# Kinetika termo-katalitičke razgradnje plastičnih materijala iz otpada

**Bošnir, Domagoj**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:579223

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-29**




*Repository / Repozitorij:*

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb








**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Domagoj Bošnir**

# DIPLOMSKI RAD

**Zagreb, rujan 2020.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Domagoj Bošnir**

# KINETIKA TERMO-KATALITIČKE RAZGRADNJE PLASTIČNIH MATERIJALA IZ OTPADA

**Voditelj rada: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić**

**Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak Murgić**

**doc. dr. sc Zvonimir Katančić**

**izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar**

**Zagreb, rujan 2020.**

***Zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murgić, na odabiru teme, susretljivosti, uloženom trudu i vremenu, prenesenom znanju i savjetima koji su mi pomogli u izradi ovog rada.***

***Zahvaljujem, doc.dr.sc. Zvonimiru Katančiću i Irmi Kremer, mag.ing.oecoing. na uloženom trudu i vremenu pri izvedbi eksperimentalnog djela ovog rada.***

***Zahvaljujem Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu i svima zaposlenima što su mi pružili podršku i prenjeli svoje znanje koje mi je omogućilo izradu ovog rada.***

***Zahvaljujem obitelji i prijateljima koji su mi bili podrška tijekom cijelog školovanja, a posebno tijekom izrade ovog rada.***

# SAŽETAK

Plastika je jedan od najraširenijih materijala koji se koristi u svim područjima ljudskog života zbog svojih mnogobrojnih prednosti. Zbog široke upotrebe plastike ona je također jedna od komponenti komunalnog otpada s najvećim volumnim i masenim udjelom. Plastični otpad se uspješno mehanički i kemijski reciklira, a zbog svoje visoke energetske vrijednosti pogodan je i za termičku obradu. Problem koji se javlja je nemogućnost recikliranja mješanih plastičnih tokova i višeslojne plastične ambalaže koja se sastoji od više vrsta polimera, a nalazi se u komunalnom otpadu. Zbog toga se za takvu vrstu otpada kao potencijalni način obrade nameće termo-katalitička obrada (piroliza).

U ovom radu korišteni su polimerni materijali koji se nalaze u komunalnom otpadu grada Zagreba, među kojima su pronađeni: polietilen niske gustoće (LDPE), polietilen visoke gustoće (HDPE), polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(etilen-tereftalat) (PET), ostala plastika označena identifikacijskim brojem 7, koja je podjeljena na tvrdu (7tv) i meku (7m). Ispitana je termička postojanost mješavine prethodno navedenih polimera u omjeru PET/HDPE /LDPE/PP(meki)/PP(tvrdi)/PS/ostala kruta plastika (7tv)/ostala meka plastika (7m)= 0,1/9,9/20,1/14,1/8,6/10,6/8,0/18,6 označena kao „Otpadni mix“, mješavine ostale tvrde plastike „7m“ i mješavine ostale meke plastike „7m“. Za navedene uzorke ispitana je termička postojanost u prisutnosti zeolitnih katalizatora (FCC) i FCC katalizatora modificiranog željezovim (III) nitratom ($Fe(NO_3)_3$) označenim kao Fe ZSM-5 termogravimetrijskom analizom (TGA). Uzorcima su određene temperature: maksimalne razgradnje ($T_{max}$), početne razgradnje ($T_{90}$), brzina maksimalne razgradnje ($r_{max}$) te masa ugljeniziranog ostatka ($m_r$). Također, praćena je kinetika termo-katalitičke razgradnje uzorka TGA analizom pri tri različite brzine zagrijavanja uzorka: 5, 10 i 15 °C/min. Primjenjen je Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) model kojim je analizirana kinetika razgradnje uzorka i razmatran mehanizam razgradnje. Izokonverzijskom KAS metodom određene su i energije aktivacije (Ea) termičke razgradnje i njena ovisnost o konverziji uzorka ($\alpha$).

Iz rezultata se može zaključiti da je Fe ZSM-5 katalizator pogodan za korištenje pri termičkoj obradi analiziranih polimernih mješavina. U procesu toplinske razgradnje uočena je pojava paralelnih, reverzibilnih i slijednih reakcija kao posljedica kompleksnog sastava uzoraka. Zbog pojave navedenih reakcija dobivene vrijednosti $E_a$ ne odgovaraju stvarnim vrijednostima već su umanjene ili uvećane.



**Ključne riječi:** kinetika toplinske razgradnje, plastčni otpad, termogravimetrijska analiza, višeslojna plastična ambalaža

# Kinetics of Thermo-Catalytic Decomposition of Plastic Materials from Waste


## ABSTRACT

Plastics is one of the most widespread groups of materials used in all spheres of human life due to its many advantages. Due to the widespread use of plastic, it is also one of the components of municipal waste with the largest volume and mass share. Plastic waste is successfully mechanically and chemically recycled, and due to its high energy value it is also suitable for thermal treatment. The problem that arises is the impossibility of recycling mixed plastic streams and multilayer plastic packaging consisting of several types of polymers, which is found in municipal waste. Therefore, for this type of waste, thermo-catalytic treatment (pyrolysis) is imposed as a potential method of treatment.

In this paper, polymeric materials found in municipal waste of the city of Zagreb were used, among which were found: low density polyethylene (LDPE), high density polyethylene (HDPE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), poly(ethylene terephthalate) (PET), other plastics marked with identification number 7, which is divided into rigid (7tv) and flexible (7m). Using thermogravimetric analysis (TGA) the thermal stability of the mixture of previously mentioned polymers in the proportion PET/HDPE/LDPE/PP(rigid)/PP(flexible)/PS/ other rigid plastic (7tv)/other flexible plastic (7m) = 0,1/9,9/20,1/14,1/8,6/10,6/8,0/18,6 marked as "Waste mix", mixtures of other rigid plastics "7m" and mixtures of other flexible plastics "7m", and thermal stability of the same mixtures in the presence of zeolite catalyst (FCC) and FCC catalyst modified with iron (III) nitrate marked as Fe ZSM-5 was investigated. Thermal stability of these samples was investigated by determination of: temperature at maximum degradation rate (Tmax), initial degradation temperature ($T_{90}$), maximum degradation rate ($r_{max}$) and mass of carbonized residue ($m_r$). The thermo-catalytic degradation kinetics of the same samples were monitored by TGA at three different sample heating rates: 5, 10 and 15 °C/min. The Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) model was applied, which was used to analyze the degradation kinetics of the samples and considere the degradation mechanism. The activation energies (Ea) of thermal decomposition and its dependence on sample conversion (α) were determined by the isoconversion KAS method.

From the results it can be concluded that Fe ZSM-5 catalyst is suitable for use in heat treatment of analyzed polymeric waste mixtures. In the process of thermal decomposition, the occurrence of parallel, reversible and sequential reactions was observed as a consequence of the complex composition of the samples. Due to the occurrence of these reactions, the obtained values of Ea do not correspond to the actual values but are reduced or increased.



**Key words:** kinetics of thermal degradation, plastic waste, thermogravimetric analysis, multilayered plastic packaging

# SADRŽAJ


**1. UVOD** ... 1

**2. OPĆI DIO** ... 2

**2.1. KRUTI OTPAD** ... 2

**2.2. POLIMERNI OTPAD** ... 4

**2.2.1. Ambalažni polimerni otpad** ... 7

**2.2.2. Višeslojna polimerna ambalaža** ... 9

**2.3. ZBRINJAVANJE I RECIKLIRANJE POLIMERNOG OTPADA** ... 11

**2.3.1. Predobrada polimernog otpada** ... 12

**2.3.2. Mehaničko recikliranje** ... 13

**2.3.3. Kemijsko recikliranje** ... 14

**2.3.4. Energetski oporavak** ... 16

**2.4. KATALITIČKI PROCESI** ... 18

**2.4.1. Kinetika termičke razgradnje polimera** ... 22

**2.5. KARAKTERIZACIJA** ... 24

**2.5.1. Termogravimetrijska analiza** ... 24

**2.5.2. Pretražna elektronska mikroskopija** ... 25

**3. EKSPERIMENTALNI DIO** ... 27

**3.1. Materijali i kemikalije** ... 27

**3.2. Priprema uzorka** ... 28

**3.3 Priprema katalizatora** ... 29

**3.4. Metode karakterizacije** ... 29

**3.4.1. Termogravimetrijska analiza** ... 29

**3.4.2.Kinetika razgradnje** ... 29

**4. REZULTATI I RASPRAVA** ... 30

**4.1. REZULTATI I RASPRAVA TOPLINSKE RAZGRADNJE** ... 30

**4.2. REZULTATI I RASPRAVA TERMO-KATALITIČKE RAZGRADNJE** ... 39

**5. ZAKLJUČAK** ... 53

**6. LITERATURA** ... 54

**7. ŽIVOTOPIS** ... 57

# 1. UVOD

Polimeri su organske tvari visoke molekulske mase (makromolekule) koje su građene od manjih ponavljajućih strukturnih jedinica (mera). Zbog svoje mnogobrojnosti, širokog spektra dobrih svojstva i mogućnosti modificiranja, polimerni materijali jedni su od najvažnijih i najraširenijih materijala. Svakodnevno sve se više koriste u industriji i kućanstvu budući da imaju svojstva koja nemaju drugi konvencionalni materijali. U velikoj mjeri se koriste za proizvodnju ambalažnih materijala, u građevinskoj, elektroničkoj, automobilskoj i avioindustriji, a nezaobilazni su u skoro svakom segmentu života. Polimeri koji se najviše koriste su: polipropilen (PP), polietilen niske gustoće (LDPE), polietilen visoke gustoće (HDPE), polivinil klorid (PVC), poliuretan (PUR), poli(etilen tereftalat) (PET) i polistiren (PS). S druge strane, polimerne materijale dijelimo prema fizikalno-mehaničkim svojstvima na poliplaste (plastika) i elastomere (guma).

Zbog sve veće proizvodnje i rasta potrošnje polimernih materijala raste i količina polimernog otpada. Polimerni materijali su jedna od komponenti komunalnog i industrijskog otpada s najvećim masenim i volumnim udjelom. Velike količine plastičnog otpada stvaraju veliki pritisak na okoliš i ekosustav, a mogu se pronaći u morima i oceanima te u prirodi. Prvenstveno ga je poželjno i potrebno obraditi iz ekoloških razloga, a uz to postoji i ekonomski motiv. Recikliranjem polimernog otpada dobiva se vrijedna sekundarna sirovina ili energenti, a zbog svoje visoke energetske vrijednosti pogodan je i za termičku obradu, spaljivanjem. Tako je poznato iz literature da je energetska vrijednost polietilena jednaka energetskoj vrijednosti plina butana. Stoga, smatra se da je odbacivanje/odlaganje plastičnog otpada u okoliš zapravo odbacivanje vrlo vrijedne sirovine. Nadalje, čisti homopolimeri mogu se relativno lagano/jednostavno materijalno reciklirati dok problem predstavljaju mješavine polimernih materijala i njihovi kompoziti. Zbog toga se kao potencijalno kvalitetno rješenje zbrinjavanja polimernog otpada nameće proces kemijskog recikliranja niskotemperaturnom pirolizom.

Stoga, u ovome radu bio je cilj ispitati termičku razgradnju mješavine polimernih otpadnih materijala iz komunalnog otapada te im odrediti kinetiku termičke razgradnje primjenom termogravimetrijske analize (TGA). Mjerenja termičke razgradnje uzoraka različitog sastava provedena su bez katalizatora i s dva različita katalizatora; zeolit modificiran željezovim (III) nitratom (Fe ZSM-5) i čisti zeolit (FCC) kako bi se mogli optimirati uvjeti pirolitičke razgradnje u temperaturnom području do 600 °C.

# 2. OPĆI DIO

## 2.1. KRUTI OTPAD

Kruti otpad se definira kao predmet/materijal koji je vlasnik odbacio, namjerava ga odbaciti ili je dužan odbaciti, kako je to navedeno u službenom listu Europske unije. [1] Stvaranjem i odbacivanjem velikih količina različitih vrsta otpada u okoliš, a koje on ne može apsorbirati, dolazi do narušavanja osnovnih zakonitosti u ekosustavima koje su temelj prirodne samoreuglacije. Kako otpad može biti različitog sastava, različitih svojstva i podrijetla to ga je potrebno razlikovati kako bi se mogao pratiti tijek njegova zabrinjavanja.

**Podjela otpada prema mjestu nastanka:**

- Komunalni otpad je otpad iz kućanstva, otpad koji nastaje čišćenjem javnih površina i otpad sličan onom iz kućanstva, a nastaje u gospodarstvu, ustanovama i uslužnim djelatnostima

- Industrijski otpad je otpad koji nastaje u proizvodnim procesima u gospodarstvu, ustanovama i uslužnim djelatnostima, a po sastavu, svojstvima i količini se bitno razlikuje od komunalnog otpada.

**Podjela otpada prema svojstvima:**

- Opasni otpad je otpad koji sadrži tvari koje imaju jedno od idućih svojstva: eksplozivnost, reaktivnost, nagrizanje, podražljivost, mutagenost, ekotoksičnost i otpuštanje otrovnih plinova kemijskom reakcijom ili biološkom razgradnjom.

- Inertni otpad je otpad koji uopće ne sadrži ili sadrži malo tvari koje podliježu fizikalnoj, kemijskoj ili biološkoj razgradnji, pa ne ugrožava okoliš.

Nadalje, prema konzistenciji otpad može biti kruti, tekući i plinoviti. [2]

Kruti otpad podrazumijeva svaki ostatak, mulj iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda ili postrojenja za kontrolu onečišćenja zraka i ostali odbačeni materijal proizišao iz industrijskih, trgovačkih, rudarskih i poljoprivrednih poslova, kao i iz aktivnosti zajednice. [3] Kruti otpad nastaje u kućanstvima i u industriji. Kruti industrijski otpad često je sličan komunalnom otpadu kao pri proizvodnji papira, plastike ili hrane, a njegova količina raste s porastom industrijske proizvodnje. Da bi se otpad mogao odložiti na odlagališta on mora biti stabilan organski ili anorganski materijal koji ostaje u tlu ili se biološki razgradi na neopasne produkte. Kruti otpad se definira kao otpad koji može ili ne mora biti kompaktan što uvelike olakšava postupak odlaganja. Sakupljanje i razdvajanje otpada na njegove komponente je vrlo važan korak u gospodarenju otpadom, kako bi ga bilo moguće reciklirati. Općenito, različite vrste otpada ne bi trebalo kombinirati u području jednostranih odlagališta jer sakupljanje i razdvajanje na

izvoru znatno olakšava rukovanje otpadom. U mnogim industrijskim postrojenjima tekući otpad se usmjerava u „bazene“ gdje se sakupljanjem na izvoru omogućuje primjena jednostavnijih metoda obrade.

Tako, spaljivanje se organskog otpada ne bi trebalo kombinirati s tekućim otpadom s visokim sadržajem vode jer je u tom slučaju potrebno dovoditi dodatnu energiju za njegovo spaljivanje te je sagorijevanje znatno skuplje. Danas se proces spaljivanja provodi kako bi se dobila energija. Zato je važan sastav otpada koji se spaljuje gdje je poželjno kombinirati visoko energetski vrijedan otpad s niže energetski vrijednim otpadom. Zatim, organski otpad koji kao produkte spaljivanja daje toksične plinove, ne bi se trebao kombinirati s organskim otpadom koji sagorijeva do ugljičnog dioksida i vodene pare.

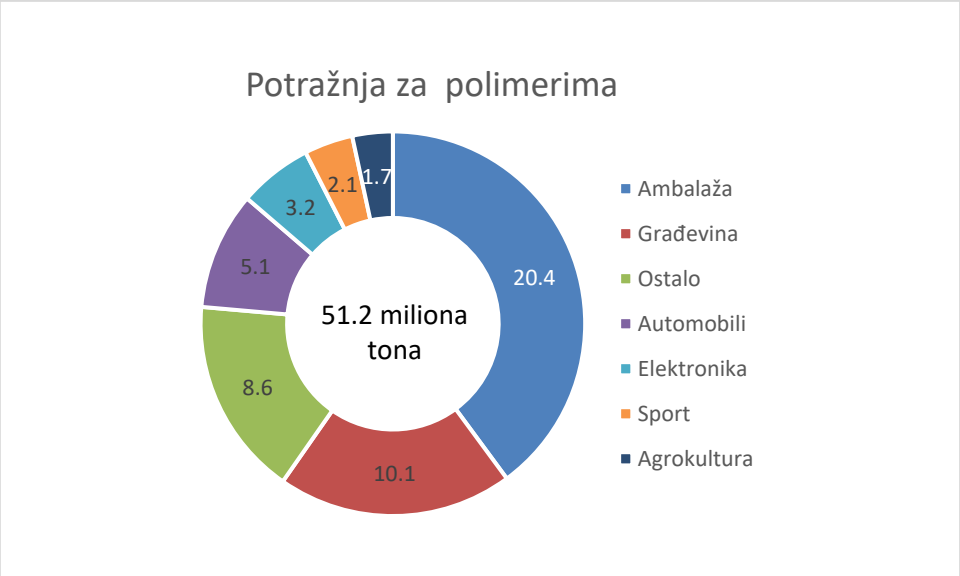
Prije bilo kakvog odlaganja otpada treba najprije razmotriti mogućnosti njegovog materijalnog recikliranja, a tek onda energetski oporavak. Naime, na taj način čuvaju se prirodni resursi sirovina što je od iznimnog značaja za zaštitu okoliša budući da se smatra da se danas prirodni resursi koriste u neopravdano prevelikoj mjeri. Također, smatra se da bi moglo doći do prekomjerne iscrpljenosti prirodnih sirovina posebno nekih rijetkih elementa. Materijalni oporavak omogućuje kružni tok materijala, koji je u skladu s održivim razvojem, a najbolje ga ilustrira izraz kružna ekonomija. Ranijih godina su mnoge industrije odbacivale mogućnost recikliranja, ali danas, uz zakonsku regulativu o zaštiti okoliša, svaka industrija mora pažljivo razmotriti svoj otpad te mogućnost njegovog oporavka. [2]

Gospodarenje otpadom pa tako i krutim otpadom dovelo je do pokretanja nove gospodarske grane u razvoju društva, a koja značajno doprinosi zapošljavanju većeg broja ljudi, razvoj i istraživanje velikog broja procesa i materijala. U proces zaštite okoliša uključene su gotovo sve ili možemo reći sve struke. Dakle zaštita okoliša je multidisciplinarna djelatnost gdje je uključen veliki broj struka u prevenciji nastajanja otpada, ali i velik broj djelatnosti u procesu gospodarenja otpadom.

## 2.2. POLIMERNI OTPAD

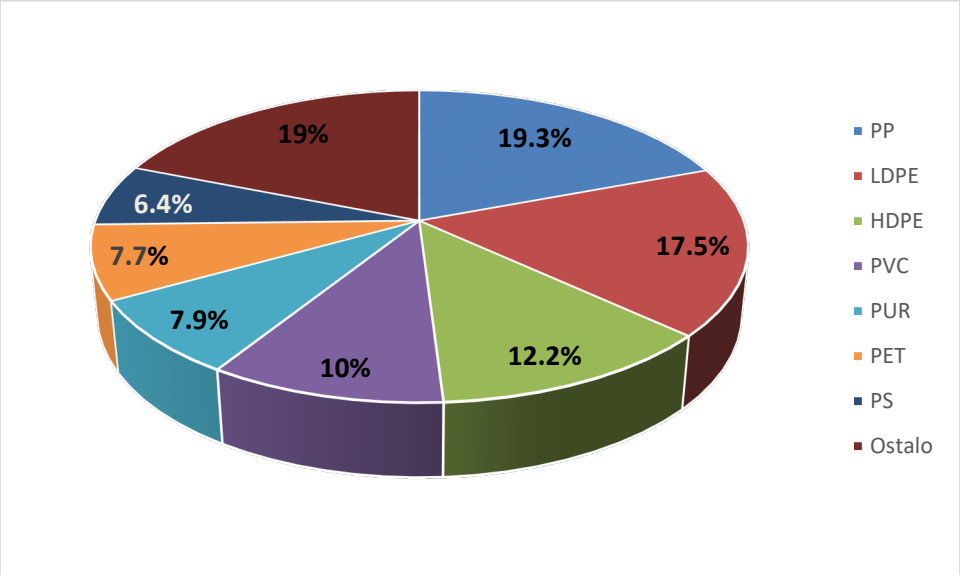
Polimeri su organski materijali, koje prema podrijetlu dijelimo na prirodne i sintetske. Prvi nastaju biosintezom u živim organizmima, a drugi nastaju kemijskom sintezom monomera (polimerizacijom) pri čemu nastaju makromolekule. Pod polimerne materijale ubrajaju se idući materijali: plastika (termoplasti i termoseti), guma, termoplastični elastomeri, polimerne mješavine i polimerni kompoziti, a svi ti materijali najčešće se nazivaju plastični materijali, pa se ti pojmovi često se koriste kao sinonimi. [2] Iako, polimerni materijali su i tekstilna sintetska vlakna, boje i lakovi, ljepila, spužve i dr.

Plastični materijali mogu se proizvesti iz različitih izvora. Sirovine mogu biti izvori fosilnog podrijetla (sirova nafta, plin itd.) ili obnovljivi izvori (šećerna trska, škrob, biljna ulja itd.) ili čak i mineralna baza (sol). Bez obzira na podrijetlo, na kraju svog vijeka trajanja, plastični materijali su važan resurs koji možemo iskoristiti za dobivanje novih materijala ili kao alternativan izvor energije. Iz godine u godinu potreba za polimernim materijalima raste, a sukladno tome raste i njihova proizvodnja. Tako je 2018. godine u cijelome svijetu proizvedeno 359 miliona tona plastike, što je 11 tona više nego 2017. godine. U istome razdoblju u Europi proizvodnja plastike je pala sa 64.4 miliona tona u 2017. godini na 61.8 miliona tona u 2018. godini, ali gledano u širem razdoblju proizvodnja kontinuirano raste. Najveći svjetski proizvođač je Kina koja proizvodi 30 % svih polimernih materijala u svijetu, a slijede ju zemlje NAFTA-e s 18 % i Europa s 17 %. Najveći dio proizvedenih polimera se koristi za potrebe ambalaže te građevinsku i automobilsku industriju, kako je to vidljivo na slici 2.1.



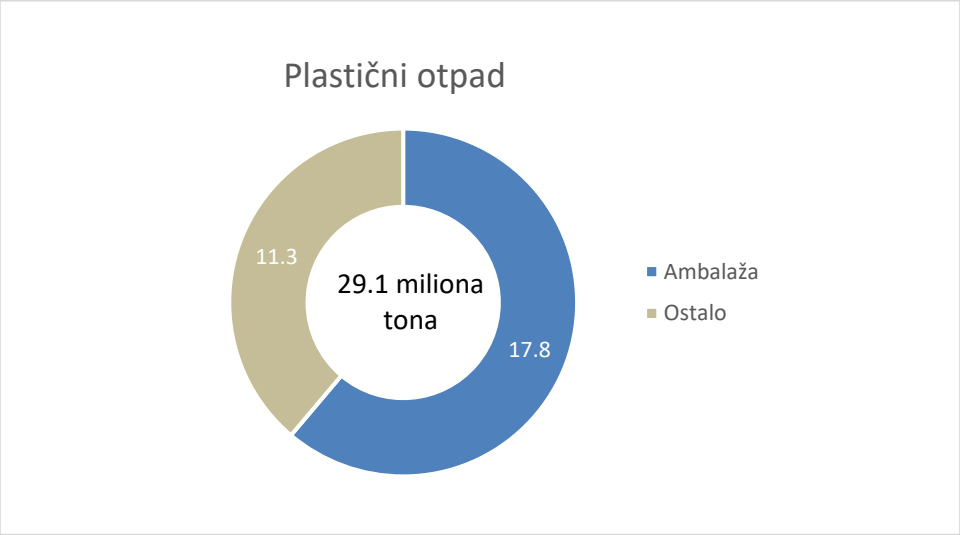

**Slika 2.1.** Upotreba polimernih materijala po industrijskim granama u Europi 2018. [4]

Polimeri koji se najviše proizvode su polipropilen (PP), polietilen niske gustoće (LDPE), polietilen visoke gustoće (HDPE), polivinil klorid (PVC), poliuretan (PUR), poli(etilen tereftalat) (PET) i polistiren (PS), slika 2.2. [4]




**Slika 2.2.** Udio pojedinih vrsta polimera u ukupnoj proizvodnji 2018. [4]

Porastom proizvodnje i potrošnje polimernih materijala raste i količina plastičnog otpada koji nastaje na kraju njihovog vijeka trajanja. Neki plastični proizvodi imaju životni vijek kraći od jedne godine, neki duži od 15 godina, a neki imaju radni vijek 50 godina ili više. Također jedan dio proizvedenih polimernih materijala se izvozi s robom u obliku ambalaže, dio je izvezena roba, a jedan dio se uvozi s robom ili kao sama roba. To znači da količina prikupljenog plastičnog otpada ne mora nužno odgovarati količini proizvedenih polimera u istom razdoblju.




**Slika 2.3.** Prikupljeni plastični otpad u Europi u 2018. godini [4]

Iz prikazanih grafičkih prikaza na slici 2.3. vidi se da oko 57 % (29.1 miliona tona) plastičnih proizvoda u prvoj godini korištenja postane otpad. Najveći dio polimernih materijala koristi se za proizvodnju ambalaže koja se većinom koristi jednokratno. Iz tog razloga najveći udio u prikupljenom plastičnom otpadu ima upravo ambalaža, od koje nakon proizvodnje, 87% završi u otpadu unutar prve godine. Za razliku od ambalaže, prosječno otprilike 37% plastičnog otpada iz ostalih grana industrije završi kao otpad unutar prve godine nakon proizvodnje.

Na slici 2.4. dan je prikaz tehnoloških postupaka zbrinjavanja plastičnog otpada za Europu, tj. kao prosječne vrijednosti za EU 28 plus Švicarska, Norveška i Švedska za 2018. godinu. Tako, vidljivo je da se u Europi 42.6 % ukupno nastalog otpada energetski oporabi, 32.5 % se reciklira, a 24.9 % otpada još uvijek se odlaže na odlagališta. Tako je 2014. Europska komisija donijela je uredbu (direktiva 2014) za plastiku da se do 2020. planira odlagati 0 % plastike na odlagališta, ali još sve zemlje EU nisu dostigle taj zadani cilj. No, iz podataka za EU iz 2018. vidljiv je napredak, pa se tako reciklira duplo više plastike nego 2006. godine, energetski oporavlja 77 % više plastike, a količina plastike koja se odlaže na odlagališta pala je za 44 %.




**Slika 2.4.** Tehnoloških postupaka zbrinjavanja plastičnog otpada u EU, 2018. [4]

U Hrvatskoj se oko 25 % plastičnog otpada reciklira, 69 % se odlaže, a samo 6 % se energetski oporavljuje. [4] Vrlo velika količina plastičnog otpada, završi raspršena u okolišu, uzrokujući znatnu ekonomsku i ekološku štetu. U cijelom svijetu, u oceanima, završi između 5 i 13 milijuna tona plastike godišnje, što predstavlja između 1,5 % i 4 % svjetske proizvodnje ovog materijala u 2015. godini. Procjenjuje se da plastika čini preko 80 % morskog otpada. Plastični otpad se prenosi morskim strujama na vrlo velike udaljenosti i može se nakupljati na kopnu, raspadati se u mikroplastiku. [5]

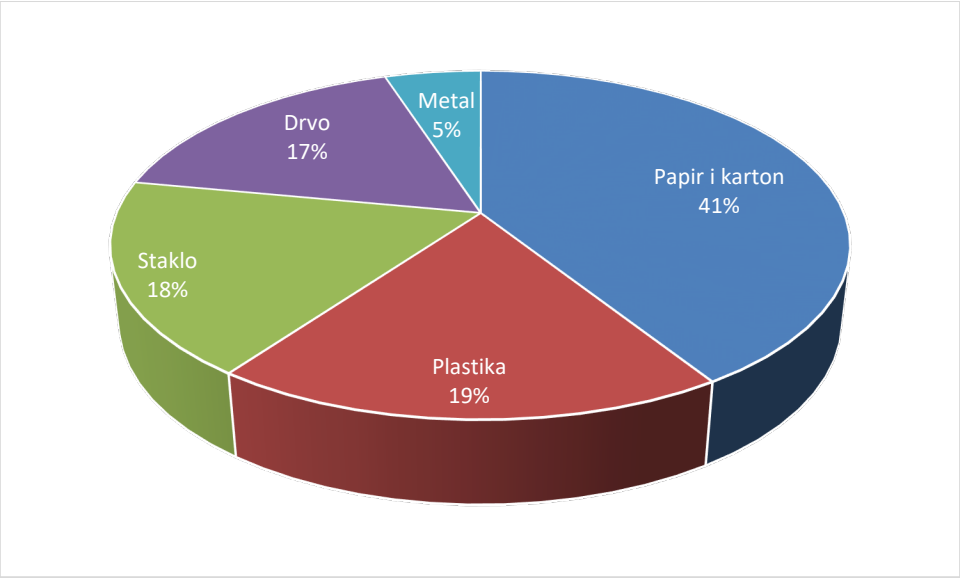
### 2.2.1. Ambalažni polimerni otpad

Ambalaža je svaki proizvod, bez obzira na materijal od kojeg je izrađen, koji se koristi za zaštitu, držanje, rukovanje, isporuku i predstavljanje robe, od sirovina do gotovih proizvoda, od proizvođača do potrošača. Ambalaža predstavlja i nepovratne predmete namijenjene za izradu ambalaže koja će se koristiti za spomenute namjene kao i pomoćna sredstva za pakiranje, koja služe za omatanje ili povezivanje robe, pakiranje, nepropusno zatvaranje, pripremu za otpremu i označavanje robe.

Ambalaža može biti:

- jednokratna ambalaža, odnosno ambalaža izrađena samo za jednu uporabu.
- povratna ambalaža (višekratna) je ona ambalaža koja se, nakon što se isprazni, ponovno uporabljuje u istu svrhu
- višeslojna (kompozitna) ambalaža je ambalaža načinjena iz različitih materijala koji se ne mogu odvojiti ručno
- prodajna ili primarna ambalaža je ambalaža kojoj je funkcija zaštita proizvoda, a to je ujedno i ambalaža u kojoj se proizvod prodaje ili daje konačnom potrošaču na prodajnom mjestu;
- skupna ili sekundarna ambalaža je ambalaža koja sadrži više proizvoda u prodajnoj ili primarnoj ambalaži tako da je proizvod pristupačan potrošaču u većim količinama, skupini i pojedinačno ili koja služi u svrhu jednostavnijeg rukovanja robom, punjenja polica na prodajnom mjestu, a može se izdvojiti od proizvoda bez da utječe na njegova svojstva;
- transportna ili tercijarna ambalaža je ambalaža koja omogućava prijevoz, pretovar i rukovanje određenom količinom proizvoda pakiranog samo u prodajnoj ili u prodajnoj i skupnoj ambalaži. U ovu vrstu ambalaže ne spadaju spremnici (kontejneri) za cestovni, željeznički, brodski i zračni prijevoz robe. [6]

Osnovni materijali koji se koriste za pakiranje hrane su: plastika, regenerirani celulozni filmovi, papir i karton, metal, te staklo i keramika. U Europskoj uniji 2017. godine se proizvelo 172,6 kg ambalažnog otpada po stanovniku, od kojega je 19 % bila plastika, a unutar ove kategorije postoji i najveći broj različitih (polimernih) materijala. Najčešće se koriste: polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), poli(etilen tereftalat) (PET), polipropilen (PP), polistiren (PS) i polivinil klorid (PVC), ali i njihove kombinacije s drugim materijalima kao što su papir, Alu folija i dr. [7]




**Slika 2.5.** Ambalažni otpad po kategorijama u Europi 2017. godine [7]

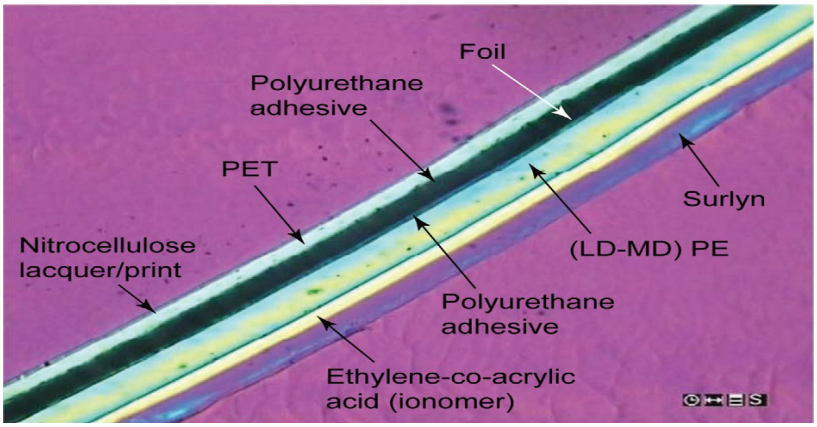
Polietilen visoke gustoće (HDPE) koristi se kao ambalažni materijal za proizvodnju različitih vrsta boca i spremnika. Nepigmentirane boce su prozirne, imaju dobra zaštitna svojstva i krutost te su vrlo prikladne za pakiranje proizvoda kratkog roka trajanja, poput mlijeka. Budući da HDPE ima dobru kemijsku otpornost, koristi se za pakiranje mnogih kućanskih i industrijskih kemikalija, poput deterdženata i izbjeljivača. Polietilen niske gustoće (LDPE) uglavnom se upotrebljava kao film i folija, zbog svoje žilavosti, fleksibilnosti i dobre prozirnosti, što ga čini popularnim za primjenu kod proizvoda koji se pakiraju u vrećice koje se toplinski vare. LDPE se također koristi za proizvodnju fleksibilnih poklopaca i boca, kao i za proizvodnju žica i kabela. Poli(etilen tereftalat) (PET) je proziran, tvrd, žilav i ima dobra svojstva za zaštitu od plinova i vlage. Obično se koristi za izradu boca za pića te spremnike za različite proizvode. PET boce recikliraju se tako da se PET boce peru, melju i dobije se PET mljevenac (pahulje) koji se dalje prerađuje u tekstilna vlakna ili tekstilnu pređu za izradu odjeće, tepiha, za punjenje jastuka, zimski jakni, i dr. Polipropilen (PP) ima dobru kemijsku otpornost, tvrd je i čvrst te ima visoko talište, što ga čini pogodim za izradu ambalaže u koju se pakiraju još vruće/tople tekućine. Koristi se za izradu fleksibilne i čvrste ambalaže, za velike dijelove automobila, za vlakna te proizvode široke potrošnje. Polistiren (PS) je svestrana plastika koja može biti kruta ili pjenasta. Polistiren za opću namjenu je proziran, tvrd i lako lomljiv. Ima relativno nisko talište. Koristi se kao zaštitna ambalaža (stiropor), ambalaža za hranu, boce i različite posude za hranu. PS velike žilavosti (HIPS) koristi se za ambalažu i proizvode za koje je potrebna žilavost, tj. značajno povećava otpornost proizvoda na udar, odnosno značajno smanjuje lomljivost zbog manjeg sadržaja gume (do 8 %). Poli(vinil klorid) (PVC) uz svoja dobra mehaničko-fizikalna svojstva ima dobru kemijsku otpornost, otpornost na habanje i stabilna električna svojstva. Raznoliki proizvodi PVC-a mogu se podijeliti na krute i fleksibilne. Proizvodi

iz krutog PVCa uključuju različite boce i posude, a fleksibilni uključuju: filmove i folije za vrećice i vreće za hranu i medicinu, različite folije za omotavanje. [8]

Zbog svoje kratke i uglavnom jednokratne upotrebe upravo ambalažni otpad ima najveći udio u ukupnom plastičnom otpadu, te zbog toga čini veliki pritisak na prirodu i okoliš. Uz do sad razvijenije tehnologije zbrinjavanja i recikliranja polimernog otpada taj problem se može uspješno riješiti uz uspostavu dobro organiziranog sustava gospodarenja otpadom. Najveći problem stvara višeslojna polimerna ambalaža jer se njeni slojevi ne mogu jednostavno odvojiti te zbog toga nije pogodna za materijalno recikliranje.

### 2.2.2. Višeslojna polimerna ambalaža

U početku se ambalaža sastojala od jedne vrste materijala. U mnogim slučajevima ovaj koncept dobro funkcionira, kao što su staklenke, boce za sok od poli(etilen tereftalat)a (PET) ili metalne limenke. Međutim, svaki od ovih materijala ima ograničenja koja umanjuju njegovu širu upotrebu: staklo je teško i lomljivo, PET ne spriječava u potpunosti ulazak kisika u mnoge proizvode, a metal nije proziran. Kombinacijom različitih materijala može se dobiti idealna ambalaža za većinu proizvoda. Na primjer, u ambalažnom materijalu s dva sloja različite plastike, jedan sloj može osigurati osnovnu čvrstoću, a drugi sloj da se ambalaža lako toplinski zatvara, varenjem. Višeslojna ambalaža sastoji se od više pojedinačni filmova/slojeva, a moguće je da sadrži i do 11 pojedinačnih, ultra tankih slojeva, što ju čini znatno lakšom i tanjom u odnosu na klasičnu ambalažu, slika 2.6.




**Slika 2.6.** Mikroskopski prikaz višeslojne ambalaže

Jedan od razloga za sve veći broj višeslojnih ambalaža je taj što se troškovi mogu smanjiti dodavanjem dodatnog broja slojeva jer se na taj način smanjuje količina materijala u odnosu na onu koja bi bila potrebna da jedan sloj ima istu funkciju. Višeslojna struktura omogućuje ambalaži da ima kombinaciju funkcija koja nije moguća s jednim slojem.

Osim što smanjuje količinu/masu korištenih sirovina, ona također znatno pridonosi smanjenju emisije $CO_2$ tijekom transporta. Sve u svemu, višeslojna ambalaža je učinkovitija od njegove alternative. Za višeslojnu ambalažu karakteristični su materijali koji su navedeni u tablici 1 gdje su navedena specifična pojedina svojstva za pojedini polimer.

**Tablica 1**. Funkcija pojedinih filmova/slojeva; BOPA (biaksijalno orijentirani poliamid), EVA (poli(etilen-vinil acetat)), OPA (orijentirani poliamid), OPET (orijentirani poli(etilen tereftalat)), OPP (orijentirani polipropen), PVDC (poli(viniliden klorid)), PVOH (poli(vinil alkohol)), PE (polieten), LD (niske gustoće), LLD (linearni niske gustoće), HD (visoke gustoće)

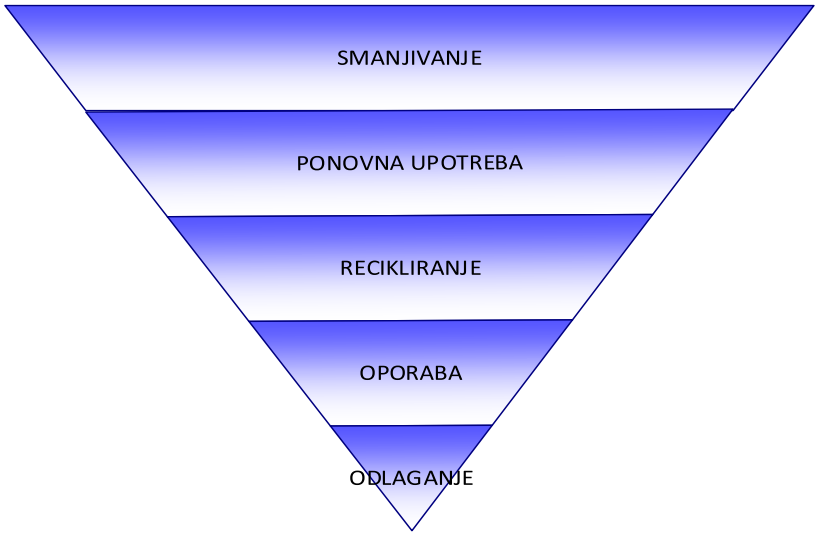
| **Mehanička stabilnost** | **Barijera kisiku** | **Barijera vlagi** | **Barijera svijetlu** | **Vezivni sloj** | **Brtvilo/ zavarivanje** |
|---|---|---|---|---|---|
| HDPE | EVOH | PE (LD,LLD,HD) | Aluminij | Poliuretan | LLDPE |
| PP, OPP | PVDC | PP, OPP | Polimeri punjeni s $TiO_2$ | Poliolefini cijepljeni kiselinom | LDPE |
| OPET | Poliamidi (najlon, BOPA) | EVA | | | EVA |
| PS | Poliesteri, OPET | Ionomeri | | | Ionomeri |
| Papir | Prevlake (SiOx, $Al_2O_3$, PVOH, nano čestice) | PVDC | | | PP, OPP |
| | Aluminij | | | | PA, OPA |
| | | | | | PET, OPET |

Unatoč svojim očitim prednostima, višeslojna ambalaža ima i svoje mane. Tako, na primjer ona se može materijalno reciklirati samo u ograničenom obimu, jer postupci mehaničkog recikliranja nisu prikladni za kompozitne materijale. Neke kompanije poput njemačkog BASF-a rade na unapređivanju kemijskog recikliranja plastičnog otpada koji će omogućiti obradu i ponovnu upotrebu plastike, koja se prije nije mogla reciklirati, poput miješane plastike. Oni su po prvi puta proizveli prototipsku ambalažu izrađenu od kemijski recikliranog poliamida i polietilena. To pokazuje da bi recikliranje višeslojne ambalaže uskoro moglo biti usavršeno. [9],[10] Danas, u najvećoj mjeri višeslojna ambalaža se spaljuje, tj. energetski se oporabljuje.

## 2.3. ZBRINJAVANJE I RECIKLIRANJE POLIMERNOG OTPADA

Povećana svjetska potražnja za polimernim materijalima dovela je do nakupljanja plastičnog otpada u okolišu, posebice na odlagalištima, što ima ozbiljne posljedice po zdravlje ljudi i živih organizama. [11]

Odgovorno gospodarenje polimernim otpadom je poželjno budući da štiti okoliš od onečišćenja i donosi ekonomsku dobit. Uspješno i kvalitetno gospodarenje otpadom postiže se uključivanjem svih društvenih dionika, prvenstveno promjenom ponašanja vlade i industrije te pojedinaca, jer njihovo povezivanje olakšava promjene i određivanje politika, koje će biti učinkovite u smanjivanju nastajanja otpada. Napredni sustavi zbrinjavanja otpada koriste različite tehnologije iskorištavanja svojstava polimernog otpada (sirovinski, biološki, energetski). Osnovne metode zaštite okoliša vezane uz gospodarenje otpadom, a koje dovode do smanjenja nastajanja otpada i onečišćenja okoliša dani su na slici 2.7. Prema piramidi prioriteta postupanja s otpadom prvenstveno je potrebno smanjiti nastajanje otpada, a nastali otpad ponovno koristiti. Otpad koji nije moguće ponovno koristiti treba reciklirati, a onaj koji se ne može reciklirati treba se energetski oporaviti, dok se odlaganje otpada treba svesti na najmanju moguću razinu.




**Slika 2.7.** Prioriteti postupanja tijekom gospodarenja otpadom

Gospodarenje polimernim otpadom podrazumijeva po okoliš razumno upravljanje cjelokupnim životnim ciklusom otpada. Podrazumijeva tretiranje otpada koji nastaje u svim fazama nastajanja proizvoda (prerada sirovine, proizvodnje i prerade) te odlaganja nakon upotrebe, što uključuje sakupljanje, skladištenje, prijevoz, uvoz-izvoz, recikliranje-iskorištavanje, obrađivanje i odlaganje, zatim zatvaranje i saniranje odlagališta.

Postupci pripreme polimernih materijala za gospodarenje i recikliranje uključuju:

- Predobrada plastike za recikliranje
    - Prikupljanje
    - Razdvajanje
    - Pranje
    - Usitnjavanje
- Recikliranje (produkata i energije)
    - Mehanički oporavak
    - Kemijski oporavak
    - Energijska oporaba - spaljivanjem
    - Biorazgradnja
- Odlaganje [2]

### 2.3.1. Predobrada polimernog otpada

Prije recikliranja polimerni otpad potrebno je predobraditi. U postupak predobrade polimernog otpada prije recikliranja ubrajaju se postupci: prikupljanje, razdvajanje, usitnjavanje i pranje. Polimerni otpad je najbolje prikupljati na njegovom izvoru nastajanja, na početku i kraju proizvodnog procesa, te na kraju uporabnog vijeka u kućanstvu i industriji. Ako je moguće najbolje ga je prikupljati razdvojeno, što znatno olakšava i snižava cijenu zbrinjavanja te čini recikliranje kvalitetnijim. Tijekom nekvalitetnog prikupljanja dolazi do dodatnog onečišćenja otpada te ga više nije moguće kvalitetno reciklirati. Danas se u upotrebi nalaze različite vrste polimernih materijala, od kojih je većina međusobno nemješljiva (nekompatibilna) te je zbog toga razdvajanje osnova polimernog recikliranja. U Hrvatskoj se za odvojeno prikupljanje plastičnog otpada iz kućanstva koriste žute vrečice ili spremnici. Da bi se olakšalo razdvajanje i recikliranje, uvedeno je označavanje proizvoda izrađenih iz različitih vrsta polimernih materijala. Oznake su propisane u Normi ISO 14000. Prema toj normi plastični ambalažni proizvodi označavaju se brojevima i simbolima. [2]

**Tablica 2.** Oznake na plastičnoj ambalaži

| Brojčana oznaka | 01 | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Oznaka polimernog materijala | PET | HDPE | PVC | LDPE | PP | PS | O |

Glavni cilj razdvajanja plastičnog otpada je uklanjanje neželjenih onečišćenja (poput metala, stakla itd.) i dobivanje polimera visoke čistoće. Izbor tehnologije razdvajanja (ili kombinacija više tehnologija) ovisit će o značajkama sirovine i zahtjevima kvalitete za izlazni proizvod. Tako se na primjer koriste različite tehnologije razdvajanja za miješani polimerni tok ili čisti polimerni tok.[5] Razdvajanje se može provoditi ručno ili automatizirano, vođenjem pomoću računala. Automatizirano razdvajanje zasniva se na različitim svojstvima različitih polimernih materijala, npr.razdvajanje na temelju razlike u gustoći. Tako postoje procesi razdvajanja na temelju fizikalnih, kemijskih, optičkih i elektrostatskih svojstva. Nakon razdvajanja slijedi postupak pranja koji služi za uklanjanje zaostalih nečistoća. Osim uklanjanja nečistoća od upotrebe, pranjem se uklanjaju ljepila i naljepnice koje mogu biti od papira ili polimera., budući da one sadrže tintu i pigmente koji mogu sadržavati teške metale koji dodatno onečišćuju polimer. Posljednji postupak predobrade plastike za recikliranje je usitnjavanje otpadne plastike da bi bila prikladnija za transport i za punjenje reciklažnog postrojenja. Usitnjavanje polimernog otpada neophodno je za mehaničko recikliranje, ali i za sve ostale oblike recikliranja: kemijsko i spaljivanje. Mehaničke tehnike usitnjavanja su: mrvljenje i granuliranje, zgušćivanje i zbijanje, te mljevenje u prah. Ovi postupci usitnjavanja često se kombiniraju s procesom recikliranja jer se usitnjavanjem otpadne plastike omogućuje odstranjivanje ostalih materijala s proizvoda. [2]

### 2.3.2. Mehaničko recikliranje

Recikliranje ili oporaba predstavlja ponovnu uporabu plastičnog otpada što podrazumijeva ponovno vraćanje polimera u proizvodni ciklus, iskorištenje energije koja se dobije spaljivanjem otpada te uključivanje plastičnog i gumenog otpada u biološki ciklus ugljika u prirodi. Recikliranjem se smanjuje upotreba prirodnih resursa, nastajanje otpada, povećava se ekonomska dobit te se štiti okoliš.

Mehaničko recikliranje je najpoznatiji i najjednostavniji oblik recikliranja polimera. Provodi se toplinskom preradom (taljenjem), tj. ekstrudiranjem polimera te se dobivaju novi proizvodi. Tijekom procesa recikliranja visoka temperatura i tlak mogu pospješiti termomehaničku razgradnju polimera što uzrokuje promjenu primjenskih svojstava. Zbog toga su za mehaničko recikliranje pogodni samo neki polimerni materijali (plastomeri) kojima se ne mjenja kemijska struktura višestrukom toplinskom preradom. Mehaničko recikliranje možemo podijeliti na primarno recikliranje čistog plastičnog otpada radi ponovne prerade i sekundarno recikliranje upotrijebljenog proizvoda. Korištenjem proizvoda od plastičnih materijala dolazi do promjene njihovih svojstva i degradacije uslijed smanjenja molekulskih masa. Zbog toga se reciklirani plastični materijal umješava sa čistim novim polimernim materijalom kako bi se dobila zadovoljavajuća svojstva novih proizvoda. [2]

### 2.3.3. Kemijsko recikliranje

Budući da je mehaničko recikliranje ograničeno, npr. zbog visokih zahtjeva za sortiranjem i zbog smanjenja kvalitete materijala u svakom reciklažnom ciklusu, mnoge kompanije traže alternativna rješenja. Tu kemijsko recikliranje ima prednost jer omogućuje recikliranje plastike za koju danas nema tehnoloških rješenja za recikliranje ili nedostaju kapaciteti te je stoga komplementarna metoda mehaničkom recikliranju.[12] Kemijsko recikliranje je materijalni oporavak pri čemu se polimerni otpad pretvara u polaznu sirovinu, monomer, sirovinu za dobivanje drugih kemikalija ili gorivo (plin, ulja). Kod kemijskog recikliranja dolazi do promjene molekulske strukture, promjene oblika i funkcije primarnog proizvoda (polimera). Polimerni materijal razgrađuje se do niskomolekulskog produkta, koji se može koristiti u rafinerijama ili u kemijskim postrojenjima. Kemijski se mogu oporaviti plastomeri, duromeri i elastomeri, a mogu se reciklirati i mješavine različitih polimera što je izrazito korisno. Troškovi kemijskog recikliranja često su vrlo veliki. Da bi postupak bio ekonomski isplativ mora se reciklirati velika količina plastike i postojati dobar sustav prikupljanja otpada.[2]

Za sirovine kao što su PET, PUR i najlon postoji mogućnosti kemijskog recikliranja. Zanimanje za njihovu upotrebu kao sirovinu neprestano raste, jer su usko povezane s konvencionalnim frakcijama nafte i imaju visok udio ugljikovodika. Za razliku od biomase, plastični otpad i posebno poliolefinski otpad, ne sadrži značajne količine kisika. Zbog toga se može očekivati veća učinkovitost. Najvažniji postupci kemijskog recikliranja su: glikoliza, metanoliza, hidroliza, hidriranje, rasplinjavanje plastičnog otpada (plinifikacija) te piroliza (termoliza). [13]

#### 2.3.3.1. Piroliza

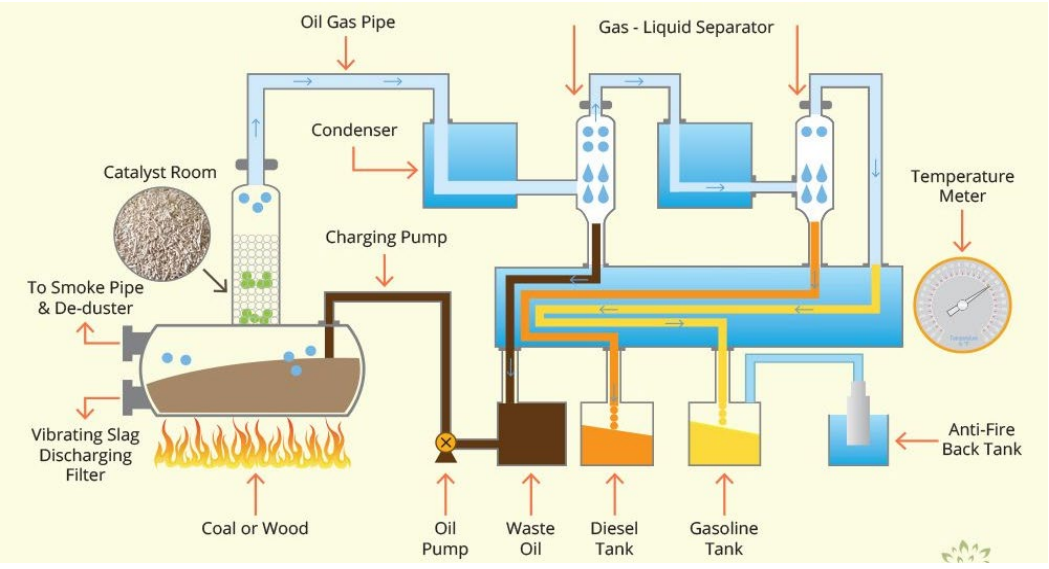
Piroliza je proces u kojem dolazi do termičke degradacije dugih lanaca organskih polimernih materijala u inertnoj atmosferi pri visokim temperaturama uz prisutnost katalizatora (katalitička piroliza) ili bez katalizatora (termički postupak). Obradom dugih polimernih lanaca uz kontrolu protoka topline i tlaka dobivaju se polimeri nižih molekulskih masa, oligomeri i organske tvari nižih molekulskih masa. Tri glavna proizvoda koji se dobivaju tijekom pirolize su pirolitičko ulje, plin i kruti ostatak. Dobiveni plinovi se hlade, a potom kondenziraju.[14] Piroliza je zanimljiva tehnologija za obradu plastičnog otpada koji je teško depolimerizirati, a koji se trenutno ne reciklira mehanički nego se spaljuje ili se odlaže na odlagališta poput višeslojnih ambalaža PE/PP/PS ili mješovitog i kontaminiranog otpada jer se pri visokim temperaturama onečišćivala razgrađuju na manje štetne tvari.[13]

Kako je nafta glavna sirovina za proizvodnju plastike, oporavak plastike u tekuće ulje postupkom pirolize ima veliki potencijal jer gorivo dobiveno tim postupkom ima visoku

kalorijsku vrijednost usporedivu s komercijalnim gorivom. Važni parametri kod procesa pirolize su: temperatura, vrsta reaktora, tlak, vrijeme zadržavanja, katalizatori, vrsta fluidizirajućeg plina i njegov protok. Kontrolom tih parametara može se postići željeni proizvod. Temperatura je jedan od najznačajnijih radnih parametara u pirolizi jer kontrolira reakciju razgradnje (cijepanja) polimernih lanaca. Porastom temperature povećava se i brzina razgradnje tijekom pirolize. Razlikujemo piroliticke procese s obzirom na temperaturu reakcije razgradnje:

- niskotemperaturna piroliza ili bubrenje (do 500 °C)
- srednjetemperaturna piroliza (500-800 °C)
- visokotemperaturna piroliza (> 800 °C)

Vrsta reaktora ima važan utjecaj na miješanje plastike i katalizatora, vrijeme zadržavanja, prijenos topline i učinkovitost reakcije prema postizanju konačnog željenog produkta. Kao reaktori za pirolizu polimernog otpada koriste se kotlovi za taljenje, autoklavi (hermetički zatvorene posude), cijevni reaktori, bubnjevi za tinjanje i reaktori s vrtložnim slojem koji su se pokazali kao najpodobniji. Razvijeno je više vrsta postrojenja za piroliticku razgradnju polimernog (kao i komunalnog otpada). Katalizator se koristi za ubrzavanje kemijske reakcije i povećanje selektivnosti produkata, a ostaje nepromijenjen na izlazu iz procesa. Koriste se dvije vrste katalizatora: homogeni (samo jedna faza) i heterogeni (uključuju više od jedne faze). Najčešće se koriste heterogeni katalizatori budući da se smjesa tekućeg proizvoda može lako odvojiti od krutog katalizatora. Zbog toga je heterogeni katalizator ekonomski poželjniji jer su katalizatori prilično skupi i poželjna je njihova ponovna upotreba. Katalizatori koji se često koriste za pirolizu plastike su alumosilikatni zeoliti i njhove modifikacije. Shema piroliticког procesa plastičnog otpada dana je na slici 2.8 na kojoj su vidljive sve faze procesa.




**Slika 2.8.** Proces pirolize otpadne plastike [17]

Fluidizirani plin je inertni plin (također poznat kao nosač) koji služi samo za prijenos plinovitih produkata bez sudjelovanja u reakciji pirolize. Za plastičnu pirolizu najčešće se koriste plinovi poput dušika, helija, argona, etilena, propilena i vodika. [15] Usitnjena plastika se dovodi u cilindričnu komoru gdje se zagrijava. Nastali pirolitički plinovi kondenziraju se u posebno dizajniranom kondenzatorskom sustavu, dajući ugljikovodični destilat koji sadrži alifatičke, ciklične alifatičke i aromatske ugljikovodike s ravnim i razgranatim lancima, a kapljevina se odvaja pomoću frakcijske destilacije za proizvodnju tekućih goriva. Bitni koraci u pirolizi plastike uključuju:

- ravnomjerno zagrijavanje plastike bez prevelikih temperaturnih odstupanja
- uklanjanje kisika iz komore za pirolizu
- uklanjanje krutog ugljičnog ostatka koji može djelovati kao toplinski izolator i smanjuje prijenos topline na plastiku,
- kondenzacija i frakcioniranje pirolitičkih para, da bi se dobio destilat dobre kvalitete i konzistencije.[16]

### 2.3.4. Energetski oporavak

Energetski oporavak je toplinska obrada (spaljivanje) otpada kojom se dobiva energija koja se dalje iskorištava za razne primjene. Dobivena energija koristi se za proizvodnju električne energije ili toplinske pare za grijanje. Energetski se može oporavljati komunalni ili polimerni otpad kao i složeni industrijski otpad ukoliko sadržava gorive komponente. Problem stvaraju polimerni materijali u koje su dodani usporivači goriva koji se dodaju radi sigurnije upotrebe plastike, a inhibiraju jedan ili više stupnjeva izgaranja. Energetska oporaba je vrlo učestali proces u Europi zbog svoje ekonomičnosti naspram drugih metoda zbrinjavanja otpada. [18]

Zbog visoke energetske vrijednosti polimernog otpada koja se procjenjuje na 35 MJ/kg i sprječavanja stvaranja dušikovih i sumpornih spojeva koji nastaju u termoelektranama na ugljen procjenjuje se da plastični otpad može zamijeniti i do 80 % trenutne potrošnje ugljena čime bi se znatno doprinjelo očuvanju okoliša i manjoj potrošnji neobnovljivih izvora energije. Zahvaljujući visokom udjelu plastičnog otpada u komunalnom otpadu, moguće je njegovo spaljivanje bez dovođenja goriva. Spaljivanje otpada ima mnoge prednosti, ali isto tako postoji mogućnost onečišćenja okoliša zbog mogućih emisija kiselih plinova i nastajanja dioksina, furana i organo-kloriranih spojeva, a pogotovo pri spaljivanju otpada koji sadrži PVC. Štetne emisije plinova se znatno smanjuju ukoliko se spaljivanje provodi pod kontroliranim uvjetima i pri vrlo visokim temperaturama. U današnje vrijeme razvijeni su tehnološki procesi za čisto spaljivanje otpada pri kojemu se u zrak ispuštaju vrlo niske koncentracije štetnih tvari koje su unutar dozvoljenih granica definiranih u normi.

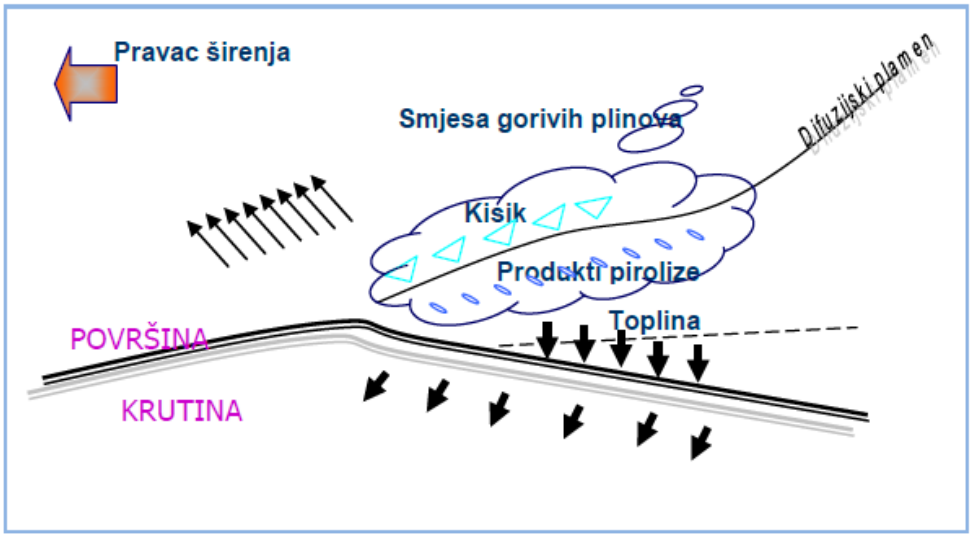
Spaljivanje je proces koji započinje nakon izlaganja materijala visokim temperaturama, a posljedica je oslobađanje topline i produkata potpunog ili nepotpunog izgaranja. Ako se u proces izgaranja uvodi više zraka od potrebnog, javljaju se dodatni produkti izgaranja poput dušikovih oksida (NOx) i povećava se koncentracija $CO_2$, a ako je uvedeno manje zraka, javljaju se produkti nepotpunog izgaranja i CO. Zbog toga je u proces potrebno uvoditi stehiometrijski određenu količinu zraka. Proces započinje izlaganjem polimera struji topline pri čemu prvo dolazi do mekšanja i taljenja polimera, a zatim do degradacije polimera pri čemu nastaju i oslobađaju se polimerne pare. Miješanjem polimernih para sa zrakom nastaje smjesa gorivih plinova koja dolazi u dodir s vrućom površinom i plamenom te se goriva smjesa zapaljuje i nastaje plamen na površini polimera. Uspostavljanje održivog plamena na površini definira se kao zapaljenje, a nakon zapaljenja polimerne pare i dalje nastavljaju gorjeti, te dolazi do procesa izgaranja i započinje proces gorenja polimera. Oslobađanje topline, dima, izgaranje i ugljeniziranje polimera odnosno proširenje izgaranja izvan zone zapaljenja definira se kao širenje plamena.

Za ostvarenje procesa gorenja značajne su tri faze: razgradnja, zapaljenje polimera i širenje plamena. Razgradnja je endoterman proces (materijal apsorbira toplinu) u kojem je potrebno dovesti više energije od energije veze između pojedinih atoma, kako bi došlo do cijepanja tih veza. Zbog različite strukture svakog polimernog materijala temperaturni raspon za njihovu dekompoziciju je velik. U većini slučajeva dekompozicija se zbiva preko lančanih reakcija izmjene slobodnih radikala, a inicirana je tragovima kisika ili drugih oksidacijskih onečišćenja koja su zaostala u polimernom materijalu tijekom njegove proizvodnje. Slobodni radikali su odgovorni za proces širenja plamena u procesu gorenja. Nastajanje visoko energetskih radikala prikazano je na primjeru termičke oksidacije poliolefina:

| | | |
|---|---|---|
| Početak : | Poliolefin → R•+ H• | (1) |
| | $R• + O_2 \rightarrow ROO•$ | (2) |
| Rast/povećajne: | ROO• + RH → ROOH + R• | (3) |
| | ROOH → RO• + •OH | (4) |

Gorenje polimernog materijala ovisi o mnogim parametrima kao što su količina kisika, temperatura i fizikalno-kemijska svojstva polimera. Reakcije gorivih polimera koji nastaju dekompozicijom polimera s kisikom su egzotermne reakcije (oslobađaju toplinu). Oslobođena energija iz tih reakcija se koristi u procesu gorenja za endotermnu pirolitičku reakciju nakon čega započinje širenje plamena. Proces gorenja započinje nastajanjem gorivih plinova procesom pirolize. Ti plinovi se miješaju s atmosferskim kisikom, dosežu granicu zapaljenja i mogu se upaliti vanjskim plamenom ili ako je temperatura dovoljno visoka, samozapaljenjem. Tijekom egzotermne reakcije gorenja oslobađa se toplina koja pojačava pirolizu polimera te

plamen raste. Grananje plamena je posebno važno jer ima ekstremno veliku energiju i jer se u njemu stvaraju •H i •OH radikali koji se velikom brzinom prenose na prednji dio plamena i odgovorni su za brzinu širenja plamena. Istovremeno s ekstremno brzom reakcijom plinovite faze koja je kontrolirana difuzijom polimernih plinova u plamenu, odvijaju se i različite spore reakcije koje ovise o koncentraciji kisika. Te spore reakcije uzrokuju dim, čađu i druge ugljiku slične ostatke i dijelom ostaju u kondenziranoj fazi tinjajući ili kao žar. Na brzinu širenja plamena utječe i toplina izgaranja polimera. Naime, tijekom izgaranja polimera oslobađa se toplina koja potiče daljnje razlaganje polimera i na taj način utječe na brzinu širenja plamena. Količina topline koja se oslobađa tijekom izgaranja polimera ovisi o kemijskom sastavu polimera i njegovoj strukturi.




**Slika 2.9.** Proces izgaranja i širenja plamena tijekom gorenja polimera

Najčešće korištene tehnologije energetskog oporavka polimernog otpada su spaljivanje na roštilju, spaljivanje u vrtložnom sloju i spaljivanje u rotacijskim pećima. [2]

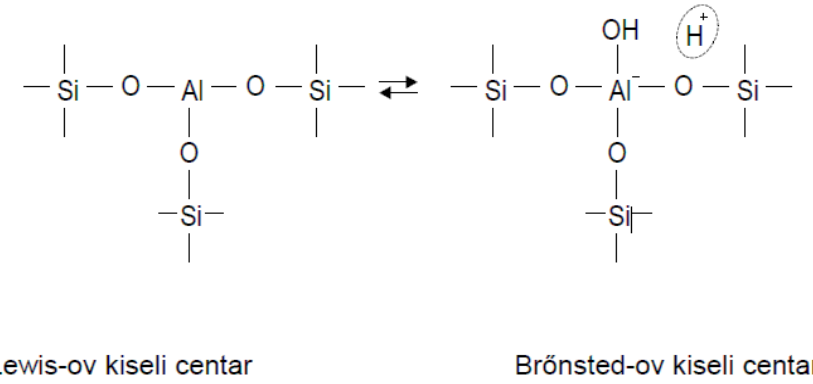
### 2.3.5. Katalitički procesi spaljivanja

Katalitički procesi su kemijski procesi u kojima se koriste katalizatori u svrhu ubrzanja kemijske reakcije ili selektivnog dobivanja produkata. Jedna vrsta katalizatora koji se često koristi pri termičkoj obradi (spaljivanja) otpada (ugljikovodika) su zeolitni katalizatori, a proces se naziva katalitičko krekiranje ili *eng*. Fluid Catalytic Cracking (FCC). Stoga se katalizatori koji se koriste u tim procesima skraćeno nazivaju FCC katalizator, a sastoje se, uglavnom, od dvije glavne komponente: zeolita i matrice. Zeolit koji se koristi u FCC katalizatoru je uglavnom sintetski, faujasitni zeolit Y i zeolit silicijevih oksida koji daje glavni doprinos katalitičkoj aktivnosti i selektivnosti FCC katalizatora. Njegova aktivnost i selektivnost potječe od kiselih struktura i

strukture pora. Snaga kiselih mjesta zeolita Y i njihova koncentracija može se prilagoditi pojedinoj primjeni. Zamršena struktura kanala omogućuje zeolitu različite vrste selektivnosti na oblik tj. produkt, reaktant i prijelazno stanje koji se mogu upotrijebiti da se katalitičku reakciju usmjeri prema željenom proizvodu izbjegavajući neželjene nusprodukte. [27]

Katalitičko krekiranje je proces toplinske razgradnje ugljikovodika uz sudjelovanje katalizatora s ciljem pretvorbe sirovina višeg destilacijskog područja u frakcije nižeg vrelišta. Nekad su se kao katalizatori koristili amorfni aluminosilikati s niskim (≈ 13 %) ili visokim (≈ 27 %) udjelom $Al_2O_3$, dok se danas uglavnom koriste katalizatori zeolitnog tipa, općenitog sastava: (R' $R_2$ ) O · $Al_2O_3$ · n $SiO_2$ · m $H_2O$, gdje su R' kationi zemnoalkalijskih metala, a R kationi alkalijskih metala. Fizikalno-kemijsko svojstvo zeolitnih katalizatora koje je izrazito značajno je omjer Si/Al. Povećanjem omjera Si/Al dolazi do smanjene katalitičke aktivnosti, odnosno smanjuje se gustoća katalitički aktivnih centara, ali se povećava stabilnost katalizatora. To za posljedicu ima da su favorizirane reakcije krekiranja u odnosu na reakcije prijelaza vodika. Tako se dobiva veći prinos plina, a manji prinos benzina i koksa.[28]

Djelovanjem zeolitnih katalizatora nastaju karbokationi na Lewisovim i Brőnstedovim kiselim centrima.




**Slika 2.10.** Lewisov i Brőnstedov kiseli centar

Reakcije pri katalitičkom krekiranju parafina (alkana):

a) Izomerizacija: $R{-}CH_2{-}CH_2{-}C^+H_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}CH^+{-}CH_3$

$R{-}CH^+{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow R{-}C^+(CH_3){-}CH_3$

b) β cijepanje: $R{-}CH_2{-}CH^+{-}CH_2{-}CH_2{-}R' \rightarrow R{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + R'{-}CH_2^+$

c) H – prijelaz: $R^+ + R'{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow RH + R'{-}CH^+{-}CH_3$

Olefini (alkeni) su najreaktivnija skupina ugljikovodika u procesu katalitičkog krekiranja. Pri tome dolazi do:

a) Konverzije u alkene manje molekulske mase (krekiranje)

b) Izomerizacije - nastaje smjesa izomera

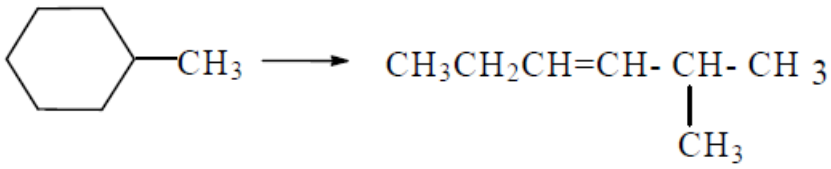
c) Tercijarni olefini - vrlo su reaktivni - stupaju u reakcije prijelaza vodika:

$$3C_nH_{2n} + C_nH_{2m} \rightarrow 3\ C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m-6}$$

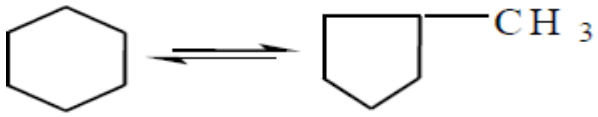
olefini naften parafini aromat

Katalitičkim krekiranjem naftena (cikloalkana) dolazi do reakcija:

a) Deciklizacije




b) Izomerizacije prstena

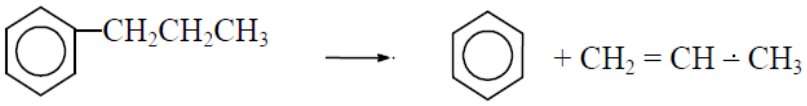



c) Dehidrogenacije i dealkilacije

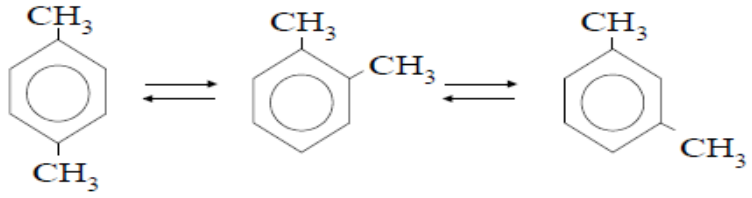



Pri katalitičkom krekiranju aromatskih ugljikovodika dolazi do reakcija:

a) Dealkilacije



b) Premještanja metilnih skupina kod polimetilnih homologa benzena



c) Kondenzacije – nastajanje kondenziranih policikličkih ugljikovodika s koksom [28]

### 2.3.6. Kinetika termičke razgradnje polimera

Kemijska kinetika je grana fizikalne kemije koja proučava ovisnost brzine kemijskih reakcija o parametrima procesa, uglavnom temperaturi, tlaku i koncentraciji. Saznanjem o promjeni brzine kemijske reakcije pri određenim uvjetima mogu se predviđati brzine reakcija za druge uvjete. Kinetika kemijskih reakcija ima važnu ulogu u projektiranju kemijskih reaktora, određivanju stablinosti materijala u uvjetima prerade i primjene i predviđanju vijeka trajanja proizvoda. Općenito, pod pojmom kinetički model misli se na matematičku jednadžbu koja opisuje zavisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja i parametrima. Ovisnost brzine o veličinama stanja rijetko kada se može teorijski ustanoviti. Međutim, poznavajući mehanizam reakcije može se pretpostaviti kinetički model. Takvi modeli pretpostavljeni na osnovi mehanizma reakcije nazivaju se mehanističkim kinetičkim modelima. Ako se veza između brzine reakcije i veličina stanja nalazi bez pretpostavki o nekom mogućem mehanizmu, govori se o empirijskom kinetičkom modelu. Takav je model u stvari matematička jednadžba koja na određeni način povezuje brzinu reakcije s veličinama stanja i parametrima reakcijskog sustava. Oba se modela moraju eksperimentalno ili potvrditi ili odbaciti. [22]

Razgradnja plastike uključuje promjene povezane s kemijskom strukturom i fizikalnim svojstvima zbog vanjskih utjecaja. Mehanizam toplinske razgradnje plastike složene je prirode zbog niza paralelnih i slijednih reakcija, a proces se ubraja u reakcije u čvrstom stanju. Kinetiku toplinske razgradnje polimera možemo proučavati termogravimetrijskom analizom razgradnje plastike (TGA) pri različitim brzinama zagrijavanja kojom se dobivaju potrebni eksperimentalni podatci. Kinetička procjena uključuje mjerenje količine razgrađene mase u odnosu na temperaturu u jednakim vremenskim intervalima. Kinetička istraživanja pokazuju da je razgradnja plastike reakcija prvog reda, koja se sastoji od postupka razgradnje u jednom koraku. Stoga se kinetička analiza eksperimentalnih podataka provodi primjenom jednadžbi za reakcije u jednom stupnju:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \qquad (5)$$

Gdje je:

r - brzina reakcije, $min^{-1}$

α – konverzija

t – vrijeme, min

k(T) - konstanta brzine reakcije, $min^{-1}$

T – temperatura, °C

f(α) - kinetički model

Za konstantu brzine reakcije k(T) pretpostavlja se da slijedi Arrheniusovu ovisnost:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \tag{6}$$

Gdje je :

A- predeksponencijalni faktor, $min^{-1}$

Ea – energija aktivacije, $Jmol^{-1}$

R – opća plinska konstanta, $JK^{-1}mol^{-1}$

Uvrštavanjem jednadžbe (6) u jednadžbu (5) dobije se opća kinetička jednadžba:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \tag{7}$$

Određivanje kinetike toplinske razgradnje u velikoj mjeri ovisi o pouzdanoj procjeni energije aktivacije (Ea), predeksponencijalnog faktora (A) i reakcijskog modela (f (α)). Jednadžba (7) opisuje ukupan proces i njena primjena omogućuje izračunavanje tih parametara (kinetičkog tripleta) pomoću kojih se može opisati tijek procesa. Kinetički parametri se mogu određivati TG analizom pri konstantnoj temperaturi ili u dinamičkim uvjetima uz određenu brzinu zagrijavanja, β (β=dT/dt). Mjerenja se provode pri više različitih brzina zagrijavanja koje su konstante za svako mjerenje. Kinetički parametri su međusobno povezani, pa je za početak kinetičke analize potrebno barem jedan odrediti s velikom točnošću. Izokonverzijske metode su najpouzdaniji alat za proračun kinetičkih parametara poput energije aktivacije. Glavna prednost izokonverzijskih metoda je ta što za predvidjeti kinetičke parametre nije potrebna pretpostavka bilo kojeg reakcijskog modela (f(α)). Pomoću izokonverzijskih metoda moguće je odrediti energiju aktivacije iz ovisnosti konverzije o temperaturi pri različitim brzinama zagrijavanja. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) model je jedna od najpoznatijih izokonverzijskih metoda pomoću koje se može odrediti ovisnost energije aktivacije o konverziji bez poznavanja kinetičkog modela. To zahtjeva mjerenje dinamičkih TG krivulja pri različitim brzinama zagrijavanja.

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) model:

$$\ln\frac{\beta}{T^2} = \frac{\ln(A \cdot R)}{E \cdot g(\alpha)} - \frac{Ea}{RT} \tag{8}$$

Grafički prikaz ovisnoti $\ln(\beta/T^2)$ o (1/T) dobiven na osnovu eksperimentalnih podataka α−T trebao bi biti niz pravaca iz čijih je nagiba moguće izračunati energiju aktivacije za svaku odabranu konverziju. [23], [24]

## 2.5. KARAKTERIZACIJA

Karakterizacija polimernih materijala provodi se različitim tehnikama, kojima se određuju različita svojstva materijala. Dakle, karakterizacija podrazumijeva opisivanje (karakteriziranje) polimera i polimernih lanaca prema kemijskom sastavu, strukturnoj građi lanca, veličini i raspodjeli molekulskih masa, amorfnosti, kristalnosti, topljivosti te opisivanju morfologije pojedinih faza. Vrsta polimernog materijala, tj. njegova svojstva određuju način pripreme uzorka za pojedinu metodu karakterizacije kojom se dobiva uvid u molekulsku ili nadmolekulsku strukturu polimernih materijala. Uzorci moraju biti točno zadanih dimenzija i u odgovarajućem obliku. Ukoliko se karakterizira čisti polimer nakon polimerizacije, uzorak se priprema prema zahtjevu metode kojom se karakterizira, a ukoliko se karakterizira polimerni materijal iz gotovog proizvoda potrebno ga je prije analize izdvojiti iz proizvoda. Karakterizacija polimera provodi se određivanjem svojstava polimera i identifikacijom kemijskog sastava. [19]

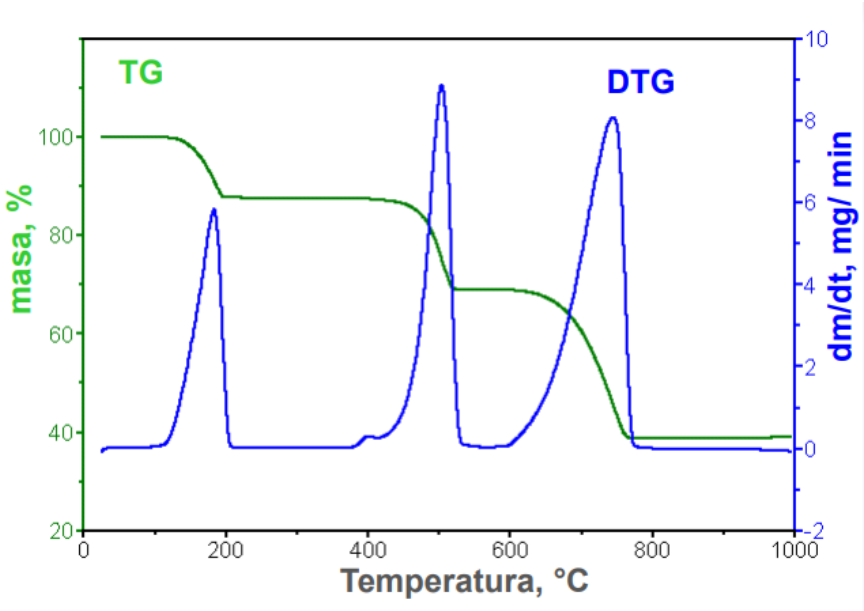
Metode koje se najčešće primjenjuju za karakterizaciju i identifikaciju polimera su: termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), pretražna elektronska mikroskopija (SEM), dinamička mehanička analiza (DMA) te infracrvena spektrometrija sa Fourierovom transformacijom (FTIR).

### 2.5.1. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je analitička tehnika toplinske razgradnje kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu. Mjerenje može biti programirano tako da se provodi dinamički uz promjenu temperature ili izotermno izlaganjem uzorka određenoj temperaturi i praćenjem promjena u vremenu. Mjerenje se provodi u uvjetima kontrolirane atmosfere koja može biti inertna (dušik) ili oksidirajuća (kisik ili zrak). Uređaj na kojem provodi analiza zove se termogravimetrijski analizator. Termogravimetrijski analizator sastoji se od grijaćeg prostora odnosno peći unutar kojeg je smješten nosač uzorka (mikrovaga) velike preciznosti, te optičkog senzora i pretvarača. Promjena mase uzorka uzrokuje pomak nosača uzorka koji se bilježi putem optičkog senzora, te pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu. Temperaturno područje rada TGA instrumenta je od sobne temperature do 1000 $^{o}$C. Zagrijavanjem uzorka u termogravimetrijskom analizatoru, dolazi do degradacije materijala uzorka pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti i uzorku se smanjuje masa. Isparavanjem plinovitih produkata dolazi do gubitka jednog dijela mase uzorka što rezultira padom mase na termogravimetrijskoj krivulji. [20]

Kao rezultat dinamičke termogravimetrijske analize dobiva se TG krivulja koja prikazuje ovisnost gubitka mase o temperaturi i DTG krivulja ovisnosti brzine gubitka mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Iz TG krivulje može se odrediti temperatura početka toplinske

razgradnje ($T_0$) i količina ostatka nakon pirolize (r), a iz DTG krivulje temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ($T_{max}$).




**Slika 2.11.** TG i DTG krivulje termogravimetrijske analize [21]

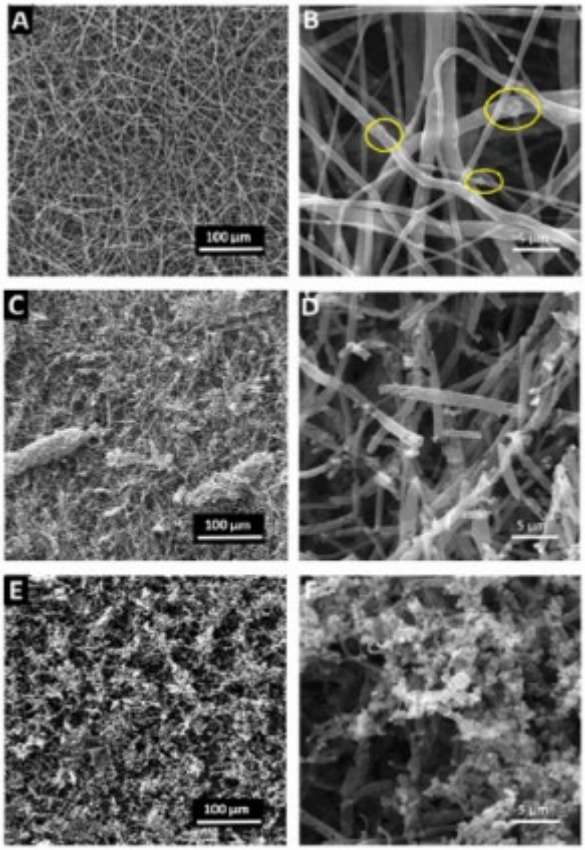
Termogravimetrijska analiza se najčešće koristi za karakterizaciju i identifikaciju materijala, određivanje toplinske stabilnosti materijala, oksidativne stabilnosti materijala, mehanizma i kinetike razgradnje, određivanje organskog udjela u materijalu, određivanje anorganskog udjela u materijalu (pepeo), sastav uzorka, udio dodataka (aditiva), kinetike oksidacije. [20]

### 2.5.2. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je analiza pomoću koje se istražuje morfologija materijala. Pretražni elektronski mikroskop je vrsta elektronskog mikroskopa koji stvara slike uzorka skeniranjem površine pomoću fokusiranog snopa elektrona. Elektroni stvaraju interakciju s atomima u uzorku, proizvodeći različite signale koji sadrže podatke o površinskoj topografiji i sastavu uzorka. U najčešćem SEM načinu rada, sekundarni elektroni koje emitiraju atomi pobuđeni elektronskim snopom otkrivaju se pomoću sekundarnog elektronskog detektora. Broj sekundarnih elektrona koji se mogu detektirati, a samim tim i intenzitet signala, između ostalog, ovisi o topografiji uzorka. SEM može postići rezoluciju bolju od 1 nanometar. Konvencionalnom SEM metodom uzorci se skeniraju u visokom vakuumu, a ovisno o namjeni, rade pod vakuumom između $10^{-2}$ do $10^{-8}$ Pa.

Termoplastični polimeri mogu prolaziti kroz različite industrijske procese, poput tiskanja ili ekstrudiranja, što ih čini savršenim materijalima za izradu predmeta najsloženijih oblika. Tako,

na primjer termoplastični se polimeri široko koriste u proizvodnji vlakana, električnih i elektroničkih dijelova, ambalaže, ali i za svakodnevne proizvode, poput kuhinjskog posuđa otpornog na visoke temperature. SEM analiza se koristiti za analizu mofologije, tj. nadmoleklske strukture višefaznih mješavina, njihove homogenosti što ima značajan utjecaj na svojstava i kvalitetu, ali i za poboljšanje procesa prerade. [25][26]




**Slika 2.12.** SEM mikrografi uzoraka elektroispredenog PCL+0,5% m $TiO_2$ vlakna prije (a,b) i nakon 5 dana (c,d) i 10 dana UV razgradnje (e,f) [26]

Na slici 11 dane je primjer SEM analize gdje su prikazani SEM mikrografi da bi se dobio uvid u razgradnju PCL-a pod UV zrakama kada mu je dodano 0.5 % titanijeva dioksida ($TiO_2$). Na temelju veličine čestica, debljine niti, oblika mogu se donijeti zaključci o promjena, a onda i o mogućnosti upotrebe takvog polimernog materijala pri UV zračenju.

# 3. EKSPERIMENTALNI DIO

## 3.1. Materijali i kemikalije

- Otpadni polimerni materijali.

  Za pripravu uzorka izdvojeni su otpadni polimerni materijali iz gradskog komunalnog otpada grada Zagreba, iz kategorije: plastika koja se ne može reciklirati (NRP). Iz navedene kategorije plastičnog otpada ručno je provedeno daljnje razvrstavanje i identifikacija svakog pojedinog polimera.

  Za analizu izdvojeni slijedeći polimerni materijali; polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), polipropilen (PP) (meki i tvrdi), polistiren (PS), poli(etilen tereftalat) (PET).

  Iz skupine ostali polimerni materijali (koja nosi oznaku 7) izdvojena je višeslojna tvrda plastika ($7_{tv}$) i višeslojna meka plastika (folije) ($7_m$).

  Provedena je identifikacija višeslojne otpadne plastike FTIR spektroskopski te je utvrđeno:

  - višeslojna meka plastika (folije) ($7_m$)- prisutan je PET u vanjskom sloju, PE u unutarnjem sloju, te polipropilen (PP) i poliamidi (PA)
  - višeslojna tvrda plastika ($7_{tv}$) - prisutan je PET, PE, PP i PS

- Zeolitni katalizatori:
  - ZSM-5 katalizator (FCC catalyst additive), omjer $SiO_2/Al_2O_3$ 0,36 (udio $Al_2O_3$ 25,5%) veličina površine čestica 135 $m^2/g$, GRACE GmbH
  - FCC katalizator (fresh FCC catalyst), omjer $SiO_2/Al_2O_3$ 0,79 (udio $Al_2O_3$ 43%) veličina površine čestica 278 $m^2/g$, GRACE GmbH

- Željezov (III) nitrat ($Fe(NO_3)_3$ x 9 $H_2O$, ≥ 99.95 %, Sigma - Aldrich chemistry

- Urea ($CH_4N_2O$), ≥ 99.0 %, Sigma - Aldrich chemistry

- Deionizirana voda, pripremljena na uređaju milipor, MiliporMillipack, Direct Q-3, otpornost kod 25°C , 18,2 MO hm/cm.

## 3.2. Priprema uzorka

Izdvojeni, identificirani i razvrstani otpadni polimerni materijali su osušeni i zasebno usitnjeni. Uzorci otpadne plastike: HDPE, LDPE, PP i PS usitnjeni su na veličinu od 3 do 10 mm dok su uzorci višeslojne meke i tvrde plastike; 7m, 7tv i PET mljeveni u krio-mlinu SPEX 6875D uz hlađenje tekućim dušikom. Mljeveni uzorci prosijani su na situ veličine pora 200 μm.

Uzorci mješavine višeslojne meke plastike (7m) i višeslojne tvrde plastike (7tv) za daljnju analizu korišteni su kao praškasti uzorci.

Uzorak pod nazivom otpadni mix pripremljen je kao polimerna mješavina ekstrudiranjem s točno određenim udjelima, prema podacima danim u tablici 3.1. Usitnjeni polimeri (HDPE, LDPE, PP i PS) međusobno su pomiješani, a u njih su dodani 7m, 7tv i PET-a u obliku praha te je provedena homogenizacija suhim miješanjem u vrećici (dry mixing). Tako pripremljena mješavina otpada plastike ekstrudirana je na Rondol Bench Top 21 dvopužnom ekstruderu. Temperaturni profil ekstrudera bio je 160/180/185/185/190/195 °C pri brzini vrtnje pužnog vijka od 60 rpm (okreta u minuti). [30]

**Tablica 3.1.** Sastav uzoraka: otpadni mix, 7m mješavina, 7tv mješavina

| Materijal | Identifikacijski broj materijala | uzorak otpadni mix mas. % | Uzorak 7m mas. % | Uzorak 7tv mas. % |
|---|---|---|---|---|
| **PET** | 1 | 10,1 | | |
| **HDPE** | 2 | 9,9 | | |
| **LDPE** | 4 | 20,1 | | |
| **PP (meki)** | 5 | 14,1 | | |
| **PP (tvrdi)** | 5 | 8,6 | | |
| **PS** | 6 | 10,6 | | |
| **Ostala kruta plastika (7tv)** | 7 | 8,0 | | 100 |
| **Ostala meka plastika (7m)** | 7 | 18,6 | 100 | |

## 3.3 Priprema katalizatora

Za ispitivanje termo-katalitičke razgradnje otpadne plastike korištena su dva katalizatora. Prvi je bio čisti zeolitni katalizator, označen kao FCC katalizator, a drugi katalizator bio je ZSM 5 zeolitni katalizator modificiran željezovim (III) oksidom ($Fe_2O_3$) označen kao Fe ZSM-5.

Postupak modifikacije proveden je miješanjem 3,53 g $Fe(NO_3)_3x9H_20$, 2,51 g uree s 3,96 g ZSM-5 zeolitnog katalizatora u 15 ml deionizirane vode. Homogenizacija smjese provedena je miješanjem na magnetskoj miješalici 2 sata na sobnoj temperaturi te miješanjem pri 95° C dodatnih 12 sati. Nakon toga, suspenzija je ohlađena, a kruta faza izdvojena je centrifugiranjem uz višestruko ispiranje kako bi se uklonile preostale kemikalije i na kraju je uzorak katalizatora ispran deioniziranom vodom. Uzorak modificiranog zeolitnog katalizatora osušen je sušioniku na 60° C tijekom 12 sati, nakon čega je proveden postupak kalciniranja na 500 °C tokom 5 sati u mufalnoj peći. [30]

## 3.4. Metode karakterizacije

### 3.4.1. Termogravimetrijska analiza

Toplinska razgradnja ispitivanih uzoraka provedena je termogravimetrijskom analizom (TGA) na instrumentu TA Instruments Q500. Masa uzoraka bila je približno 10 mg, a udio katalizatora u uzorku bio je 10 mas. %. Mjerenje se provodilo u intertnoj atmosferi dušika ($N_2$) uz protok 60 ml/min, u temperaturnom području od 25 do 600 °C, pri različitim brzinama zagrijavanja: 5, 10 i 15 °C/min. Mjerenjem su određene TG i dTG krivulje te temperature početne razgradnje ($T_{90}$) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje ($T_{max}$), maksimalna brzina razgradnje (r) te masa ugljeniziranog ostatka ($m_r$ ) za ispitivane uzorke: 7m mješavina, 7tv mješavina i otpadni mix.

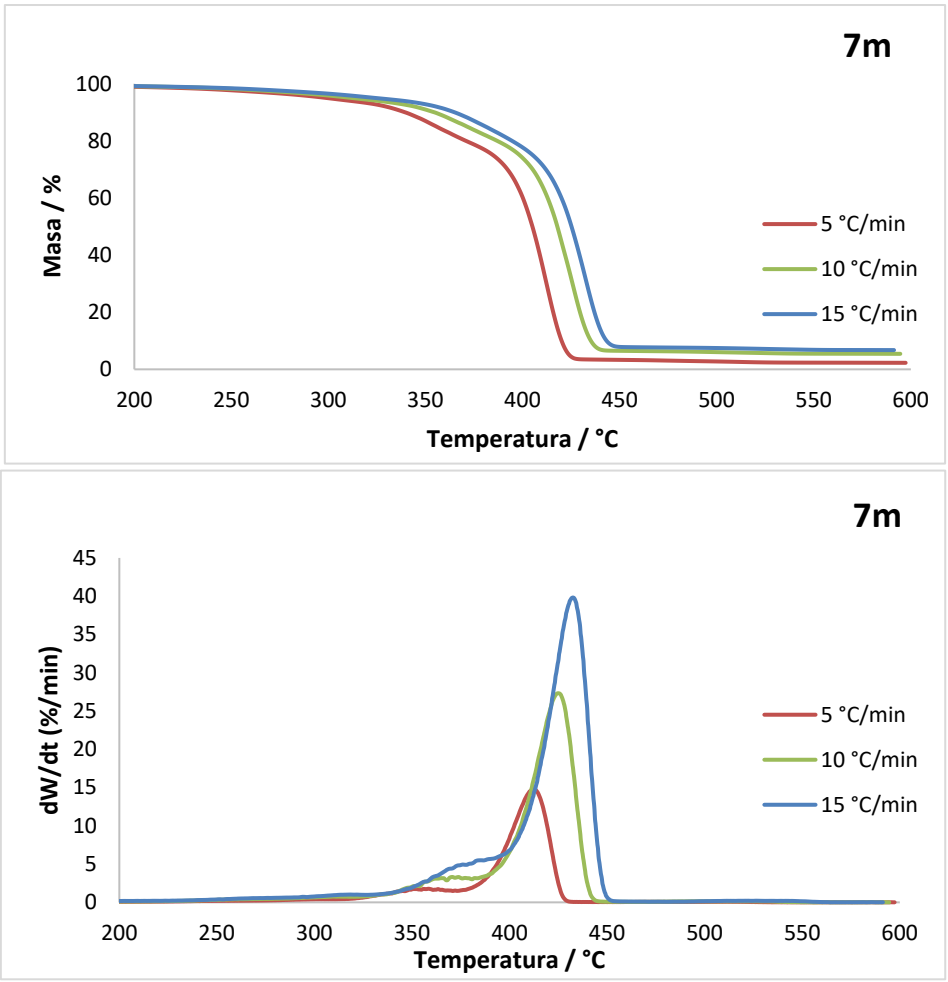
### 3.4.2.Kinetika razgradnje

Uzorcima je određena kinetika toplinske razgradnje TG analizom mjerenjem pri tri različite brzine zagrijavanja: 5, 10, 15 °C/min u temperaturnom području od 25 do 600 °C. Iz dobivenih podataka određena je konverzija toplinske razgradnje (α) pri različitim brzinama zagrijavanja kako bi se pomoću izokonverzijskih pravaca odredila energija aktivacije ($E_a$) toplinske razgradnje uzoraka primjenom Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) modela za uzorke: 7m mješavina, 7tv mješavina i otpadni mix.

# 4. REZULTATI I RASPRAVA

## 4.1. REZULTATI I RASPRAVA TOPLINSKE RAZGRADNJE

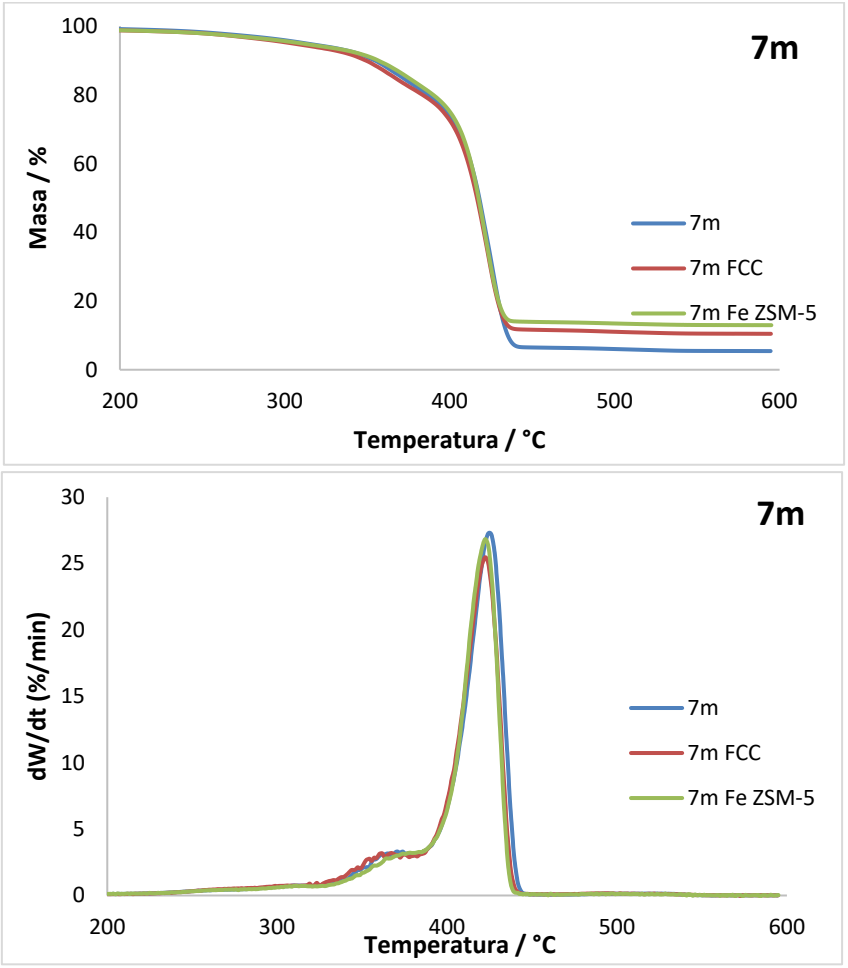
Toplinska razgradnja praćena je termogravimetrijski (TGA) pri čemu se mjerila promjena mase uzorka s porastom temperature, kao posljedica razgradnje materijala. Mjerenje je provedeno uz brzinu zagrijavanja 5, 10 i 15 °C/min u rasponu temperatura od 25 °C do 600 °C u inertnoj atmosferi dušika. Dobiveni rezultati su prikazani kao TG i DTG krivulje gdje TG krivulje prikazuju gubitak mase s promjenom temperature, a DTG krivulje brzinu gubitka mase s promjenom temperature. Vrijednosti temperature početne razgradnje ($T_{90}$), temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje ($T_{max}$), ugljenizirani ostatak ($m_r$) i najveća brzina toplinske razgradnje (r) za uzorke; 7m, 7tv mješavine i otpadni mix prikazani su u tablicama 4.1, 4.2 i 4.3. Iz rezultata prikazanih na slici 4.1. može se zaključiti da je proces razgradnje uzorka 7m dvostupanjski proces koji se odvija u temperaturnom rasponu od 300-450 °C.




**Slika 4.1.** a) TG krivulje i b) DTG krivulje uzorka 7m pri brzini zagrijavanja 5, 10, 15 °C/min

Prva faza razgradnje u rasponu od 230-380 °C može se pripisati poli(vinilden kloridu) koji je prisutan u višeslojnoj plastičnoj ambalaži za hranu. Također, može se primijetiti da porastom brzine zagrijavanja toplinska razgradnja uzorka započinje na višim temperaturama. Razlog tome je što pri većim brzinama zagrijavanja dolazi do nejednolikog prijenosa topline kroz presjek uzorka. Pri tome se najviše temperature javljaju na površini, a najniže u unutrašnjosti uzorka zbog čega će se samo manji dio uzorka razgrađivati, dok je pri nižim brzinama zagrijavanja prijenos topline kroz presjek uzorka jednakiji pa se veći dio uzorka razgrađuje u trenutku postizanja određene temperature. S druge strane, pri većim brzinama zagrijavanja dolazi do većih maksimalnih brzina razgradnje uzorka. Navedeni procesi uzrokuju promjene u mehanizmu razgradnje uzroka, što ima za posljedicu različite produkte toplinske razgradnje.

Na slici 4.2. prikazana je usporedba TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka 7m bez katalizatora i uz prisustvo dva zeolitna katalizatorima (FCC i Fe-ZSM 5) pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min.




**Slika 4.2.** a) TG krivulje i b) DTG krivulje uzorka 7m bez katalizatora i uz prisustvo FCC i Fe ZSM-5 katalizatora pri brzini zagrijavanja 10 °C/min

Proces razgradnje uzorka 7m sa i bez katalizatora gotovo su identični, manja promjena vidljiva je kod procesa s FCC katalizatorom. Vidljiva je mala promjena na termogravimetrijskoj krivulji u temperaturnom rasponu 340-390 °C. Nadalje, vidljivo je iz rezultata danim u tablici 4.1. da su vrijednosti ugljeniziranog ostatka ($m_r$) veće za uzorke s dodanim katalizatorima što je i očekivano jer je korišteni katalizator anorganska tvar koja ostaje u sustavu nakon što je izložena visokim temperaturama.

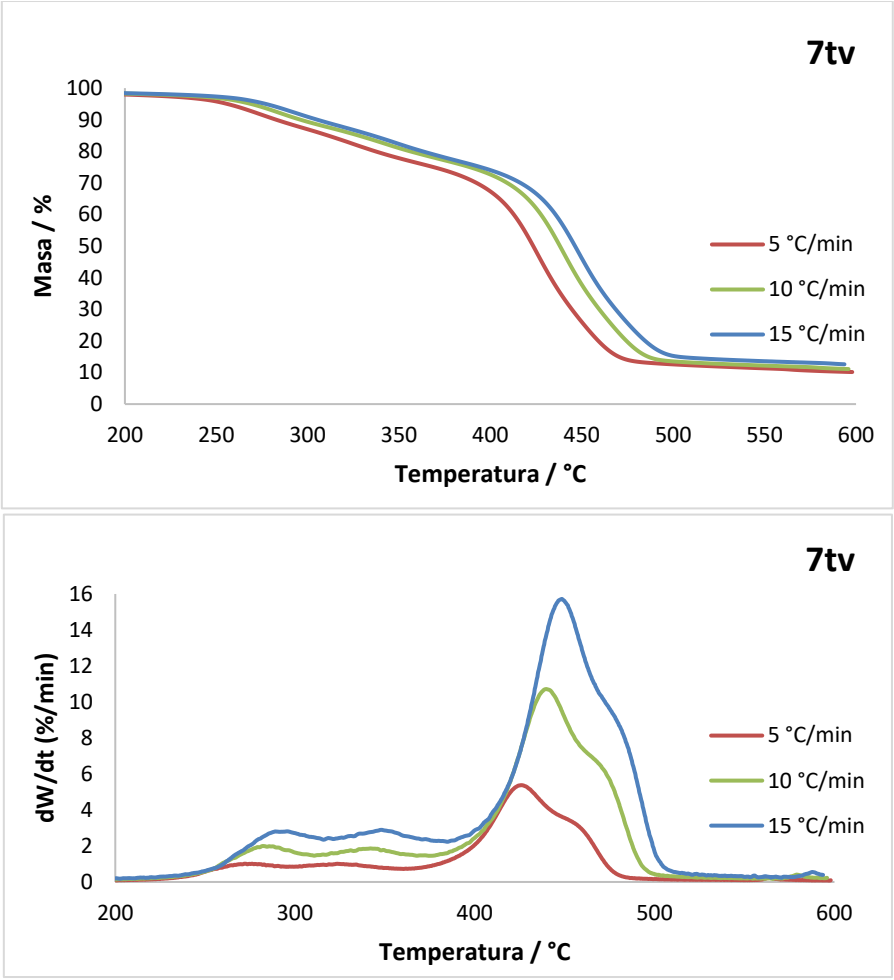
**Tablica 4.1.** Temperature početne razgradnje $T_{90}$ i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje $T_{max}$ za uzorake 7m mješavine s FCC i Fe ZSM-5 katalizatorima i bez njih

| **UZORAK** | **$T_{90}$ / °C** | **$T_{max}$ / °C** | **$m_r$ /mas %** | **r / %min$^{-1}$** |
|---|---|---|---|---|
| **7m** | 354,5 | 424,8 | 5,4 | 27 |
| **7m / FCC** | 349,0 | 422,6 | 10,5 | 25 |
| **7m / Fe ZSM-5** | 356,6 | 422,4 | 13,0 | 27 |

Temperature početka razgradnje za uzorak s Fe ZSM-5 katalizatorom i bez katalizatora su vrlo slične dok uzorak s FCC katalizatorom pokazuje nešto nižu vrijednost $T_{90.}$ Temperature maksimalne brzine razgradnje, kao i vrijednosti maksimalne brzine razgradnje za sva tri uzorka vrlo su slične s katalizatorima i bez njih.

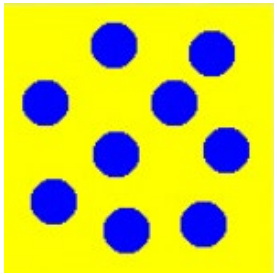
Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da prisustvo zeolitnih katalizatora nije utjecalo na proces toplinske razgradnje budući da su temperature i brzine razgradnje ispitivanog uzorka otpadne plastike (7m) gotovo identične.

Na slici 4.3. prikazane su TG i DTG krivulje za uzorak 7tv pri brzinama zagrijavanja 5, 10 i 15 °C/min. Dobiveni rezultati TG krivulja pokazuju da je proces razgradnje uzorka dvostupanjski i odvija se u temperaturnom području od 250-400°C i od 400 do 510 °C. Kao i kod uzorka 7m prvi stupanj razgradnje (230-380 °C) može se pripisati poli(vinilden kloridu) koji je prisutan u višeslojnoj plastičnoj ambalaži za hranu.[29] Drugi stupanj razgradnje (380-470 °C) može se pripisati prisutnosti PS-a i PET-a koji se nalazi u uzorku. Razgradnja čistog PS-a događa se u rasponu od 340 do 450 °C [30], PET degradira u rasponu od 390 do 470 °C [31], a razgradnja (430-510 °C) prikazuje razgradnju PE-a i PP-a, koji degradiraju u rasponu od 400-500 °C [30].




**Slika 4.3.** a) TG krivulje i b) DTG krivulje uzorka 7tv pri brzini zagrijavanja 5, 10, 15 °C/min

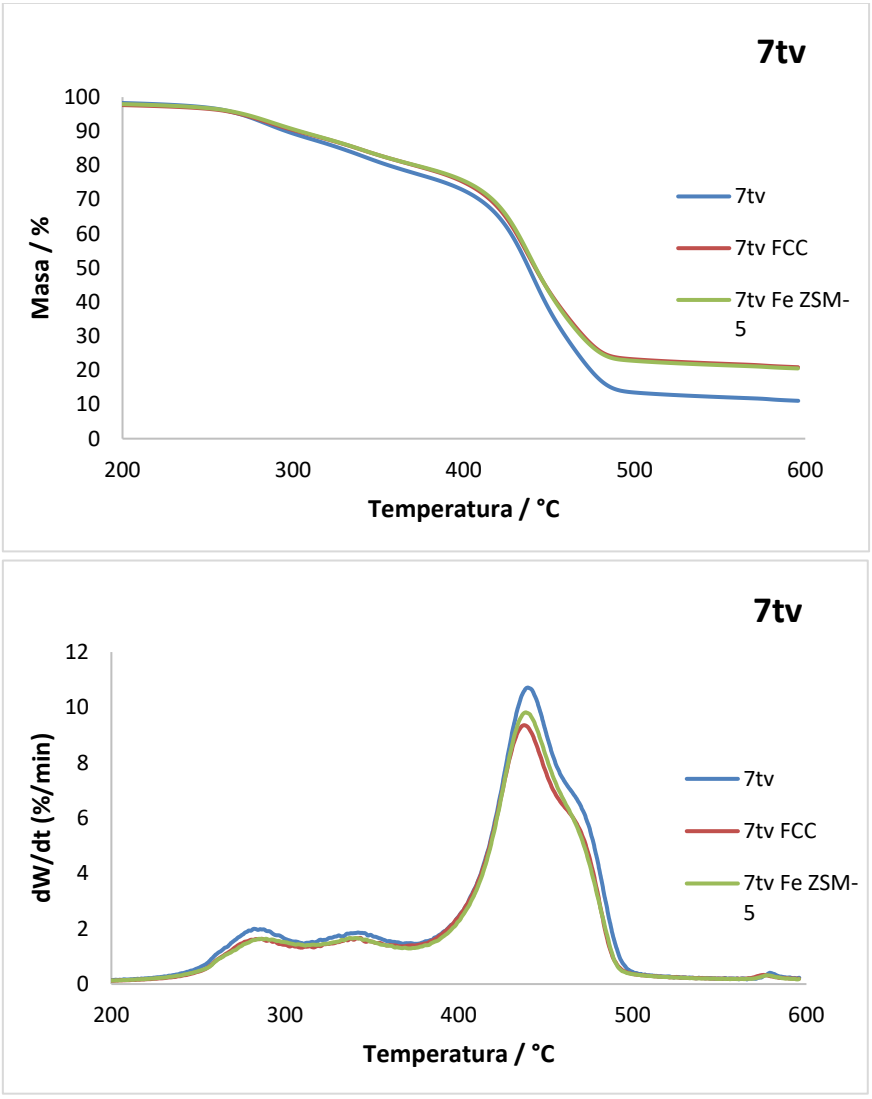
S druge strane, rezultati dTG krivulje ukazuju da je proces toplinske razgradnje ovog uzorka trostupanjski, čak četverostupanjski što je vidljivo iz $T_{max}$, koje se nalaze na; 285 °C; 345 °C; 430-450 °C te na 455-478 °C. Navedeni maksimumi dTG krivulja ukazuju na heterogen sastav ispitivanog uzroka gdje se pojedini polimeri razgrađuju na karakterističnim temperaturama za dotični polimer. Drugim riječima, polimeri nisu međusobno djelovali katalitički jer nisu postigli međusobnu mješljivost već su formirali zasebne faze u uzorku, slika 4.4.a.



**Slika 4.4.a.** Polimerna mješavina: polimer **A** (žuto) i polimer **B** (plavo)

Nadalje, može se vidjeti da se porastom brzine zagrijavanja početak toplinske razgradnje pomiče prema višim temperaturama, kao posljedica prijenosa topline kroz uzorak, odnosno široke raspodjele topline kroz presjek uzorka pri većim brzinama zagrijavanja. Očekivano kao i kod uzorka 7m pri većim brzinama zagrijavanja dolazi do veće maksimalne brzine razgradnje.

Na slici 4.4. prikazana je usporedba TG i DTG krivulja toplinske razgradnje 7tv uzorka bez katalizatora i uz prisustvo zeolitnih katalizatora (FCC i Fe-ZSM 5) pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min.




**Slika 4.4.** a) TG krivulje i b) DTG krivulje uzorka 7tv bez katalizatora i uz prisustvo FCC i Fe ZSM-5 katalizatora pri brzini zagrijavanja 10 °C/min

Proces razgradnje oba uzorka s katalizatorom vrlo je sličan procesu toplinske razgradnje uzorka bez katalizatora, odnosno za sve uzorke proces je trostupanjski, tj. četverostupanjski. Zapravo, iz TG i dTG krivulja vidljivo je blago usporavanje procesa razgradnje uzorka uz

prisustvo katalizatora što ukazuje na izmijenjen mehanizam razgradnje, a onda i na nastajanje izmijenjenih produkata razgradnje.

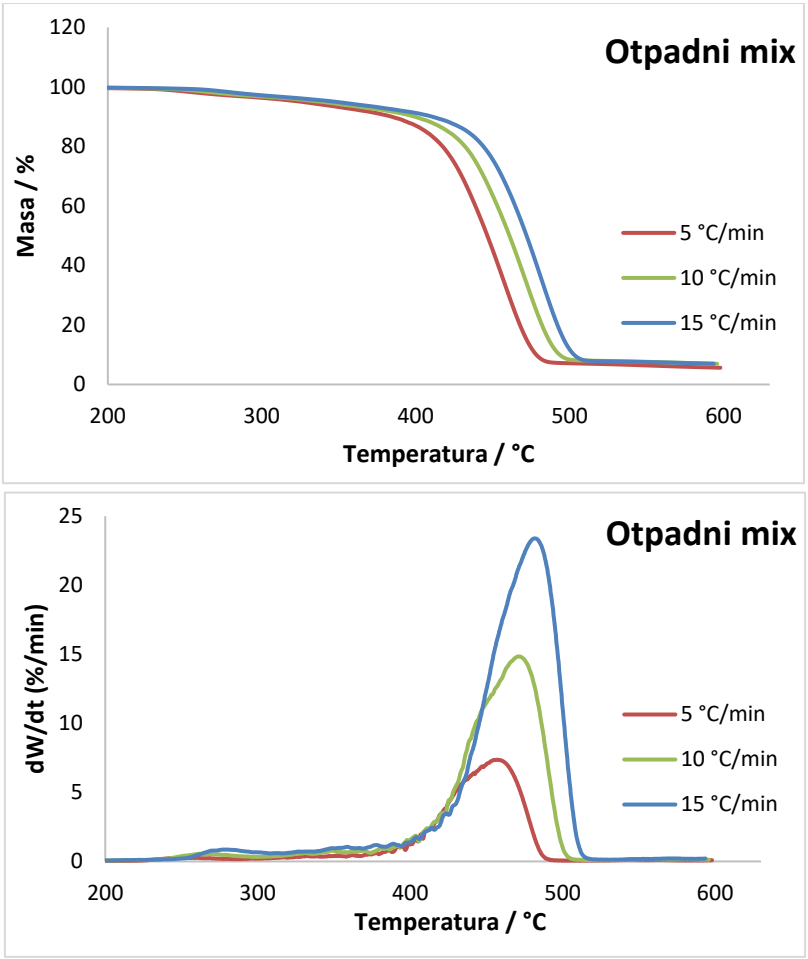
U tablici 4.2. dani su rezultati zaostalog ugljeniziranog ostatka gdje je vidljivo da je on značajno veći za uzorke s katalizatorom. To se objašnjava time da je osim zaostalog udjela katalizatora u ugljeniziranom ostatku zaostao je i udio uzorka polimera, a ti rezultati ukazuju da im je izmijenjen mehanizam toplinske razgradnje zbog utjecaja katalizatora.

**Tablica 4.2.** Temperature početne razgradnje $T_{90}$ i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje $T_{max}$ za uzorak 7tv mješavine uz prisustvo FCC i Fe ZSM-5 katalizatora i bez njih

| **UZORAK** | **$T_{90}$/°C** | **$T_{max}$/°C** | **$m_r$/mas %** | **r / %min$^{-1}$** |
|---|---|---|---|---|
| **7tv** | 296,0 | 439,7 | 11,1 | 11 |
| **7tv / FCC** | 302,4 | 437,5 | 20,9 | 9 |
| **7tv / Fe ZSM-5** | 304,0 | 438,7 | 20,6 | 10 |

Temperature početka razgradnje malo se međusobno razlikuju od uzorka bez katalizatora, više su, dok su temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje, kao i maksimalne brzine razgradnje gotovo jednake, odnosno neznatno su niže. Iz rezultata se može zaključiti da niže vrijednosti temperatura ukazuju na blago usporavanje procesa razgradnje, nešto veće usporavanje procesa primijećeno je za uzorak koji je razgrađen u prisutnosti FCC katalizatora.

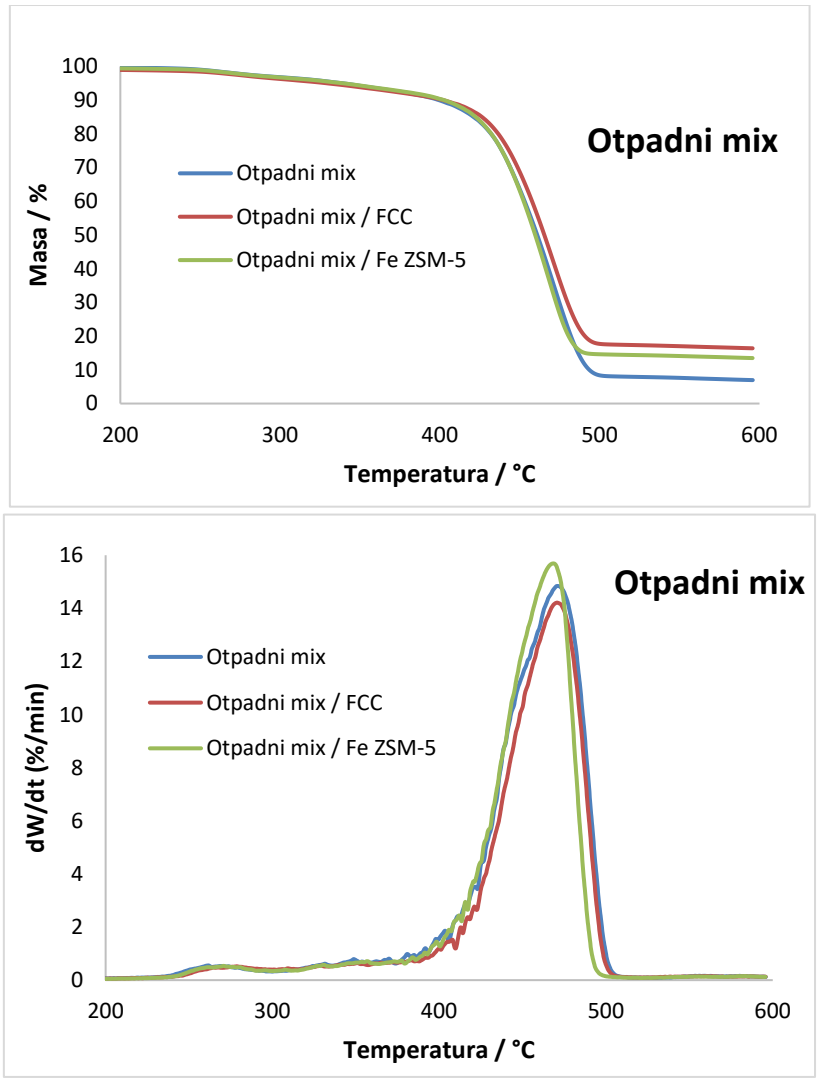
Na slici 4.5. prikazani su rezultati TG analize uzorka polimerne mješavine označene kao „Otpadni mix“, dane su TG i DTG krivulje pri različitim brzinama zagrijavanja 5, 10 i 15 °C/min. Iz TG rezultata se može zaključiti da se uzorak razgrađuje u jednom stupnju, a razgradnja se odvija u rasponu temperatura od 260 do 500 °C. Pritom je razgradnja u području temperatura od 260 do 380 °C vrlo spora i neznatna jer se razgradi manje od 5 mas. % uzorka i pripisuje se razgradnji poli(vinilden-kloridu), koji je prisutan u višeslojnoj plastičnoj ambalaži za hranu kao i kod uzoraka 7m i 7tv. Iz literature je poznato da se razgradnja čistog poli(vinilidena klorida) odvija pri temperaturama 150 °C i 350 °C [29]. No, u uzorku otpadni mix temperatura razgradnje pomaknuta je i nalazi se u rasponu temperatura od 230 do 380 °C što se objašnjava uspostavom interakcija između komponenti u mješavini. Preostala masa uzorka razgrađena je u temperaturnom području od 380 do 510 °C što je vidljivo na dTG krivulji kao veliki široki pik. Rezultati drugog istraživanja pokazali su kako se polimeri razgrađuju sljedećim redoslijedom: PS <PET <PP <LDPE <HDPE [30]. Također, u rasponu razgradnje od 430 do 450 °C pojavljuje se rame, što upućuje na razgradnju PS-a i PET-a.




**Slika 4.5.** a) TG krivulje i b) DTG krivulje otpadnog mixa pri brzini zagrijavanja od 5, 10, 15 °C/min

Razgradnja čistog PS događa se u rasponu od 340 do 450 °C [30], dok PET degradira u rasponu od 390 do 470 °C [31]. Preostale komponente mješavine (PP, LDPE i HDPE) razgrađuju se u rasponu od 430 do 510 °C [30].

Na slici 4.6. prikazani su rezultati TG analize za uzorak otpadni mix bez katalizatora i uz prisustvo FCC i Fe ZSM-5 katalizatora pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min. Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da je toplinska razgradnja uzorka sa i bez katalizatora neznatno razlikuje. Za uzorak kataliziran s Fe ZSM-5, modificiranim zeolitom nešto je ubrzana i odvija se pri nižim temperaturama. Nadalje, iz dTG krivulja za uzorak s katalizatorima rame od 430 do 450 °C, pripisano prisutnosti PS-a i PET-a, više nije vidljivo što ukazuje na promjenu mehanizma degradacije. Pretpostavlja se da je došlo do većih međusobnih interakcija u uzorku kad je kataliziran zbog veće homogenosti i kompaktnosti samog uzorka koji je pripremljen ekstrudiranjem za razliku od ostala dva uzorka 7m i 7tv koji su pripremljeni u obliku praha.




**Slika 4.6.** a) TG krivulje i b) DTG krivulje 7tv mješavine bez katalizatora i uz prisustvo FCC i Fe ZSM-5 katalizatora pri brzini zagrijavanja 10 °C/min

U tablici 4.3 vrijednosti zaostalog ugljeniziranog ostatka veće su za uzorke katalizirane FCC i Fe ZSM-5 katalizatorima i to približno duplo ili više što ukazuje da se u ugljeniziranom ostatku nalazi i dio uzorka polimerne mješavine. To se objašnjava da katalizatori utječu na mehanizam toplinske razgradnje koji ima za posljedicu različitu brzinu, ali i produkte razgradnje.

Temperature početka razgradnje i maksimalne brzine razgradnje su gotovo su identične za sva tri uzorka, kao i maksimalna brzina razgradnje. No, uzorak kataliziran Fe ZSM-5 katalizatorom pokazuje nešto veću brzinu razgradnje, koja se odvija pri nešto nižoj temperaturi.

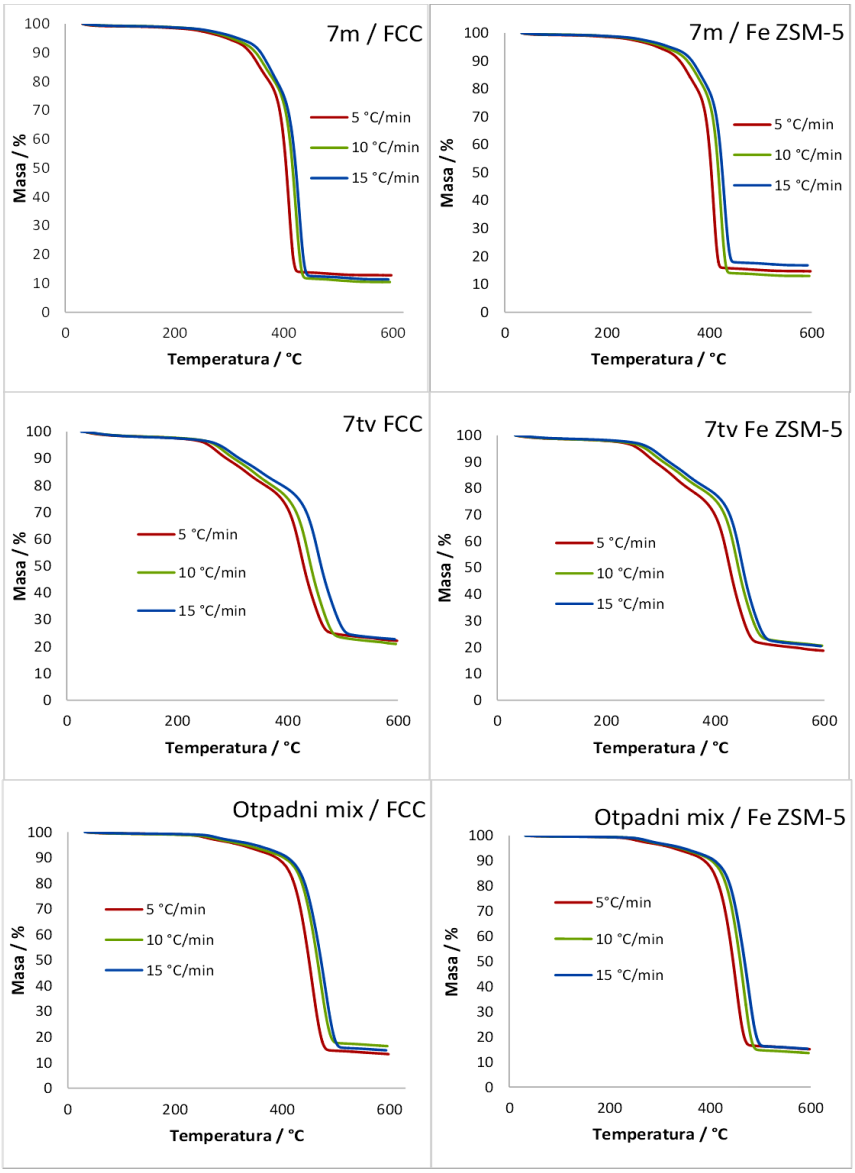
**Tablica 4.3.** Temperature početne razgradnje $T_{90}$ i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje $T_{max}$ za uzorak otpadnog mixa uz prisustvo FCC i Fe ZSM-5 katalizatora i bez njih

| **UZORAK** | **$T_{90}$/°C** | **$T_{max}$/°C** | **$m_r$/mas %** | **r / %min$^{-1}$** |
|---|---|---|---|---|
| **OTPADNI MIX** | 399,4 | 470,9 | 7,0 | 15 |
| **OTPADNI MIX / FCC** | 402,1 | 470,7 | 16,4 | 14 |
| **OTPADNI MIX/Fe ZSM-5** | 402,6 | 468,3 | 13,5 | 16 |

Iz TG rezultata toplinske razgradnje uzoraka pripremljenih iz otpada plastike kategorije ostali polimerni materijali: 7m, 7tv i otpadni mix, može se vidjeti da katalizatori utječu na razgradnju, tj. na brzinu i temperaturu razgradnje kao i na vrstu krajnjih produkata. Također, vidljivo je da je utjecaj Fe ZSM-5 katalizatora nešto veći, tj. čini proces razgradnje efikasnijim. Zatim, iz rezultata je vidljivo da sastav, homogenost, ali i kompaktnost uzorka također su značajni za katalitički proces razgradnje.

## 4.2. REZULTATI I RASPRAVA TERMO-KATALITIČKE RAZGRADNJE

Proces toplinske razgradnje plastike pripada u reakcije u čvrstom stanju, a uključuje promjene povezane s kemijskom strukturom i fizikalnim svojstvima zbog vanjskih utjecaja. Proces je sastavljen od niza paralelenih i/ili slijednih reakcija aktiviranih pomoću topline zbog čega je u većini slučajeva složen. Kinetika toplinske razgradnje polimera u radu proučavana je termogravimetrijskom analizom (TGA) pri brzinama zagrijavanja 5.0, 10.0 i 15.0 °C/min. Mjerenja su provedena na uzorcima otpadne plastike; 7m mješavine, 7tv mješavine te uzorku otpadni mix, tako da je prvo provedena toplinska razgradnja uzoraka bez i potom s katalizatorima (FCC i Fe ZSM-5) slika 4.7.



**Slika 4.7.** TG krivulje mješavina 7m, 7tv i otpadnog mixa uz prisustvo FCC i Fe ZSM-5 katalizatora pri temperaturama zagrijavanja 5, 10 i 15 10 °C/min

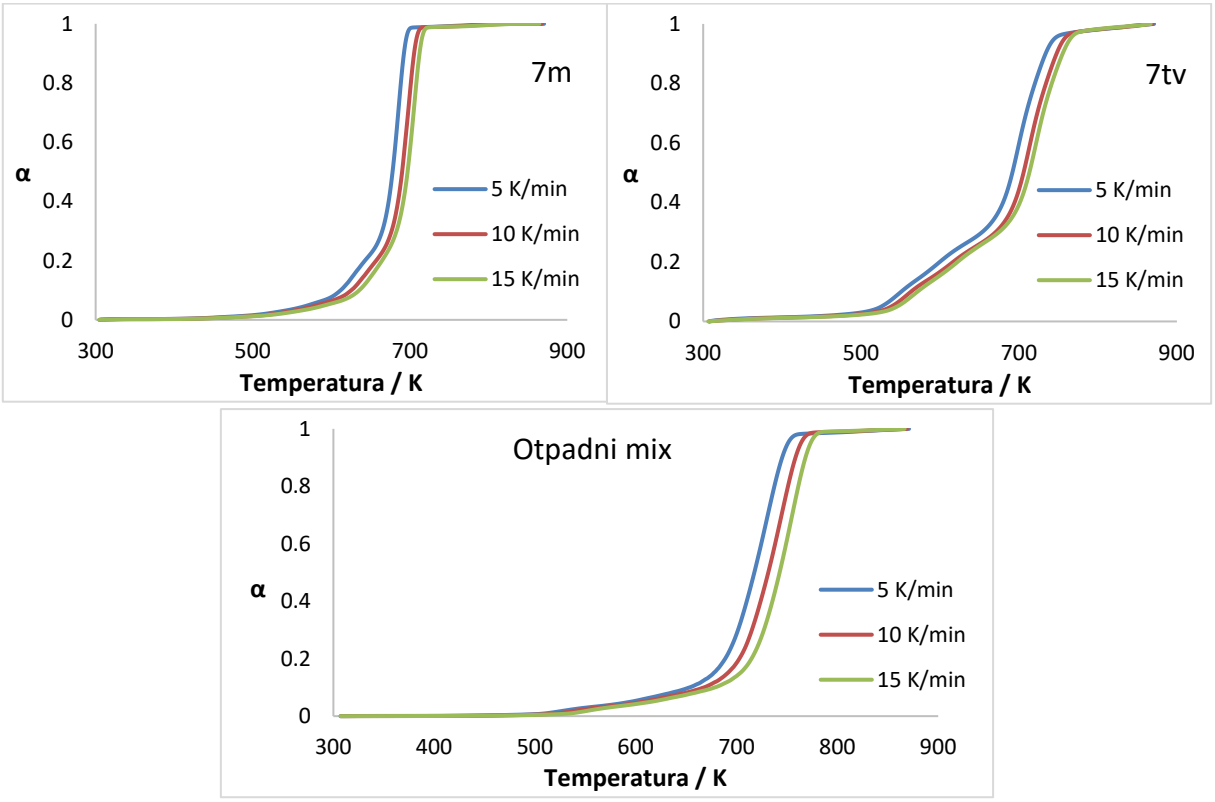
Iz eksperimentalno dobivenih rezultata određene su konverzije (α) pri određenim temperaturama prema izrazu:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m(T))}{(m_0 - m_\infty)} \quad (9)$$

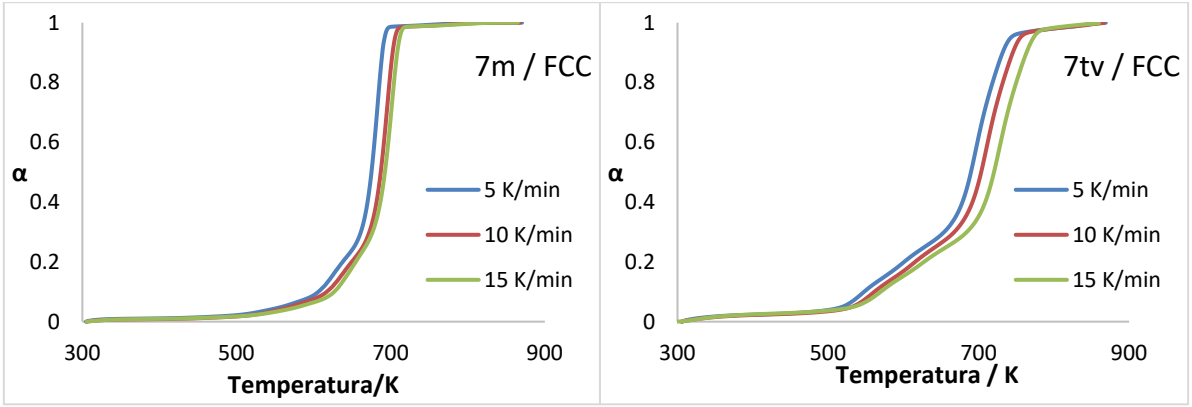
gdje je $m_0$ – početna masa, a $m_\infty$ konačna masa uzorka.

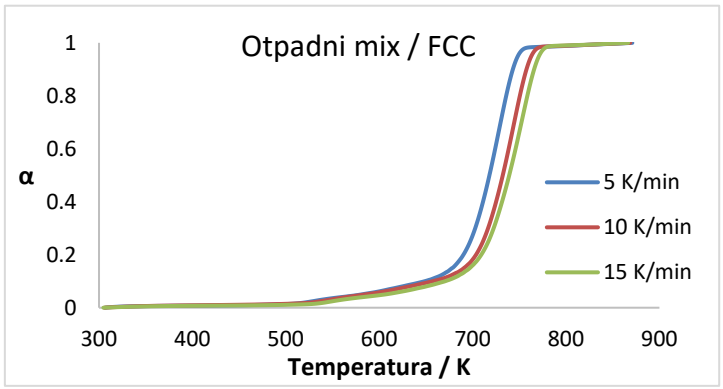
Na slikama 4.8; 4.9; i 4.10 i u tablicama 4.4 i 4.5 prikazane su vrijednosti konverzija (α) u ovisnosti o temperaturi dobivene TG analizom za uzorke 7m, 7tv mješavine i Otpadni mix bez i uz prisustvo FCC i Fe ZSM-5 katalizatora. Iz grafičkog prikaza α-T ovisnosti vidljivo je da je toplinska razgradnja uzoraka 7m i 7tv mješavina (praškasti uzorci) dvostupanjska, dok je toplinska razgradnja uzorka Otpadni mix jednostupanjska (eksturdirana mješavina). Krivulje dobivene za uzorke bez i uz prisustvo katalizatora neznatno se razlikuju za pojedini uzorak.

Nadalje, vidljivo je da porastom brzine zagrijavanja toplinska razgradnja pomaknuta je k višim temperaturama kao posljedica različite brzine prijenosa topline kroz uzorak pri čemu kod velikih brzina zagrijavanja dolazi do širokog raspona temperatura po presjeku uzorka.

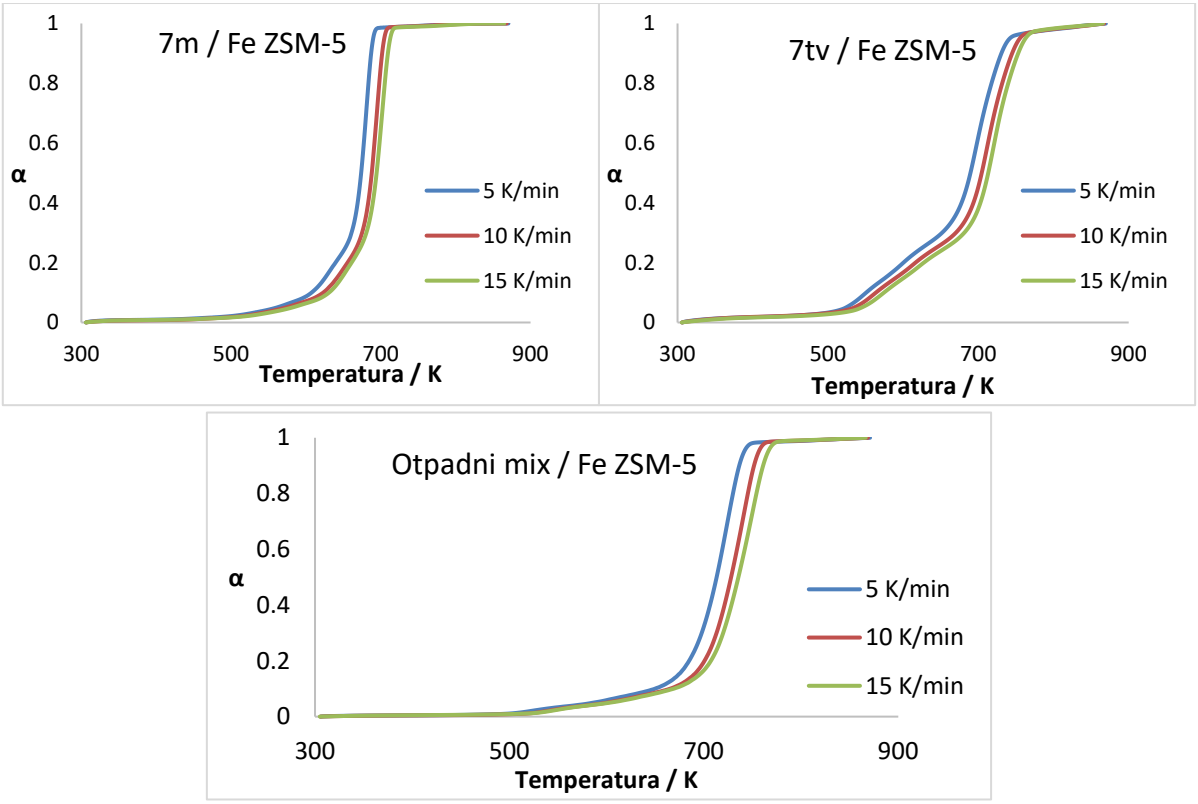


**Slika 4.8.** Ovisnost konverzije razgradnje uzoraka 7m, 7tv i Otpadnog mixa o temperaturi pri brzinama zagrijavanja 5, 10 i 15 K/min




**Slika 4.9.** Ovisnost konverzije rzgradnje uzoraka 7m, 7tv i Otpadnog mixa o temperaturi uz prisustvo FCC katalizatora pri brzinama zagrijavanja 5, 10 i 15 K/min




**Slika 4.10.** Ovisnost konverzije razgradnje uzoraka 7m, 7tv i Otpadnog mixa o temperaturi uz prisustvo Fe ZSM-5 katalizatora pri brzini zagrijavanja 5, 10 i 15 K/min

U tablici 4.4 prikazane su temperature pri kojima se postiže određeni stupanj konverzije za uzorke 7m, 7tv i Otpadni mix bez i u prisutnosti FCC i Fe ZSM-5 katalizatora pri različitim brzinama zagrijavanja. Tako dobiveni podatci korišteni su za određivanje izokonverzijskih pravaca, a koji su korišteni za određivanje energija aktivacije ($E_a$).

**Tablica 4.4.** Ovisnost konverzije o temperaturi (α-T) za čiste mješavine 7m i 7tv i uz prisustvo FCC i Fe ZSM-5 katalizatora pri brzinama zagrijavanja 5, 10 i 15 °C/min

| 9 | α | 7m | 7m/FCC | 7m/Fe ZSM-5 | 7tv | 7tv/FCC | 7tv/Fe ZSM-5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | T/K | | | | | |
| 5 | 0,05 | 571,1 | 559,5 | 561,0 | 525,6 | 519,3 | 523,9 |
| | 0,10 | 611,7 | 606,2 | 607,5 | 550,9 | 548,0 | 550,9 |
| | 0,15 | 627,9 | 623,4 | 625,8 | 575,8 | 574,8 | 576,6 |
| | 0,20 | 642,6 | 637,7 | 639,4 | 599,6 | 601,2 | 600,4 |
| | 0,25 | 656,8 | 652,6 | 652,6 | 625,1 | 628,4 | 625,4 |
| | 0,30 | 664,6 | 661,4 | 660,8 | 653,2 | 654,4 | 651,8 |
| | 0,35 | 669,3 | 666,5 | 665,7 | 670,0 | 669,5 | 667,9 |
| | 0,40 | 672,8 | 670,1 | 669,0 | 679,9 | 678,6 | 677,7 |
| | 0,45 | 675,5 | 672,8 | 671,6 | 686,5 | 685,0 | 684,4 |
| | 0,50 | 677,7 | 675,2 | 673,7 | 691,6 | 689,9 | 689,5 |
| | 0,55 | 679,7 | 677,1 | 675,6 | 696,1 | 694,3 | 694,0 |
| | 0,60 | 681,7 | 678,9 | 677,3 | 700,2 | 698,5 | 698,3 |
| | 0,65 | 683,3 | 680,7 | 678,9 | 704,6 | 702,8 | 702,5 |
| | 0,70 | 685,0 | 682,3 | 680,5 | 709,1 | 707,6 | 707,1 |
| | 0,75 | 686,6 | 683,9 | 682,0 | 714,4 | 712,8 | 712,1 |
| | 0,80 | 688,3 | 685,5 | 683,5 | 720,2 | 718,6 | 717,6 |
| | 0,85 | 690,2 | 687,3 | 685,1 | 726,6 | 725,0 | 723,7 |
| | 0,90 | 692,2 | 689,3 | 687,1 | 733,7 | 732,1 | 730,7 |
| | 0,95 | 695,1 | 692,2 | 689,9 | 744,8 | 743,0 | 741,9 |
| 10 | 0,05 | 582,1 | 570,2 | 573,1 | 538,2 | 532,4 | 534,8 |
| | 0,10 | 625,4 | 617,1 | 623,2 | 563,3 | 561,7 | 564,0 |
| | 0,15 | 642,2 | 634,8 | 641,8 | 590,7 | 589,5 | 590,8 |
| | 0,20 | 656,9 | 649,6 | 655,5 | 616,6 | 615,9 | 616,5 |
| | 0,25 | 669,2 | 663,8 | 667,4 | 644,0 | 642,8 | 644,1 |
| | 0,30 | 676,6 | 672,5 | 675,0 | 670,3 | 667,8 | 670,1 |
| | 0,35 | 681,3 | 677,9 | 679,8 | 685,5 | 682,7 | 684,6 |
| | 0,40 | 684,8 | 681,7 | 683,1 | 694,5 | 692,0 | 693,6 |
| | 0,45 | 687,6 | 684,7 | 685,8 | 700,8 | 698,5 | 699,8 |
| | 0,50 | 689,9 | 687,2 | 688,0 | 705,8 | 703,5 | 704,6 |
| | 0,55 | 691,9 | 689,3 | 689,8 | 710,1 | 708,0 | 708,8 |
| | 0,60 | 693,8 | 691,4 | 691,5 | 714,3 | 712,2 | 713,0 |
| | 0,65 | 695,7 | 693,3 | 693,1 | 718,7 | 716,5 | 717,1 |
| | 0,70 | 697,5 | 694,9 | 694,8 | 723,3 | 721,2 | 721,5 |
| | 0,75 | 699,3 | 696,7 | 696,4 | 728,5 | 726,5 | 726,3 |
| | 0,80 | 701,0 | 698,5 | 698,1 | 734,3 | 732,4 | 731,8 |
| | 0,85 | 703,0 | 700,3 | 699,7 | 740,7 | 738,5 | 738,0 |
| | 0,90 | 705,1 | 702,6 | 701,8 | 747,7 | 745,5 | 745,0 |
| | 0,95 | 708,3 | 705,8 | 704,6 | 757,5 | 755,5 | 755,3 |

Nastavak tablice.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,05 | 592,7 | 581,0 | 581,6 | 545,7 | 534,5 | 544,8 |
| | 0,10 | 635,5 | 626,7 | 630,9 | 571,5 | 570,0 | 574,6 |
| | 0,15 | 651,3 | 642,1 | 647,9 | 597,7 | 598,7 | 601,5 |
| | 0,20 | 664,4 | 654,7 | 661,1 | 622,2 | 627,5 | 627,5 |
| | 0,25 | 675,4 | 667,2 | 672,7 | 647,7 | 657,5 | 656,8 |
| | 0,30 | 682,9 | 676,6 | 680,9 | 674,7 | 684,5 | 681,5 |
| | 0,35 | 687,8 | 682,6 | 685,8 | 691,4 | 699,8 | 694,8 |
| | 0,40 | 691,5 | 686,8 | 689,3 | 701,2 | 709,0 | 702,8 |
| | 0,45 | 694,5 | 690,0 | 692,3 | 707,9 | 715,5 | 708,5 |
| | 0,50 | 696,9 | 692,7 | 694,5 | 713,2 | 720,5 | 713,3 |
| | 0,55 | 699,0 | 694,9 | 696,4 | 717,7 | 725,3 | 717,3 |
| | 0,60 | 700,9 | 696,9 | 698,3 | 722,0 | 729,5 | 721,3 |
| | 0,65 | 702,9 | 698,9 | 700,2 | 726,2 | 734,1 | 725,3 |
| | 0,70 | 704,6 | 700,9 | 701,9 | 730,7 | 738,8 | 729,8 |
| **15** | 0,75 | 706,3 | 702,6 | 703,6 | 735,7 | 744,1 | 734,5 |
| | 0,80 | 708,1 | 704,4 | 705,4 | 741,7 | 750,1 | 739,8 |
| | 0,85 | 710,0 | 706,3 | 707,4 | 748,2 | 756,6 | 746,0 |
| | 0,90 | 712,2 | 708,5 | 709,6 | 755,5 | 763,8 | 753,1 |
| | 0,95 | 715,2 | 711,8 | 712,6 | 765,0 | 773,1 | 762,8 |

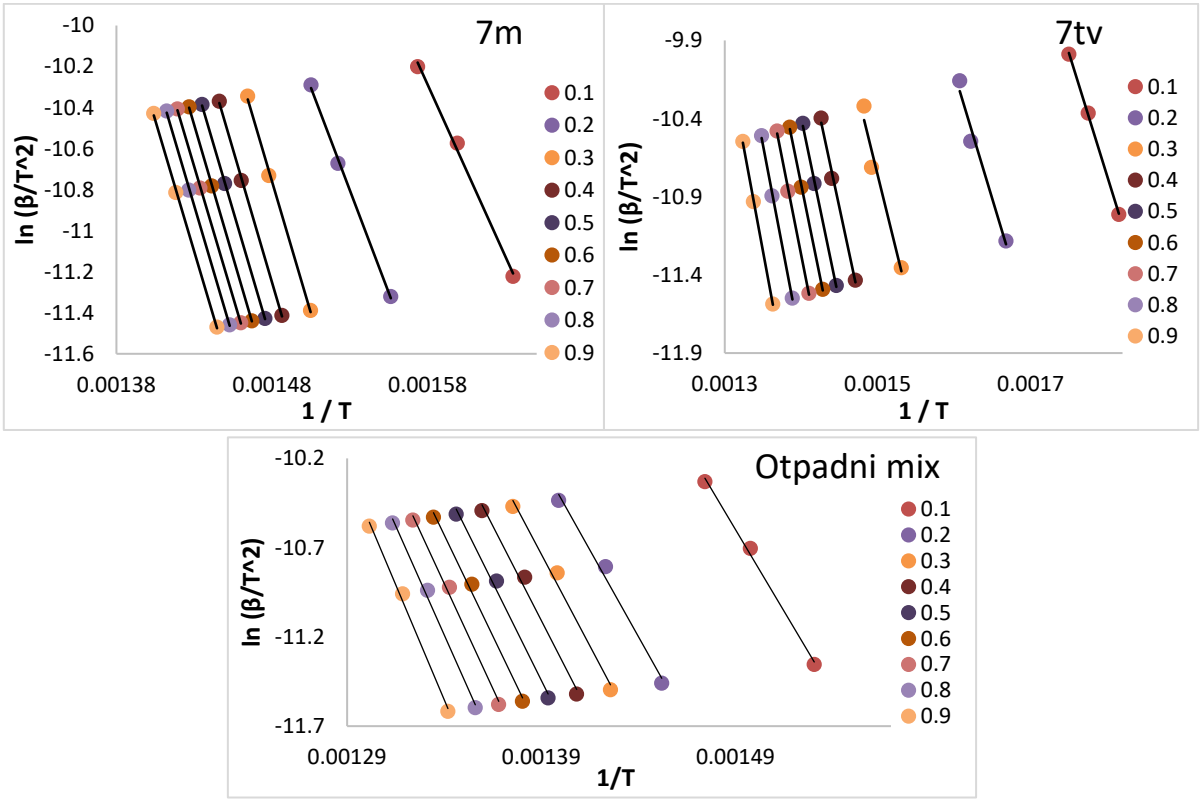
**Tablica 4.5.** Ovisnost konverzije o temperaturi (α-T) za čisti uzorak Otpadnog mixa i uz prisustvo FCC i Fe ZSM-5 katalizatora pri brzinama zagrijavanja 5, 10 i 15 °C/min

| **β(°C/min)** | **α** | **Otpadni mix** | **Otpadni mix/FCC** | **Otpadni mix/Fe ZSM-5** |
|---|---|---|---|---|
| | | **T/K** | | |
| | 0,05 | 594,8 | 580,8 | 586,1 |
| | 0,10 | 653,4 | 648,8 | 649,7 |
| | 0,15 | 677,2 | 678,3 | 673,8 |
| | 0,20 | 688,7 | 690,2 | 684,8 |
| | 0,25 | 696,0 | 697,4 | 692,3 |
| | 0,30 | 701,5 | 702,8 | 697,8 |
| | 0,35 | 706,0 | 707,2 | 702,4 |
| | 0,40 | 710,1 | 711,2 | 706,4 |
| | 0,45 | 714,0 | 714,7 | 709,9 |
| **5** | 0,50 | 717,6 | 718,0 | 713,2 |
| | 0,55 | 721,1 | 721,2 | 716,2 |
| | 0,60 | 724,5 | 724,2 | 719,0 |
| | 0,65 | 727,7 | 727,1 | 721,8 |
| | 0,70 | 731,0 | 730,0 | 724,5 |
| | 0,75 | 734,2 | 732,9 | 727,2 |
| | 0,80 | 737,5 | 736,0 | 730,0 |
| | 0,85 | 741,0 | 739,3 | 732,9 |
| | 0,90 | 745,2 | 743,2 | 736,4 |
| | 0,95 | 751,0 | 748,5 | 741,4 |

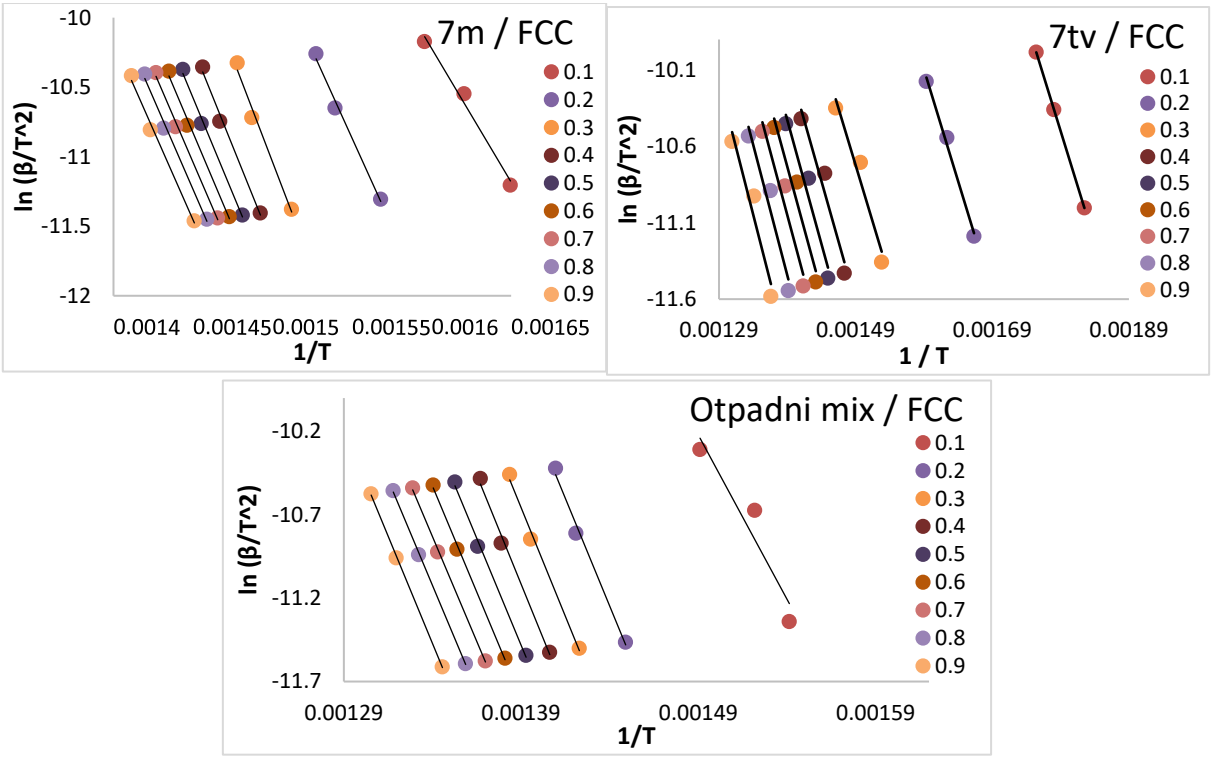
Nastavak tablice.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **10** | 0,05 | 606,2 | 584,8 | 599,9 |
| | 0,10 | 667,7 | 657,1 | 665,3 |
| | 0,15 | 691,2 | 690,9 | 689,6 |
| | 0,20 | 702,7 | 703,8 | 700,7 |
| | 0,25 | 710,0 | 711,1 | 707,9 |
| | 0,30 | 715,2 | 716,6 | 713,1 |
| | 0,35 | 719,7 | 721,1 | 717,4 |
| | 0,40 | 723,9 | 725,3 | 721,3 |
| | 0,45 | 727,7 | 729,0 | 724,8 |
| | 0,50 | 731,6 | 732,3 | 728,1 |
| | 0,55 | 735,1 | 735,6 | 731,3 |
| | 0,60 | 738,4 | 738,6 | 734,1 |
| | 0,65 | 741,6 | 741,6 | 736,9 |
| | 0,70 | 744,7 | 744,6 | 739,8 |
| | 0,75 | 747,7 | 747,6 | 742,6 |
| | 0,80 | 751,1 | 750,6 | 745,3 |
| | 0,85 | 754,6 | 754,0 | 748,3 |
| | 0,90 | 758,4 | 757,8 | 751,6 |
| | 0,95 | 763,9 | 763,0 | 756,4 |
| **15** | 0,05 | 615,3 | 606,0 | 603,2 |
| | 0,10 | 678,3 | 670,7 | 668,9 |
| | 0,15 | 703,6 | 697,3 | 695,4 |
| | 0,20 | 714,8 | 709,5 | 707,4 |
| | 0,25 | 721,8 | 717,0 | 714,7 |
| | 0,30 | 727,1 | 722,8 | 719,9 |
| | 0,35 | 731,6 | 727,3 | 724,4 |
| | 0,40 | 735,6 | 731,5 | 728,4 |
| | 0,45 | 739,3 | 735,5 | 732,2 |
| | 0,50 | 742,8 | 739,3 | 735,7 |
| | 0,55 | 746,1 | 742,8 | 738,9 |
| | 0,60 | 749,4 | 746,0 | 742,2 |
| | 0,65 | 752,4 | 749,3 | 745,2 |
| | 0,70 | 755,4 | 752,5 | 748,2 |
| | 0,75 | 758,4 | 755,5 | 751,2 |
| | 0,80 | 761,4 | 758,8 | 754,2 |
| | 0,85 | 764,6 | 762,0 | 757,4 |
| | 0,90 | 768,4 | 766,1 | 760,9 |
| | 0,95 | 773,4 | 771,3 | 766,2 |

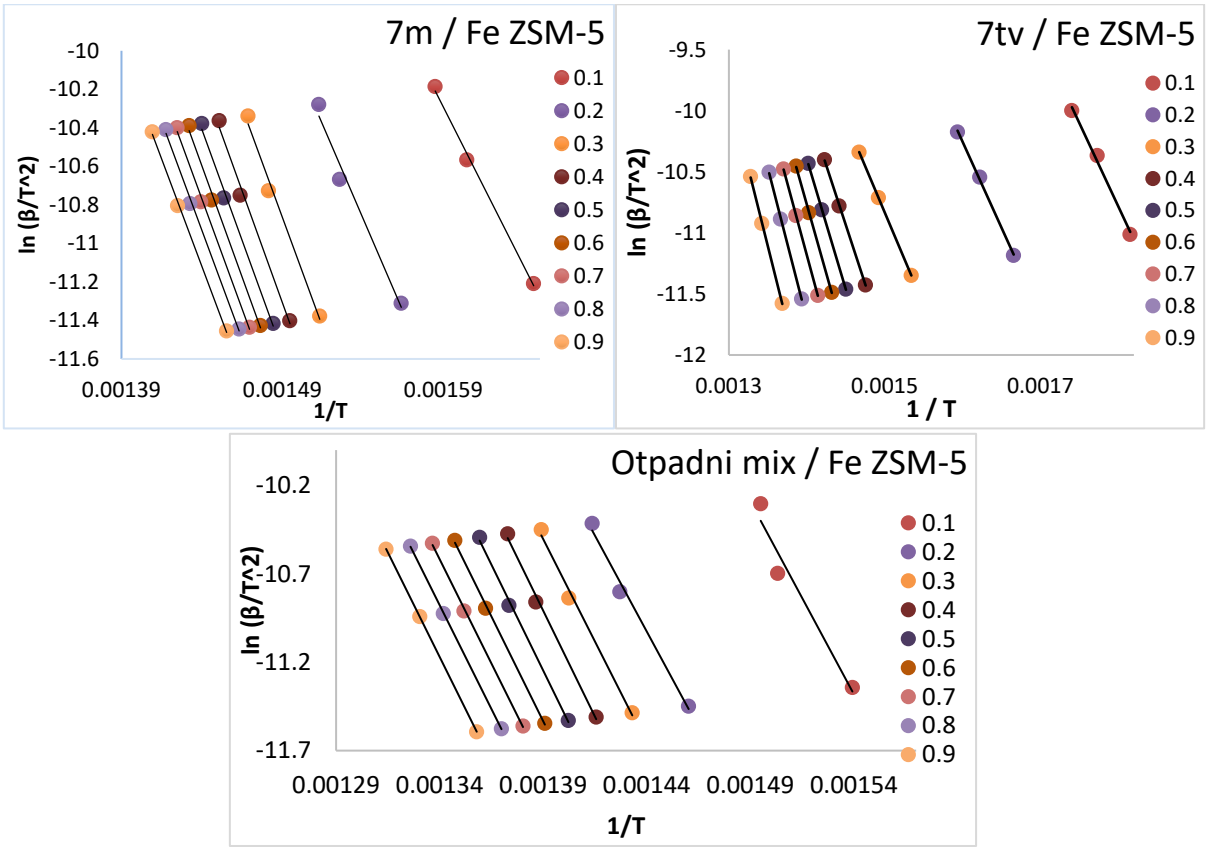
Na slikama 4.11; 4.12 i 4.13 nalaze se izokonverzijski pravci dobiveni primjenom Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metode. Primjenom KAS metode i primjenom linearne regresijske analize parova eksperimentalnih podataka (α-T) dobiveni su izokonverzijski pravci koji prikazuju ovisnost $\ln(\beta/T^2)$ o recipročnoj vrijednosti temperature 1/T za svaki odabrani α=konst. Iz dobivenih nagiba izokonverzijskih pravaca određene su energije aktivacije ($E_a$) za sve uzorke koji su toplinski degradirani bez i s katalizatorima, a koje daju uvid u kompleksnost procesa toplinske razgradnje. Izokonverzijski pravci nam pokazuju kako je ovisnost $\ln(\beta/T^2)$ o 1/T linearna za sve uzorke uz $R^2 \approx 1$. Pri nižim konverzijama u fazi inicijacije nagibi pravaca su uglavnom manji nego pri većim, a u rasponu konverzija od 0,3 do 0,9 nagibi su približno jednaki kod svih uzoraka.




**Slika 4.11.** Izokonverzijski pravci dobiveni primjenom Kissinger-Akahira-Sunose metode za uzorke mješavina 7m, 7tv i Otpadnog mixa




**Slika 4.12.** Izokonverzijski pravci dobiveni primjenom Kissinger-Akahira-Sunose metode za uzorke mješavina 7m, 7tv i Otpadnog mixa uz prisustvo FCC katalizatora

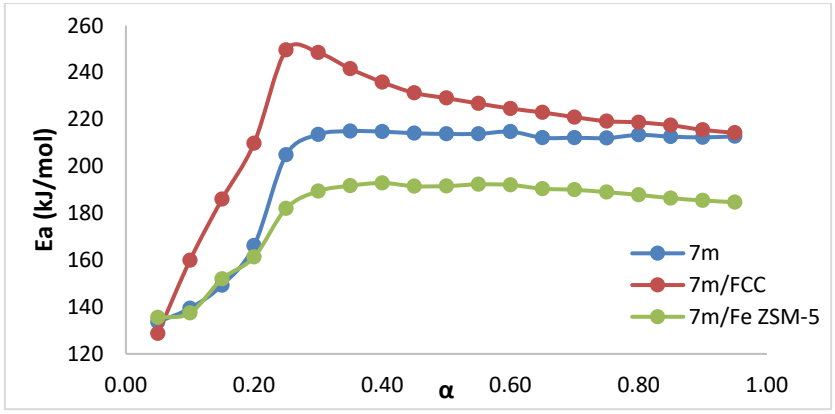



**Slika 4.13.** Izokonverzijski pravci dobiveni primjenom Kissinger-Akahira-Sunose metode za uzorke mješavina 7m, 7tv i Otpadnog mixa uz prisustvo Fe ZSM-5 katalizatora

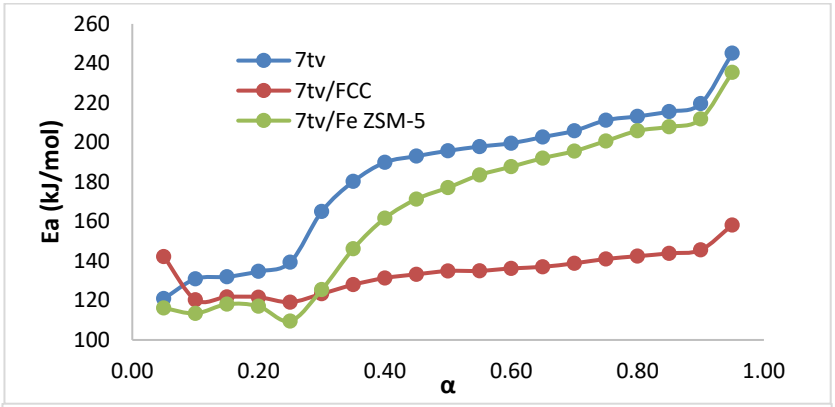
Primjenom izokonverzijskog KAS modela dobivene su funkcionalne ovisnosti energije aktivacije ($E_a$) o konverziji (α), odnosno Ea-α krivulje za sve uzorke. Oblik Ea-α krivulje mogu se povezati s mehanizmom toplinske degradacije polimera koji se ubraja u složene procese zbog prisutnosti paralelnih, slijednih i povratnih reakcija. Ukoliko Ea raste s α podrazumijeva se da proces degradacije uključuje paralelne reakcije, ukoliko Ea pada s α i krivulja Ea-α ima konkavan oblik, u procesu su prisutne reverzibilne reakcije, a ako se Ea smanjuje s α i krivulja E-α ima konveksan oblik u procesu su prisutne slijedne reakcije. [32] Sposobnost izokonverzijskih metoda za otkrivanje vrste složenosti reakcije nekog procesa važan je korak za donošenje zaključaka o mehanizmu reakcije iz kinetičkih podataka. Prednost izokonverzijskih metoda je to da složenost mehanizma reakcije nije ključna ako je za određeno područje konverzije reaktanata mehanizam razgradnje jednak bez obzira na uvjete odvijanja reakcije. [33] Ukoliko se energija aktivacije ne mijenja s konverzijom može se pretpostaviti da je mehanizam reakcije jednostavan i energija aktivacije Ea odgovara stvarnoj, međutim ako je mehanizam reakcije složen, energija aktivacije dobivena izokonverijskim metodama ne mora u potpunosti odgovarati stvarnoj energiji aktivaciji reakcije. [34]

Na slici 4.14 prikazana je ovisnost energije aktivacije termo-katalitičke razgradnje o konverziji, određena Kissinger-Akahira-Sunose metodom za uzorke 7m, 7tv i Otpadni mix bez i uz prisustvo FCC i Fe ZSM-5 katalizatora. Uzorak 7m pokazuje dva koraka u razgradnji kao čisti uzorak i uz prisustvo FCC i Fe ZSM-5 katalizatora. Prvi korak je u području konverzija od 0,05 do 0,30, a drugi korak od 0,30 do 0,95. Kod sva tri uzorka (7m, 7m/FCC i 7m/Fe ZSM-5) porast Ea s promjenom konverzije u prvom stupnju ukazuje na prisutnost paralelnih reakcija tijekom inicijalne faze razgradnje.

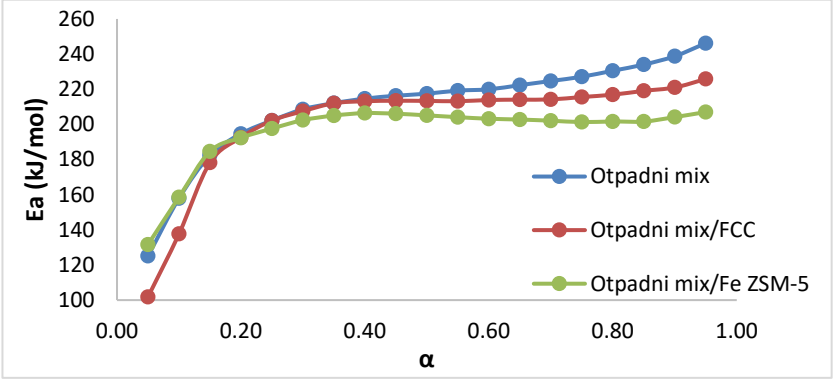
a)




b)




c)




**Slika 4.14.** Ovisnost energije aktivacije ($E_a$) termo-katalitičke razgradnje o konverziji (α) određena KAS metodom za uzorke: a) 7m, b) 7tv i c) Otpadni mix bez i u prisustvu FCC i Fe ZSM-5 katalizatora

Kod uzorka 7m/FCC u drugom koraku razgradnje Ea pada s konverzijom uz konveksan oblik krivulje što ukazuje na prisutnost paralelnih slijednih reakcija, dok se kod uzorka 7m/Fe ZSM-5 u drugom koraku može primijeti prisutnost reverzibilnih reakcija. Uzorak 7tv pokazuje tri koraka u razgradnji kao čisti uzorak i uz prisustvo katalizatora. Prvi korak razgradnje je u području konverzija 0,05-0,25, drugi 0,25-0,40, a treći korak 0,40-90. Uz prisustvo katalizatora drugi korak razgradnje pomaknuo se s područja konverzije 0,25-0,40 na područje 0,25-0,50, a treći s područja 0,40-0,90 na područje 0,50-0,90. Za uzorke 7tv/FCC i 7tv/Fe ZSM-5 u prvom stupnju razgradnje prisutne su reverzibline reakcije, dok su u drugom i trećem stupnju za sva tri uzorka primjećene paralelne, slijedne i reverzibilne reakcije. Uzorak Otpadni mix pokazuje

jedan korak u razgradnji, kao i čisti uzorak, sa i bez katalizatora te se može reći da je energija aktivacije neovisna o konverziji u području konverzija 0,30-0,90. No, kod uzoraka Otpadni mix, Otpadni mix/FCC i Otpadni mix/Fe ZSM-5 može se primijeti prisutnost paralelnih, reverzibilnih i slijednih reakcija i to u području konverzija od 0,6 do 0,9.

U tablici 4.6 prikazane su prosječne vrijednosti energija aktivacije ($E_a$) za svaki pojedini stupanj razgradnje ispitivanih uzoraka bez i sa katalizatorom u području konverzija unutar kojih je ovisnost energije aktivacije o konverziji približno linearna.

**Tablica 4.6.** Prosječne vrijednosti energija aktivacije ($E_a$) uzoraka 7m, 7tv i Otpadnog mixa bez i uz prisustvo katalizatora određenih KAS metodom

| Uzorak | α | Stupanj | Ea (kJ/mol) |
|---|---|---|---|
| **7m** | 0,05-0,30 | 1. | 159 |
| | 0,30-0,95 | 2. | 213 |
| **7m/FCC** | 0,05-0,30 | 1. | 187 |
| | 0,30-0,95 | 2. | 226 |
| **7m/Fe ZSM-5** | 0,05-0,30 | 1. | 154 |
| | 0,30-0,95 | 2. | 190 |
| **7tv** | 0,05-0,25 | 1. | 132 |
| | 0,25-0,40 | 2. | 168 |
| | 0,40-0,90 | 3. | 204 |
| **7tv/FCC** | 0,10-0,25 | 1. | 121 |
| | 0,25-0,50 | 2. | 128 |
| | 0,50-0,90 | 3. | 139 |
| **7tv/Fe ZSM-5** | 0,05-0,25 | 1. | 115 |
| | 0,25-0,50 | 2. | 149 |
| | 0,50-0,90 | 3. | 196 |
| **Otpadni mix** | 0,30-0,90 | 1. | 222 |
| **Otpadni mix/FCC** | 0,30-0,90 | 1. | 214 |
| **Otpadni mix/Fe ZSM-5** | 0,30-0,90 | 1. | 204 |

Kod uzorka 7m primijećeno je da je uz prisutnost FCC katalizatora došlo do porasta energije aktivacije u oba koraka razgradnje, dok je uz prisutnost Fe ZSM-5 katalizatora došlo do primjetnog pada s 213 kJ/mol na 190 kJ/mol u drugom stupnju razgradnje. Iz toga se može zaključiti da FCC katalizator nije pogodan za mješavine takvog sastava jer je došlo do značajne pojave paralelnih reakcija koje su usporile toplinsku razgradnju u odnosu na čisti uzorak. Kod uzorka 7tv može se primjetiti kako je je uz prisutnost oba katalizatora došlo do primjetnog pada energije aktivacije u sva tri stupnja razgradnje, pogotvo uz FCC katalizator gdje je energija

aktivacije pala između 10 i 65 kJ/mol ovisno o stupnju razgradnje. Pretpostavlja se da je došlo do povećane toplinske razgradnje uzorka u prisutnosti katalizatora zbog povećane ne mješljivosti i nekompaktnosti samog uzorka (praškasti, tvrda plastika), tj. pretpostavlja se da je zbog toga uzorak sadržavao manji udio kisika, koji značajno ubrzava reakciju razgradnje.

Kod uzorka razgradnje uzorka Otpadni mix došlo je do blagog pada energije aktivacije uz oba katalizatora. Uz FCC katalizator ona je pala s 222 kJ/mol na 214 kJ/mol, dok je uz Fe ZSM-5 katalizator ona pala s 222 kJ/mol na 204 kJ/mol. Općenito se može zaključiti da zbog pojave reverzibilnih, slijednih i paralelnih reakcija tijekom razgradnje kod svih uzoraka dobivene vrijednosti energija aktivacije ne odgovaraju stvarnim vrijednostima već su umanjene ili uvećane.

U tablici 4.7 prikazana je usporedba rezultata TG analize i energija aktivacija određenih KAS metodom. Usporedbom rezultata može se vidjeti da promjene energije aktivacije zbog dodatka katalizatora nisu praćene promjenom $T_{max}$ na niže vrijednosti u mjeri u kojoj bi se to očekivalo.

**Tablica 4.7.** Usporedba rezultata TG analize i energija aktivacije određenih KAS metodom

| Uzorak | $T_{max}$/°C | r (%/min) | Stupanj | Ea (kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|
| **7m** | 425 | 27 | 1. | 159 |
| | | | **2.** | **213** |
| **7m/FCC** | 423 | 25 | 1. | 187 |
| | | | **2.** | **226** |
| **7m/Fe ZSM-5** | 422 | 27 | 1. | 154 |
| | | | **2.** | **190** |
| **7tv** | 440 | 11 | 1. | 132 |
| | | | 2. | 168 |
| | | | **3.** | **204** |
| **7tv/FCC** | 438 | 9 | 1. | 121 |
| | | | 2. | 128 |
| | | | **3.** | **139** |
| **7tv/Fe ZSM-5** | 439 | 10 | 1. | 115 |
| | | | 2. | 149 |
| | | | **3.** | **196** |
| **Otpadni mix** | 471 | 15 | **1.** | **222** |
| **Otpadni mix/FCC** | 471 | 14 | **1.** | **214** |
| **Otpadni mix/Fe ZSM-5** | 468 | 16 | **1.** | **204** |

Najniže energije aktivacije dobivene su za uzorak 7tv/FCC što ukazuje na povećanu termičku razgradnju, ali i $T_{max}$ za isti uzorak je nešto niži od uzorka bez katalizatora. Važno je naglasiti da u svakom procesu postoji inicijalna faza koja je po mehanizmu razgradnje značajno različita od osnovnog mehanizma razgradnje. Poželjno je da je ona što kraća jer time doprinosi jednolikosti mehanizma razgradnje pa onda i jednolikosti nastalih produkata. Stoga se kod procesa razmatra faza razgradnje nakon inicijalne faze, tj. kad se proces postane stabilan.

Pojave novih reakcija; paralelnih, slijednih i/ ili reverzibilnih ukazuje na različit mehanizam razgradnje, koji ima za posljedicu različite produkte. Kod toplinske razgradnje otpadne plastike poželjno je dobiti krajnje produkte koji su energetski visoko vrijedni, tj. produkte koji se mogu koristiti kao energenti.

Za ispitivana tri uzorka nije moguće provesti međusobnu usporedbu jer se oni međusobno razlikuju po kemijskom sastavu i po kompaktnosti, budući da je uzorak otpadni mix ekstrudiran, a uzorci 7m i 7tv su mljeveni u prah. Nadalje, smatra se da i uzorci 7m i 7tv nisu jednoliki po kompaktnosti budući da tvrda plastika je niže homogenosti, manje je međusobno mješljiva od podatne mekane plastike. Mekana plastika sadrži veći udio omekšivača i upravo je zato podatnija i međusobno mješljiva u većoj mjeri.

# 5. ZAKLJUČAK

TG analizom provedeno je istraživanje termo-katalitičke razgradnje uzoraka plastičnog otpada iz frakcije otpadne plastike, plastika koja se ne može reciklirati (NRP), a iz te frakcije izdvojena je višeslojna meka (uzorak 7m mješavina) i tvrda plastika (uzorak 7tv mješavina) te uzorak Otpadni mix. Uzorci su termički razgrađeni bez i s dodatkom 2 različita zeolitna katalizatora (FCC i Fe ZSM-5), a dobiveni su sljedeći zaključci:

- TG analizom termičke razgradnje uzoraka pri različitim brzinama zagrijavanja može se zaključiti da se povećanjem brzine zagrijavanja početak termičke razgradnje pomiče prema višim temperaturama kao posljedica različitog prijenosa topline kroz uzorak, odnosno nejednolikog temperaturnog profila kroz presjek uzorka.

- Termička razgradnja uzoraka Otpadni mix, Otpadni mix/FCC i Otpadni mix/Fe ZSM-5 odvija se u jednom stupnju, uzoraka 7m, 7m/FCC, 7m/Fe ZSM-5 u dva stupnja, a uzorka 7tv, 7tv/FCC, 7tv/Fe ZSM-5 u tri stupnja.

- FCC katalizator nije pogodan za termičku obradu polimernih mješavina mekane višeslojne ambalaže s oznakom 7m jer je u njegovoj prisutnosti porasla termička postojanost uzorka.

- Upotreba Fe ZSM-5 katalizatora dovela je do smanjene energije aktivacije kod svih uzoraka što ga čini pogodnim za korištenje, a posebno je to vidljivo kod 7tv uzorka.

- Prisustvo katalizatora nije značajno utjecalo na sniženje $T_{max}$, to je temperatura maksimalne razgradnje dok su rezultati energije aktivacije značajnije sniženi u prisustvu katalizatora.

- Kod svih uzoraka uočena je pojava paralelnih, reverzibilnih i slijednih reakcija kao posljedica različitog sastava uzoraka i međusobnih interakcija.

- Zbog pojave paralelnih reakcija dobivene vrijednosti energija aktivacije ne odgovaraju u potpunosti pravim vrijednostima već su umanjene ili uvećane.

- Priprava uzorka, odnosno njegova homogenost značajno utječe na proces njegove toplinske razgradnje.

# 6. LITERATURA


[1] Službeni list Europske unije, Posebno izdanje 2013., 15. Okoliš, potrošači i zaštita zdravlja Svezak 34

[2] Hrnjak-Murgić, Z. Gospodarenje Polimernim Otpadom, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb 2016.

[3]URL:https://www.epa.gov/hw/criteria-definition-solid-waste-and-solid-and-hazardous-waste-exclusions (travanj 2020.)

[4] Plastics – The Facts 2019, An analysis of European plastics production, demand and waste data, Plastics Europe- Association of Plastics Manufacturers, Bruxelles, 2019.

[5] Serranti, S., Bonifazi, G., Techniques for Separation of Plastic Wastes, Department of Chemical Engineering, Materials & Environment, Sapienza University of Rome, (2019.) 9-36

[6] Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži, NN 88/2015, Ministarstvo zaštite okoliša i prirode, Zagreb, 2015.

[7] URL: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Packaging_waste_statistics - Eurostat database on packaging waste (travanj 2020.)

[8] URL: https://www.plasticpackagingfacts.org/plastic-packaging/resins-types-of-packaging/ (travanj 2020.)

[9]URL:https://www.basf.com/global/en/media/news-releases/2019/07/p-19-262.html (travanj 2020.)

[10] Kaiser, K., Schmid, M., Schlummer, M.; Recycling of Polymer-Based Multilayer Packaging: A Review, Recycling **3** (2018) 1-26

[11] Jaiswal, V.K., Mishra, M., Polymer Waste Management – A Review, Int. J. Pure App. Biosci. **7**(2) (2019) 544-556

[12] URL: https://www.basf.com/global/en/who-we-are/sustainability/we-drive-sustainable-solutions/circular-economy/mass-balance-approach/chemcycling.html (travanj 2020.)

[13] Ragaert K., Mechanical and Chemical Recycling of Solid Plastic Waste., Waste Manage. **69** (2017) 24-58

[14] Al-Salem S.M., Antelava, A.,Constantinou, A., Manos, G., Dutta, A., A Review on Thermal and Catalytic Pyrolysis of Plastic Solid Waste (PSW), J. Environ. Manage. **197** (2017) 177-198.

[15] Anuar Sharuddin, S.D., Abnisa, F., Mohd Ashri Wan Daud, W., Kheireddine Aroua, M., A Review on Pyrolysis of Plastic Wastes, Energy Convers. Manage., **115** (2016) 308–326

[16] Patni, N., Shah, P., Agarwal, S., Singhal, P., Alternate Strategies for Conversion of Waste Plastic to Fuels, ISRN Renewable Energy, 1 (2013) 1-7

[17]URL:https://www.ecoideaz.com/innovative-green-ideas/convert-plastic-waste-to-petroleum (tavanj 2020.)

[18] Drain, K.F., Murhpy, W.R., Otterburn, M.S., Polimer waste – Resource Recovery, Conservation and Recycling **4** (1981) 201-218

[19] Hrnjak-Murgić, Z., Karakterizacija i Identifikacija Proizvoda, Interna Skripta, Fakultet kemijskog inženerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb 2009.

[20] Govorčin Bajsić, E., Predavanje, TGA KiP 3, Fakultet kemijskog inženerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb 2016.

[21] Šuman, M., Toplinske Analize Polimernih Materijala, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zragrebu, Zagreb, 2015.

[22] Kosar, V., Kemijsko Reakcijsko Inženjerstvo (nastavni tekstovi), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2017.

[23] Kunwar, B., Cheng, H.N, Sriram R. Chandrashekaran , Brajendra K. Sharma, Plastics to Fuel: A Review, Renew. Sustain. Energy Rev. **54** (2016) 421–428

[24] Das, P., Tiwari, P., Thermal Degradation Kinetics of Plastics and Model Selection, Thermochim. Acta **654** (2017) 191–202

[25] URL: https://blog.phenom-world.com/polymers-characteristics-research-sem (travanj 2020.)

[26] Govorčin Bajsić, E., Razgradnja Polimera, Polimerni Inženjerski Materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2020.

[27] L.J. HE, An FCC Catalyst for Maximizing Gasoline Yield, Kem. Ind. **66** (1-2) (2017) 9−15

[28] Sertić-Bionda, K., Katalitičko Krekiranje, Procesi Prerade Nafte, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2019.

[29] B. A. Howell, Mechanism of Thermal Degradation of Vinylidene Chloride Barrier Polymers, u: Tiwari, A., Baldev R., Reactions and Mechanisms in Thermal Analysis of Advanced Materials, (2015) 209-220,

[30] Kremer, I., Tomić, T., Hrnjak-Murgić, Z., Katančić, Z., Schneider, Daniel R., Thermogravimetric Analysis and Kinetic Study of Mixed Plastic Waste, Zagreb 2019.

[31] Turnbull, L., Liggat, J.J., MacDonald, W.A., Thermal Degradation Chemistry of Poly(thylene Pnaphtalane) – A Study by Thermal Volatilisation Analysis, Polymer Degradation and Stability, **98**(11) (2013) 2244-2258

[32] Budrugeac, P., Some Methodological Problems Concerning the Kinetic Analysis of Non-Isothermal Data for Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polymers and Polymeric Materials, Polym. Degrad. Stab. **89** (2005), 265-273

[33] Vyazovkin S., Wight, C.A., Isothermal and Nonisothermal Reaction Kinetics in Solids: In Search of Ways toward Consensus, J. Phys. Chem., **101**, (1997) 8279-8284

[34] Vyazovkin S., Wolfgang L., Kinetic Analysis of Reversible Thermal Decomposition of Solids, Int. J. Chem. Kinet., **27**, (1995)73-84.

# 7. ŽIVOTOPIS

Domagoj Bošnir [redacted] Pohađao je Osnovnu školu Matije Gupca u Zagrebu, gdje je završio i Prirodoslovno matematičku gimnaziju „Ivan Supek“ 2014. godine. Iste godine upisao je studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. 2018. godine diplomirao je na preddiplomskom studiju Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije s temom Modeliranje i simulacija industrijskih procesa pod mentorstvom prof. dr. sc. Nenada Bolfa. Stručnu praksu odradio je u INA d.d. u Centralnom ispitnom laboratoriju.