badań pracowałam nad gumą z opon i jej produktami pirolizy, jednorazowymi materiałami opakowaniowymi oraz próbkami sadzy technicznej. Te materiały mają duży wpływ na zanieczyszczenie środowiska, ale jednocześnie są coraz częściej wykorzystywane do recyklingu, produkcji energii i zrównoważonej produkcji.

Próbki gumy z opon i produktów jej pirolizy (oleju pirolitycznego i odzyskanej sadzy) oraz próbki sadzy technicznej zostały dostarczone przez firmę Contec Inc. z Warszawy, która zajmuje się pirolizą opon. Guma z opon, olej pirolityczny i próbki odzyskanej sadzy pochodziły zarówno z opon samochodów ciężarowych, jak i osobowych.

Różne dostępne na rynku jednorazowe próbki opakowań, wykonane z papieru, otrąb pszennych, drewna i trzciny cukrowej zostały uzyskane od kilku firm (Quick Pack, Vigo i Bio-pack).

Wszystkie próbki zostały zbadane pod kątem zawartości izotopu  $^{14}\text{C}$  i węgla biopochodnego za pomocą akceleratorowej spektrometrii mas (AMS) oraz techniki ciekłoscyntylicyjnej (LSC). Do wyznaczenia korekty ze względu na frakcjonowanie izotopowe dla techniki LSC użyto spektrometrii mas stosunków izotopowych (IRMS). Do oznaczania węgla pochodzenia biologicznego zastosowałam europejską normę EN 16640: 2017, która odnosi się do wszystkich produktów biopochodnych. Zastosowałam różne wartości współczynnika korekcji atmosferycznej REF w zależności od rodzaju próbki i założonego roku jej wyprodukowania.

Zastosowałam metodę radiowęglową, aby odróżnić materiały kopalne od materiałów współczesnych. Okres półtrwania izotopu  $^{14}\text{C}$  wynosi  $5700 \pm 30$  lat, w związku z czym materiały kopalne są pozbawione izotopu  $^{14}\text{C}$ , podczas gdy materiały pochodzenia biologicznego zawierają izotop  $^{14}\text{C}$  w koncentracji zbliżonej atmosferycznej.

Wszystkie próbki zostały przeanalizowane metodą radiowęglową w Laboratorium  $^{14}\text{C}$  i Spektrometrii Mas w Gliwicach, przy czym próbki oleju pirolitycznego i odzyskanej sadzy zostały zgrafityzowane w laboratorium AMS w Gliwicach, a pomiary  $^{14}\text{C}$  zostały przeprowadzone w Laboratorium Radiowęglowym w Poznaniu. Guma z opon i jej produkty pirolizy były dodatkowo analizowane w Narodowym Laboratorium Określania Wieku

w Trondheim, Norwegia. Koncentracje izotopu  $^{14}\text{C}$  zostały podane jako procent współczesnego węgla (pMC).

Dla oleju pirolitycznego wartości koncentracji izotopu  $^{14}\text{C}$  były zależne od proporcji opon do samochodów ciężarowych do osobowych w masie poddawanej pirolizie i wahały się w zakresie od ok. 41 do 50 pMC, przy czym im większy był wsad opon ciężarowych, tym wyższe były wartości koncentracji  $^{14}\text{C}$ . Ten sam trend zaobserwowano dla odzyskanej sadzy. W tym przypadku wartości wahały się od ok. 5 do niecałych 7 pMC.

W przypadku próbek gumy otrzymano mocno rozrzucone wyniki pomiaru koncentracji  $^{14}\text{C}$  w zakresie od 12 do 42 pMC. Fakt rozrzutu wynika ze złożonej, warstwowej struktury opon i używania do jej produkcji zarówno kauczuku naturalnego jak i kauczuku wyprodukowanego z paliw kopalnych. Wynik pomiaru koncentracji izotopu  $^{14}\text{C}$  w próbce o małej masie należy raczej traktować jako charakterystyczny dla danego miejsca w oponie, a nie partii opon poddawanych pirolizie, czy nawet dla pojedynczej całej opony.

Dziesięć różnych typów próbek opakowań jednorazowych wykazało koncentrację  $^{14}\text{C}$  powyżej 100 pMC, co wskazuje na wyprodukowanie ich ze współczesnej biomasy. Próbki były analizowane warstwowo przy użyciu techniki AMS. Warstwa zewnętrzna (wodoodporna) wykazuje stosunkowo wysokie stężenie  $^{14}\text{C}$ , co wskazuje na zastosowanie bioplastików. W próbkach drewnianych sztuców zaobserwowano wysokie i zróżnicowane stężenia  $^{14}\text{C}$ , w zakresie od 114 do 136 pMC, co sugeruje, że próbki pochodziły z drzew o różnym wieku.

Natomiast próbki sadzy technicznej dla czterech badanych klas wykazały niezwykle niskie stężenia  $^{14}\text{C}$ ,  $<1$  pMC, co wskazuje na użycie do ich produkcji materiału kopalnego lub minimalny udział materiałów odnawialnych.

Wyniki pracy zostały opublikowane w trzech artykułach naukowych w czasopiśmie z listy JCR oraz w rozdziale w monografii naukowej:

1. Gill KA, Michczyńska DJ, Michczyński A, Piotrowska N, Kłusek M, Końska K, Wróblewski K, Nadeau MJ, Seiler M. (2022). Study of bio-based carbon fractions in tires and their pyrolysis products. *Radiocarbon*. 64 (6): 1457-1469. DOI: 10.1017/RDC.2022.88.
2. Gill KA, Michczyńska DJ, Michczyński A, Piotrowska N, Ustrzycka A. (2023). Technical carbon black and green technology. *Geochronometria*. 50 (1) : 250-256. DOI: 10.2478/geochr-2023-0016.
3. Gill KA, Michczyńska DJ, Michczyński A, Piotrowska N. (2024). Monitoring of modern carbon fraction in disposable packaging. *Radiocarbon*, First View DOI: 10.1017/RDC.2024.35.
4. Gill KA, Michczyńska DJ, Michczyński A. Bio-carbon content determination in disposable packaging by liquid scintillation counting. [w:] Werle S, Ferdyn-

Grygierek J (red.) POB6 Monografia „Ochrona klimatu i środowiska, energetyka współczesna – wybrane zagadnienia”, Politechnika Śląska (w druku).

Wykonane badania pozwoliły na opracowanie procedur pomiarowych dla nowych typów próbek, dotychczas nie analizowanych w Laboratorium  $^{14}\text{C}$  i Spektrometrii Mas w Gliwicach. Określono, że nie jest wymagana wstępna preparatyka chemiczna, z wyjątkiem przemycia wodą demineralizowaną. We wszystkich analizowanych próbkach oznaczono koncentrację izotopu  $^{14}\text{C}$  oraz ilość węgla biobazowego. Badania umożliwiły również porównania wewnątrzlaboratoryjne między techniką LSC a AMS oraz porównania międzylaboratoryjne.

Badania pokazały, że zastosowane metody są odpowiednie i wiarygodne do badania testowanych typów materiałów.