

# Postupci recikliranja poli(etilen-tereftalata)

---

**Novosel, Nina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:307019>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-14**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nina Novosel

# **ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nina Novosel

**POSTUPCI RECIKLIRANJA  
POLI(ETILEN-TEREFTALATA)**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

prof. dr. sc. Zlata Hrnjak Murgić, FKIT

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, FKIT

Zagreb, rujan 2018.

# POSTUPCI RECIKLIRANJA POLI(ETILEN-TEREFTALATA)

## SAŽETAK

Prilikom procesa proizvodnje i trošenjem materijalnih dobara povećava se onečišćenje okoliša. Porast količine otpadnih polimernih materijala vodi ka većem interesu njihovog recikliranja. Zbog svojih svojstava, poli(etilen-tereftalat) (PET) ima vrlo široku primjenu. Svojstva su to poput nepropusnosti, otpornosti na naprezanje, niske mase, prozirnosti i mogućnosti lakog dizajniranja. Navedena svojstva čine PET široko primjenjivim i omogućuju da se najčešće koristi kao ambalažni materijal i u industriji vlakana. Unatoč tome što PET nije biorazgradljiv polimerni materijal, svoju široku primjenu pronalazi zbog mogućnosti potpunog recikliranja.

U ovome radu dan je pregled sinteze, svojstava, primjene i postupaka recikliranja PET-a. Prije samog postupka recikliranja PET je potrebno prikupiti, razdvojiti i pripremiti usitnjavanjem i pranjem. Tehnologija recikliranja napredovala je tijekom godina zbog sve veće potražnje i potrošnje PET-a. Razvijene su različite metode recikliranja PET-a poput mehaničkog, kemijskog, energijskog recikliranja i otopinskog oporavka.

### **Ključne riječi:**

ambalaža

poli(etilen-tereftalat)

polimerni materijali

recikliranje

# **RECYCLING METHODS OF POLY(ETHYLENE-TEREPHTHALATE)**

## **SUMMARY**

There is an overwhelming evidence which suggests that the process of manufacturing polymer materials, results in elevated environmental pollution levels. As the demand for these materials has rapidly accelerated, attention has turned to recycling of polymer waste. Due to its properties, poly(ethylene-terephthalate) (PET) has many useful applications. Some of these properties include impermeability, high resistance to wear and physical stress, low mass, transparency and easy design. These properties mean that PET is an extremely versatile material, which is the reason why it is used in the mass production of food and liquid containers and in the industry of fibers. Despite all the benefits of PET use, the drawback is that it's a non-biodegradable material. The only reason why PET usage at this scale is sustainable, is because it can be recycled successfully.

This work is an overview of the synthesis, properties, applications and recycling methods that apply to PET. Before the recycling procedure, the commence, collecting, sorting and washing of the material is required. The recycling has proved to be necessary due to the rapid increase in PET demand and usage. Many different methods of PET recycling have been developed: mechanical, chemical, energy recycling and solution recovery.

### **Key words:**

packaging

poly(ethylene-terephthalate)

polymer materials

recycling

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	2
<b>2.1. POLIMERI</b> .....	2
<b>2.2. RECIKLIRANJE POLIMERNIH MATERIJALA</b> .....	6
<b>2.2.1. POLIMERNI OTPAD</b> .....	8
<b>2.2.2. METODE RECIKLIRANJA POLIMERNOG OTPADA</b> .....	11
2.2.2.1. Mehaničko recikliranje.....	12
2.2.2.2. Kemijsko recikliranje .....	14
2.2.2.3. Energijsko recikliranje .....	17
2.2.2.4. Otopinski oporavak .....	19
2.2.2.5. Biorazgradnja .....	19
<b>2.3. POLI(ETILEN-TEREFTALAT)</b> .....	20
<b>2.3.1. PROIZVODNJA I SVOJSTVA PET-a</b> .....	20
<b>2.3.2. METODE RECIKLIRANJA PET-a</b> .....	24
<b>3. METODIKA</b> .....	25
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	26
<b>4.1. PRIKUPLJANJE PET-a</b> .....	26
<b>4.2. PRIPREMA PET-a ZA RECIKLIRANJE</b> .....	27
<b>4.3. MEHANIČKO RECIKLIRANJE PET-a</b> .....	31
<b>4.4. KEMIJSKO RECIKLIRANJE PET-a</b> .....	34
<b>4.5. ENERGIJSKO RECIKLIRANJE PET-a</b> .....	40
<b>5. ZAKLJUČCI</b> .....	41
<b>6. POPIS SIMBOLA</b> .....	42
<b>7. LITERATURA</b> .....	44
<b>8. ŽIVOTOPIS</b> .....	46

## 1. UVOD

Potrošnja polimera svake se godine sve više povećava. Zbog toga se današnje doba naziva i polimerno doba<sup>1</sup>. Modificirani i sintetski polimeri počinju se primjenjivati sredinom 19. stoljeća. S vremenom su se počele razvijati nove tehnologije sinteze polimernih materijala i modifikacije istih kako bi se dobilo željeno svojstvo. Polimeri imaju prednost pri odabiru materijala zbog svoje niske mase, mehaničkih svojstava i niske cijene. Primjenjuju se u izradi odjeće, obuće, elektronike, kozmetike, dijelova vozila, ambalaže, a primjenu pronalaze i u medicini. Polimeri nastaju iz neobnovljivih izvora poput nafte i zemnog plina te nisu biorazgradljivi što predstavlja opasnost za okoliš zbog njihovog dugog zadržavanja i onečišćenja. Zbog široke primjene, relativno kratkog vijeka uporabe i zbog toga što nisu biorazgradljivi, polimeri pridonose generaciji krutog otpada, gubitku resursa i onečišćenju okoliša. Zbog voluminoznosti zakrčuju odlagališta otpada. Treba razvijati metode recikliranja polimernih materijala s ciljem smanjenja količine otpada, upotrebe sirovina iz neobnovljivih izvora i onečišćenja okoliša.

Jedan od često primjenjivanih polimera je poli(etilen-tereftalat), poliester je koji u svakodnevnoj uporabi koristi kao ambalažni materijal zbog mehaničkih svojstava, nepropusnosti na CO<sub>2</sub>, čvrstoće i mogućnosti potpunog recikliranja. Pojačan interes za područje poliestera uslijedio je kad su 1941. engleski kemičari J. R. Whinfield i J. T. Dickson patentirali postupak dobivanja poli(etilen-tereftalata), vlakana izvrsnih svojstava, kondenzacijom tereftalne kiseline i etilen-glikola<sup>2</sup>.

Cilj rada je dati pregled o sintezi, svojstvima, primjeni, pripremi otpada prije recikliranja i metodama recikliranja PET-a te dati zaključak koja je metoda najprihvatljivija i najkorištenija. PET se koristi u izradi ambalaže i time se povećava njegov udio u krutom otpadu, zbog čega je potrebno obratiti pažnju na zbrinjavanje.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. POLIMERI

Polimeri su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa u rasponu od nekoliko tisuća pa sve do nekoliko milijuna<sup>3</sup>. Naziv *polimer* grčkog je podrijetla, nastao od dvije riječi, poli (grč. πολύς) i meros (grč. μέρος). Taj naziv prvi put je upotrijebio švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius 1833. godine koji je tako nazvao kemijske spojeve koji imaju isti sastav, a razlikuju se veličinom molekulske mase. Građeni su od niza ponavljajućih jedinica koje se nazivamo monomerima. Danas se pod pojmom polimer razumijevaju sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule<sup>2</sup>.

Polimer dobiva naziv prema nazivu svoje osnovne konstrukcijske jedinice, monomera, uz dodatak prefiksa *poli-*. Ako je slučaj da se naziv monomera sastoji od dviju riječi, naziv monomera tada se stavlja u zagradu. Monomerna jedinica može biti produkt različitih polaznih tvari pri čemu polimer dobiva naziv prema karakterističnoj strukturnoj jedinici u meru.

Polimeri se dijele:

- prema podrijetlu
- prema primjenskim, odnosno mehaničkim svojstvima
- prema strukturnoj građi

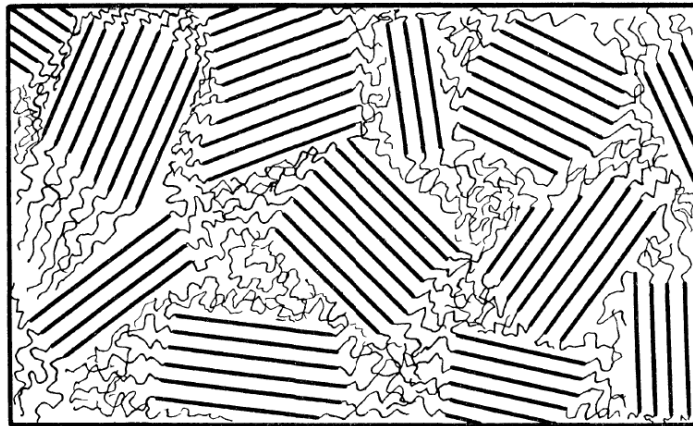
Prema podrijetlu polimeri se dijele na prirodne polimere i sintetske polimere. Prirodni polimeri nastaju biosintezom u prirodi gdje se prikupljaju i potom prerađuju ili se sintetiziraju iz monomera prirodnog porijekla<sup>1</sup>. U prirodne polimere ubrajaju se šećer, celuloza, svila, vuna, škrob, kaučuk i pamuk. Sintetski polimeri dijele se na polimere organskog i anorganskog porijekla pri čemu polimeri organskog porijekla imaju daleko širu primjenu. Organski polimeri nastaju sintezom iz niskomolekulskih tvari koje se dobivaju iz nafte i u svom osnovnom lancu sadrže atome ugljika. Anorganski polimeri sadrže metale i elemente IV skupine periodnog sustava elemenata u svome osnovnom lancu.

Prema mehaničkim svojstvima, polimeri se dijele na poliplaste i elastomere pri čemu se kod poliplasta razlikuju plastomeri i duromeri. Ovisno o mehaničkim svojstvima, mogu se primjenjivati kao vlakna, ljepila, premazi i funkcionalni polimeri.

S obzirom na broj tipova monomera, razlikuju se homopolimeri i kopolimeri. Strukture molekula polimera mogu biti linearnog, razgranatog, zvjezdastog ili umreženog oblika.

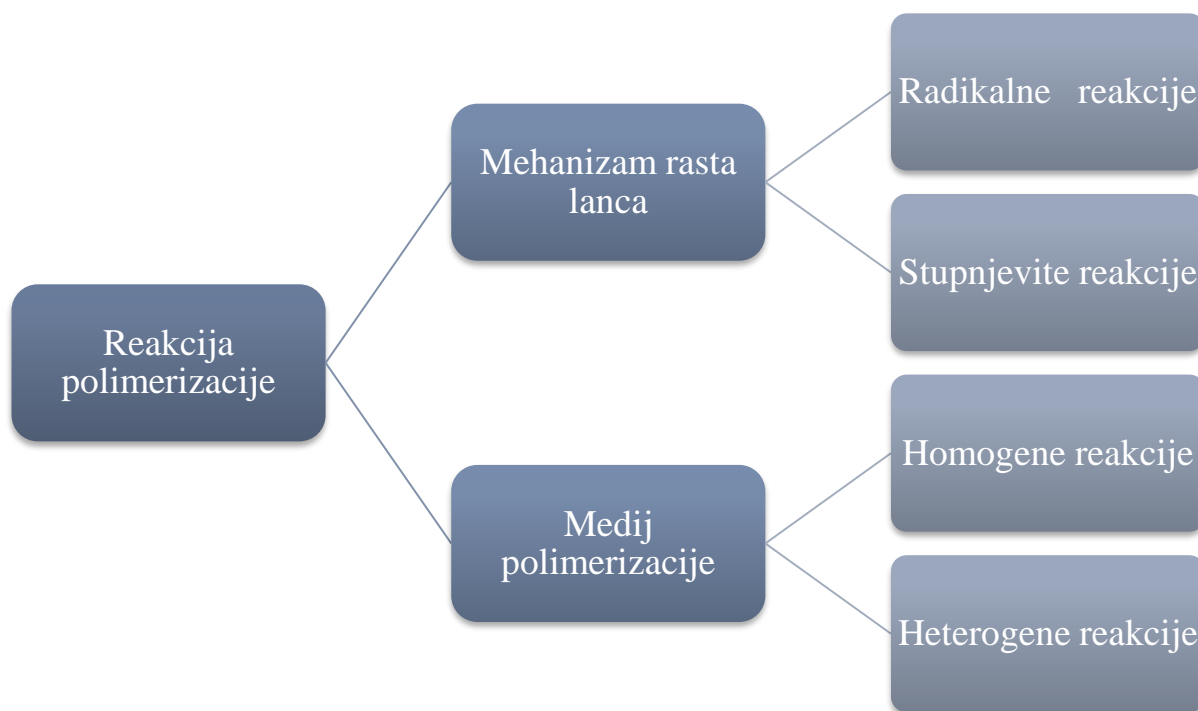


Međumolekulske sile relativno su velike zbog dugolančane strukture i daju polimerima izvrsna fizička svojstva. Zbog toga su polimerne tvari u čvrstome stanju i teže su topljive nego niskomolekulske tvari. Polimeri s polarnim ili onim skupinama koje tvore vodikove veze, imaju vrlo jake međumolekulske sile. Sile pucanja sekundarnih veza veće su od sile pucanja primarnih veza. Polimeri tvore nadmolekulske strukturne oblike poput amorfni i kristalnih. Za amorfnu strukturu karakteristična je odsutnost uređenosti poretka dok je kristalna struktura uređenog poretka makromolekula. Rijetko kada makromolekule tvore monokristale, a ako ih tvore, u pravilu su to niskomolekulski spojevi. Kristalasti polimeri polimerni su sustavi koji se sastoje od kristalnih područja u amorfnoj fazi polimera. Udio kristalne faze, odnosno stupanj kristalnosti, može se izraziti kao maseni ili volumni udio kristalne faze.



**Slika 1.** Prikaz morfologije semikristalnog polimera<sup>3</sup>

Polimeri nastaju procesom polimerizacije i modifikacijama biopolimera. Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj dolazi do međusobnog povezivanja niskomolekulskih spojeva, monomera, kovalentnom vezom. Ukoliko u reakciji sudjeluju istovrsni monomeri, nastaju homopolimeri dok se polimeri koji nastaju iz dvije ili više vrsti monomera nazivaju kopolimerima. No, u homopolimere se ubrajaju i polimeri koji su građeni od istovrsne ponavljane jedinice nastale u reakciji dviju vrsta monomera. Polimerizacija se odvija samo u određenim kemijskim i termodinamičkim uvjetima i, ovisno o njima, dobivaju se polimeri određenog stupnja polimerizacije i molekulske mase. Broj ponavljanih strukturnih jedinica makromolekule jest stupanj polimerizacije. Polimeri s malenim stupnjem polimerizacije nazivaju se oligomeri. Broj ponavljanih jedinica određuje kemijska i fizikalna svojstva dobivenog polimernog materijala. Reakcije polimerizacije razvrstavaju se prema mehanizmu rasta lanca i prema mediju polimerizacije.



**Slika 2.** Podjela reakcija polimerizacije

Reakcije lančanih, odnosno radikalnih, anionskih, kationskih ili koordinativnih polimerizacija odvijaju se mehanizmom koji se sastoji od tri osnovna stupnja. Tri stupnja su zapravo elementarne reakcije; inicijacija, propagacija i terminacija. U stupnju inicijacije započinje reakcija nastajanjem reaktivnih čestica u prisutnosti inicijatora ili svjetlosti, a reaktivne čestice mogu biti radikali, anioni ili kationi. Propagacija je stupanj u kojemu lanac raste dok je terminacija stupanj u kojemu se prekida rast lanca.

Stupnjevitim reakcijama polimerni lanac raste velikim brojem međureakcija. Ove se reakcije nazivaju i reakcijama polikondenzacije, a produkt polikondenzatom. U svakom stupnju, uz nastali polikondenzat, nastaju i niskomolekulski spojevi poput molekula vode, ugljikovog (IV) oksida, klorovodika ili metanola. Reakcije polikondenzacije reverzibilne su te je potrebno relativno dugo vrijeme i visoka temperatura za dobivanje produkta s visokim stupnjem polimerizacije.

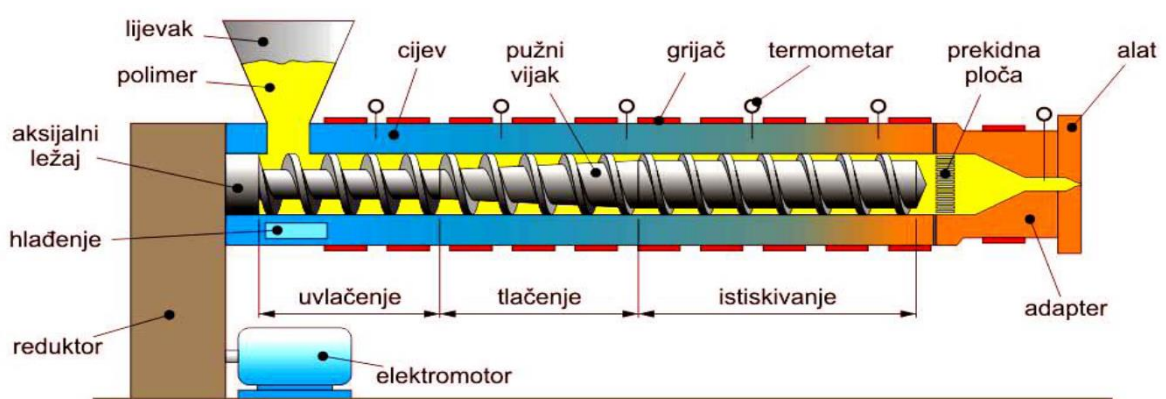
Homogeni procesi mogu se odvijati u masi i u otopini dok se heterogeni procesi mogu odvijati u masi, otopini, plinskoj fazi, emulzijskom polimerizacijom, suspenzijskom polimerizacijom i međupovršinskom polikondenzacijom.

U procesima polimerizacije u industrijskoj proizvodnji vrlo je važna kontrola temperature i koncentracije inicijatora. Potrebno je kontrolirati i stupanj polimerizacije jer on utječe na viskoznost reakcijske smjese. Također su potrebna tehnološka rješenja potpune pretvorbe monomera u polimer i uklanjanje i malih količina ostatnog monomera iz nastalog polimera<sup>2</sup>. Polimerizacija se provodi u kemijskim reaktorima različitih konstrukcija s dvostrukom stijenkom i izmjenjivačem topline zbog potrebe održavanja izotermnih uvjeta.

Postoji više vrsta polimernih materijala, a mogu se podijeliti na<sup>4</sup>:

- Plastiku (plastomeri, elastomeri)
- Gume (elastomeri)
- Polimerne mješavine
- Biopolimere
- Polimere za napredne tehnologije

Razvijeno je više tehnologija kojima se prerađuju polimerni materijali. Proces prerade odabire se ovisno o vrsti polimernog materijala, traženoj dimenziji gotovog proizvoda, vrsti oblikovanja i brzini proizvodnje. Tako se polimeri mogu preraditi postupkom prešanja, termooblikovanja, lijevanja, puhanja i ekstrudiranja. Jedna od češće primjenjivanih tehnika prerade polimera je upravo ekstrudiranje. Ekstrudiranje je proces kojim se polimer tali, a zatim kontinuirano potiskuje kroz mlaznicu. Istisnuti polimer očvršćuje u ekstrudat ovisno o vrsti polimera.



**Slika 3.** Shematski prikaz ekstrudera<sup>5</sup>

## 2.2. RECIKLIRANJE POLIMERNIH MATERIJALA

U današnje doba otpad velik je društveni problem zbog brojnih negativnih utjecaja na okoliš. Otpad ugrožava zdravlje, negativno utječe na kvalitetu života kako ljudi tako i životinja, uzrokuje klimatske promjene i uzrokuje probleme u gospodarstvu. Zbog navedenih razloga gospodarenju otpadom važan je odgovoran pristup.

Gospodarenje otpadom ekonomično je i ekološki razumno upravljanje životnim ciklusom otpada u skladu sa zakonskim obvezama. Ono podrazumijeva brigu o otpadu koji nastaje u svim fazama nastajanja proizvoda, koje uključuju<sup>6</sup>:

- Preradu sirovine
- Proizvodnju i oblikovanje proizvoda
- Uporabu i odlaganje (sakupljanje, prijevoz, prerada, separacija, skladištenje)



**Slika 4.** Prikaz hijerarhije prioriteta u gospodarenju otpadom

Na slici 4. dan je prikaz hijerarhije prioriteta u gospodarenju otpadom pri čemu prioritet izbora pada odozgo prema dolje. Gospodarenje otpadom odvija se u više koraka. Prvi korak gospodarenja otpadom je sprečavanje i smanjenje nastajanja otpada koji je ujedno i korak s najvišim prioritetom. Sljedeći je korak prikupljanje nastalog otpada. Prikupljanje otpada djelatnost je koja obuhvaća prikupljanje otpada uz prethodno razvrstavanje i skladištenje otpada u svrhu pripreme i prijevoza istog na postupak recikliranja.

Pojam recikliranja ili oporabe označava ponovnu uporabu polimernog otpada vraćanjem istog u proizvodni ciklus. Ukoliko je količina energije potrebna za provođenje postupka recikliranja otpada veća od one potrebne za proizvodnju, nema smisla provoditi sam postupak jer nema gospodarsko i ekološko opravdanje. Recikliranje materijala podrazumijeva recikliranje na temelju kojeg se otpadni materijali prerađuju u proizvode, a ne uključuje i iskorištavanje energije i prerađivanje u materijale koji će biti korišteni kao materijal za postupke zatrpavanja. Oporaba je skup postupaka koji rezultiraju recikliranim materijalom koji služi nekoj korisnoj svrsi na način da zamjenjuje druge materijale koji bi se inače koristili za ispunjavanje konkretne funkcije<sup>7</sup>. Odlaganje otpada podrazumijeva skladištenje otpada u za to previđen prostor i podrazumijeva postupke koji ne vraćaju otpad u proizvodni ciklus ili ponovno korištenje.

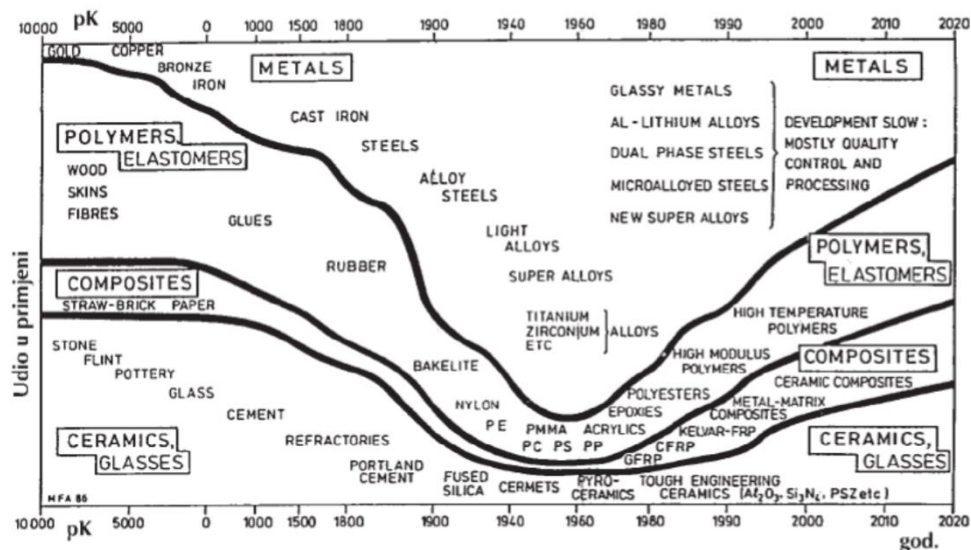
Otpad je svaka tvar ili predmet koji posjednik odbacuje, namjerava odbaciti ili je dužan odbaciti. Prema sastavu, otpad se može podijeliti:

- Biootpad
- Komunalni otpad (nastao u kućanstvu)
- Metal
- Papir, karton
- Polimerni otpad
- Staklo

Jedna od vrlina polimernog otpada je mogućnost recikliranja, i to na više različitih načina. Porast primjene polimernih materijala uzrokovao je porast količine polimernog otpada, a time je pitanje njegova zbrinjavanja postao problem. Potreba za zbrinjavanjem nastalog polimernog otpada potaknula je razvoj različitih tehnologija recikliranja polimernih materijala. U narednim poglavljima bit će opisane karakteristike polimernog otpada i metoda recikliranja polimernog otpada.

## 2.2.1. POLIMERNI OTPAD

Kontinuiran porast primjene polimernih materijala uzrokuje porast količine polimernog otpada. Polimerni materijali primjenu pronalaze u raznim područjima još od davnih vremena, kada su se koristili kao prirodni materijali poput drva, kože, vune, celuloze, pamuka, kaučuka i smola. Na slici 6. dan je prikaz udjela primijenjenih tehničkih materijala u različitim vremenskim razdobljima. Proizvodnja i upotreba sintetskih polimera naglo je porasla nakon 1950. godine. Razlozi porasta primjene polimera su mogućnost modificiranja svojstava polimernih materijala, porast motivacije za štednjom materijala dobivenih iz neobnovljivih izvora i mogućnost recikliranja polimernih materijala, koji se lakše recikliraju od, primjerice, metala. U polimerne materijale, pa tako i u polimerni otpad, svrstavaju se plastika, gume, termoplastični elastomeri, polimerne mješavine i polimerni kompoziti<sup>6</sup>.

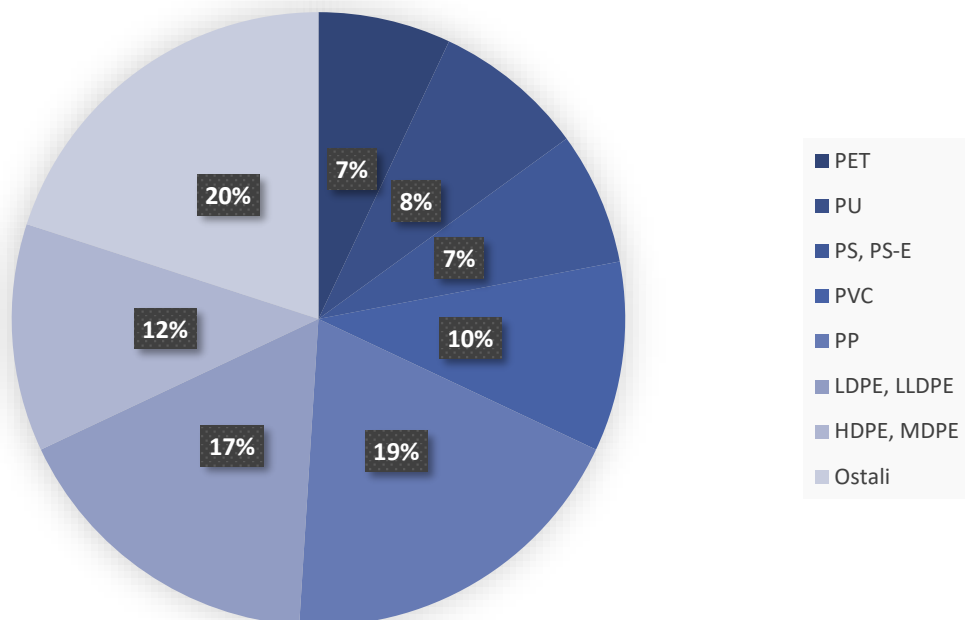


Slika 5. Primjena tehničkih materijala u različitim vremenskim razdobljima<sup>8</sup>

Polimerni otpad nastaje iz više izvora, poput industrija, trgovina, građevinarstva, domaćinstva, poljoprivrede i posebnih izvora, u kojima nastaju radioaktivni i medicinski otpad. Plastični trgovački i uredski otpad uspješno se prikuplja i često kombinira s otpadom iz domaćinstva. Industrijski polimerni otpad nastaje u procesima proizvodnje gdje se stvaraju slojevi na stijenkama reaktora, talozi u procesnim vodama, ostaci od filmova i otpad od laboratorijskih ispitivanja. Za proizvodnju ambalaže, koristi se gotovo 40% ukupnog polimernog materijala<sup>6</sup>, zbog čega se polimerni otpad najčešće nalazi u obliku ambalažnog otpada.

Prema podacima o proizvodnji, uporabi i recikliranju polimernih materijala koje je iznijelo udruženje PlasticsEurope (Association of Plastics Manufacturers – Udruženje proizvođača plastike), 1950. godine proizvedeno je tek 1,5 milijun tona polimernog materijala, a ta se količina 2016. godine popela na 335 milijuna tona proizvedenog polimernog materijala. Ti podaci ukazuju na uspješnost razvoja tehnologija proizvodnje polimernih materijala i širenje primjene istih. Velikim količinama proizvedenog polimernih materijala i širenjem primjene istih dolazi isto tako do povećanja količine polimernog otpada. U Europi svake godine nastane oko 25,8 milijuna tona polimernog otpada od čega se za recikliranje prikupi manje od 30 % istog<sup>9</sup>.

Polimerni otpad se većinom sastoji od LDPE, HDPE, PP, PET, PS i PVC. Na slici 6. prikazan je postotak primjene pojedinih vrsta polimernih materijala u Europskoj uniji za 2014. godinu, gdje poli(etilen-tereftalat) čini 7% primijenjenih polimernih materijala. U komunalnom otpadu u zemljama Europske unije, udio polimernog otpada iznosi 12%. Ukupna evidentirana količina otpada u Republici Hrvatskoj je 3,4 milijuna tona u 2013. godini, a polimerni otpad čini 12% ukupne količine otpada što je jednako vrijednosti udjela polimernog otpada u komunalnom otpadu u zemljama EU.



**Slika 6.** Vrste polimernih materijala i postotak primjene u Europskoj uniji u 2014. godini<sup>6</sup>

S motrišta zaštite okoliša, polimerni otpad ima svoje prednosti i nedostatke. Prednosti polimernog otpada su:

- Prikladan je za recikliranje
- Recikliranjem istog čuvaju se prirodni resursi
- Smanjenje otpada zbog mogućnosti recikliranja
- Očuvanje okoliša

Polimerni otpad ima i svoje nedostatke:

- Voluminozan je zbog čega zakrčuje odlagališta otpada
- Ne uklapa se u prirodne tokove jer nije podložan biorazgradnji
- Polimerni materijali koji odbacivanjem postaju polimerni otpad dobivaju se iz neobnovljivih prirodnih izvora

U svrhu uspješnog gospodarenja otpadom, pa tako i polimernim otpadom, neophodno je uspostaviti sustav zakonske regulative za gospodarenje otpadom. U Europskoj uniji politika gospodarenja otpadom opisana je u Rezoluciji Vijeća Europe o strategiji gospodarenja otpadom (96/C76/91) koja se temelji na Okvirnoj direktivi o otpadu (74/442/EEC) ostalim propisima o gospodarenju otpadom u EU. Temelji gospodarenja ambalažnim otpadom sadržani su u Direktivi Europskog parlamenta i Vijeća o ambalaži i ambalažnom otpadu (94/62/EZ). Ciljevi politike gospodarenja otpadom Europske unije su:

- Izbjegavanje stvaranja otpada
- Učiniti otpad što manje opasnim
- Vratiti što veći mogući udio otpada u ekonomski ciklus recikliranjem
- Izbjegavanje odlaganja otpada

Smanjenje ambalaže bitno je za održivi rast koji zahtijeva Ugovor o Europskoj uniji. Direktivom o ambalaži i ambalažnom otpadu poziva se na sprečavanje stvaranja ambalažnog otpada, važnost obnove i recikliranja, uspostavu sustava za povrat, prikupljanje i obnovu i sustava označavanja i identifikacije.

Republika Hrvatska donijela je Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/2013) i 4 pravilnika o postupanju s različitim vrstama otpada, među kojima je i Pravilnik o postupanju s ambalažnim otpadom (NN 88/2015).



## 2.2.2. METODE RECICLIRANJA POLIMERNOG OTPADA

Recikliranje polimernih materijala postupak je kojim je moguće smanjiti ekološke probleme uzrokovane akumulacijom polimernog otpada koji nastaje svakidašnjom primjenom polimernih materijala u područjima poput proizvodnje ambalaže i konstrukcijskih materijala. Produkti recikliranja polimernog otpada su novi materijali, tvari (plinovi, kemikalije) i energija (struja, plin, vodena para).

Mjesto proizvoda na tržištu ovisno je o učinkovitosti uporabe sirovina potrebnih za proizvodnju polimernog materijala, utjecaju na okoliš tijekom proizvodnje, količini otpada koji nastaje na kraju životnog ciklusa proizvoda i o mogućnosti recikliranja. Polimeri u većini navedenih sektora imaju pozitivan doprinos. Ipak, recikliranje plastike nije pitanje tehnologija recikliranja. Tehnologije recikliranja već postoje i dalje se razvijaju. Recikliranje polimernog otpada pitanje je logistike i financiranja<sup>10</sup>. Važno je da je proces recikliranja ekonomski opravdan i bez negativnog utjecaja na okoliš.

Tijekom postupka recikliranja polimernog otpada dolazi do termičkog tretmana istog i zbivaju se degradacijski procesi, poput termičke degradacije, termooksidacijske degradacije i depolimerizacije<sup>11</sup>. Tehnologije recikliranja polimernog otpada su:

- Mehaničko recikliranje
- Kemijsko recikliranje
- Energijsko recikliranje
- Otopinski oporavak
- Biorazgradnja

Ovisno o vrsti polimernog otpada, koji se primarno razvrstava na termosete i termoplaste, koriste se tehnologije recikliranja prilagođene određenoj vrsti polimera i proces recikliranja uključuje različite postupke prerade. Recikliranje termoseta kompliciranije je zbog umrežene strukturne građe koja ih čini netaljivima. Zbog nemogućnosti prerade taljenjem mehaničko recikliranje termoseta nije tehnički izvedivo te se termoseti mogu kemijski reciklirati i energijski oporaviti. Proces prerade termoseta uključuje usitnjavanje za uporabu kao punilo za poboljšanje svojstava poput modula elastičnosti, prekidnog istezanja i čvrstoće. Recikliranje termoplasta uključuje postupke ponovnog taljenja i ekstruzije u nove proizvode ili pelete koji se prodaju kao sirovina za daljnju preradu<sup>11, 12</sup>.

### 2.2.2.1. Mehaničko recikliranje

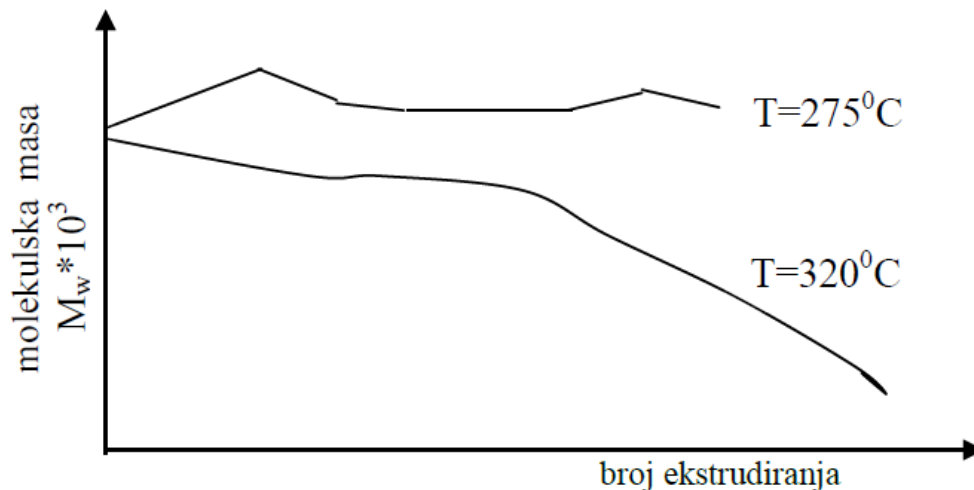
Mehaničko recikliranje tehnološki je proces kojim se polimerni otpad mehanički prerađuje u svrhu dobivanja novih polimernih materijala u obliku gotovih proizvoda ili sirovina. Podrazumijeva preradu polimernog otpada fizikalnim procesima usitnjavanja, mljevenja i taljenja. Najzastupljeniji je način oporabe polimernog otpada. Čak oko 80% plastomera može se reciklirati putem tehnološkog procesa mehaničkog recikliranja. Mogućnost taljenja termoplasta čini mehaničko recikliranje najbolje prilagođenom tehnologijom za recikliranje termoplastičnog polimernog otpada. Mehaničko je recikliranje ekonomski opravdano ukoliko postoji odvojeno sakupljanje otpada i minimalna degradacija tijekom recikliranja.

Korak predobrade polimernog otpada, koji uključuje prikupljanje, razvrstavanje, razdvajanje, pranje i usitnjavanje, vrlo je bitan za proces mehaničkog recikliranja i konačna svojstva recikliranog polimernog materijala. Razvrstavanje polimera skup je postupak i nije uvijek dovoljno učinkovit kako bi se dobio visokokvalitetan proizvod<sup>12</sup>. Razvrstani i razdvojeni polimerni otpad zatim se usitjava u pahulje i pere. Pahulje se ekstrudiraju u granule ili pelete u svrhu prodaje za daljnju preradu u nove proizvode. Prerada se odvija taljenjem uz dodatak čistog polimera, stabilizatora, kompatibilizatora i ekstrudiranjem se dobiva reciklat koji se koristi za nove proizvode.

Mehaničko recikliranje dijeli se na:

- Primarno recikliranje
- Sekundarno recikliranje

*Primarno recikliranje* odnosi se na recikliranje čistog polimernog otpada odnosno otpada s proizvodne linije. Prednost primarnog recikliranja što ono podrazumijeva recikliranje otpada koji je čist i homogen. Prilikom procesa recikliranja materijal se podvrgava uvjetima povišene temperature i tlaka pri čemu se termička degradacija povećava i dolazi do snižavanja molekulskih masa. Višekratnim ekstrudiranjem sve više pada veličina molekulskih masa. Na slici 7. nalazi se prikaz ovisnosti molekulske mase o broju primijenjenih procesa ekstrudiranja na uzorku polikarbonata (PC). Vidljivo je da je pri višoj temperaturi došlo do većeg pada molekulskih masa, a time i većeg stupnja degradacije. To uzrokuje značajnu promjenu svojstava recikliranog materijala, poput viskoznosti, čvrstoće, prekidne čvrstoće, tvrdoće, optičkih svojstava, elastičnosti, žilavosti, temperatura taljenja, kristalizacije i staklišta.



**Slika 7.** Utjecaj višekratnog ekstrudiranja na promjenu molekulske mase uzorka polikarbonata pri različitim temperaturama<sup>6</sup>

*Sekundarno recikliranje* odnosi se na oporavak polimernog otpada nakon odlaganja proizvoda, odnosno nakon životnog vijeka proizvoda. Podrazumijeva recikliranje i heterogenog i homogenog polimernog otpada. Jedan od otežavajućih čimbenika je izloženost proizvoda fotooksidaciji tijekom uporabe pri čemu dolazi do degradacije. Konačna svojstva recikliranog materijala ovise ne samo o načinu recikliranja, nego i o proizvodnoj prošlosti polimernog materijala. Glavni problem pri recikliranju heterogenog polimernog otpada leži u nekompatibilnosti različitih polimera uzrokovane njihovom nemješljivošću<sup>6, 11</sup>. Rješenje je nađeno u dodatku kompatibilizatora, tvari koje smanjuju energiju aktivacije između polimera u nemješljivom polimernom sustavu. Time nemješljiv sustav polimerne mješavine postaje djelomično mješljiv što omogućava poboljšanje mehaničkih svojstava.

### 2.2.2.2. Kemijsko recikliranje

Kemijsko recikliranje metoda je recikliranja koja podrazumijeva sve tehnološke procese kojima se polimerni otpad pretvara u novu polaznu sirovinu. Produkt kemijskog recikliranja niskomolekulske su tvari, oligomeri ili monomeri koji služe kao nove polazne sirovine. Nastali produkti mogu se koristiti za dobivanje goriva, kemikalija ili u sintezi novih polimernih materijala. Prilikom procesa kemijskog recikliranja dolazi do promjene polimernog otpada na razini njegove strukture, oblika i primarne funkcije. Kemijski se reciklirati mogu elastomeri, plastomeri i duromeri. Zbog visokih cijena, ova metoda često nije ekonomski opravdana<sup>6, 11</sup>.

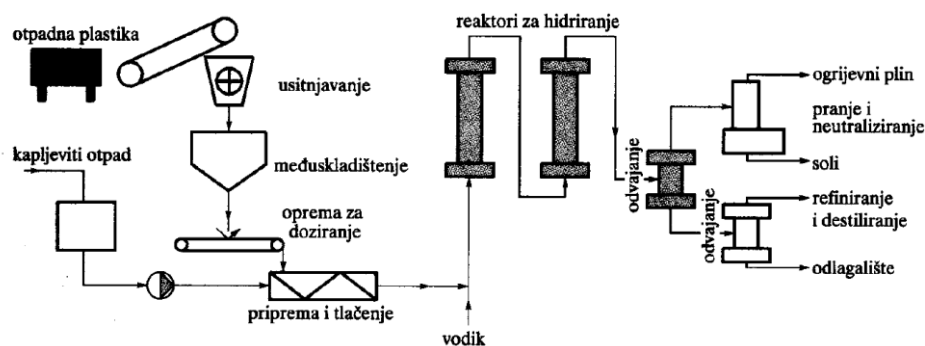
Višestruko ekstrudiranje često se koristi kao jedan od prvih koraka kemijskog recikliranja zbog djelomične depolimerizacije koja se događa tijekom ovog procesa. Razgradnja degradacijskim ekstrudiranjem postiže se djelovanjem topline, mehaničkog opterećenja ili reaktivnih plinova. Kao katalizatori za razgradnju, koriste se zrak, vodena para i metalni oksidi. Time se otpad razgrađuje u niskomolekulske plastomerne taljevine niske viskoznosti čime se smanjuje trošak kemijskog recikliranja.

Najvažniji tehnološki postupci kemijskog recikliranja su:

- Depolimerizacija (hidroliza, glikoliza, metanoliza)
- Hidriranje (hidrogenacija)
- Proliza (termoliza)
- Rasplinjavanje (plinifikacija)

*Depolimerizacija* obuhvaća tehnološke postupke kemijskog recikliranja putem hidrolize, glikolize i metanolize čime se cijepa makromolekula polimera. Hidroliza je kemijska reakcija u kojoj kemijski spoj reagira s vodom i pri tome se cijepa na dva ili više novih spojeva. Temperatura znatno utječe na kvalitetu polimera. Hidroliza je vrlo prikladan način oporavka termoseta (na primjer poliuretana (PU)) uz prisustvo lužine kao katalizatora i također je pogodna za oporavak PET-a. Metanoliza je kemijska reakcija u kojoj kemijski spoj reagira s metilnim alkoholom i daje dva ili više novih spojeva. Glikolizom se kemijski spoj cijepa reakcijom s etilen-glikolom (EG). Navedeni postupci depolimerizacije daju različite produkte razgradnje zbog različitih uvjeta pri kojima se reakcije događaju.

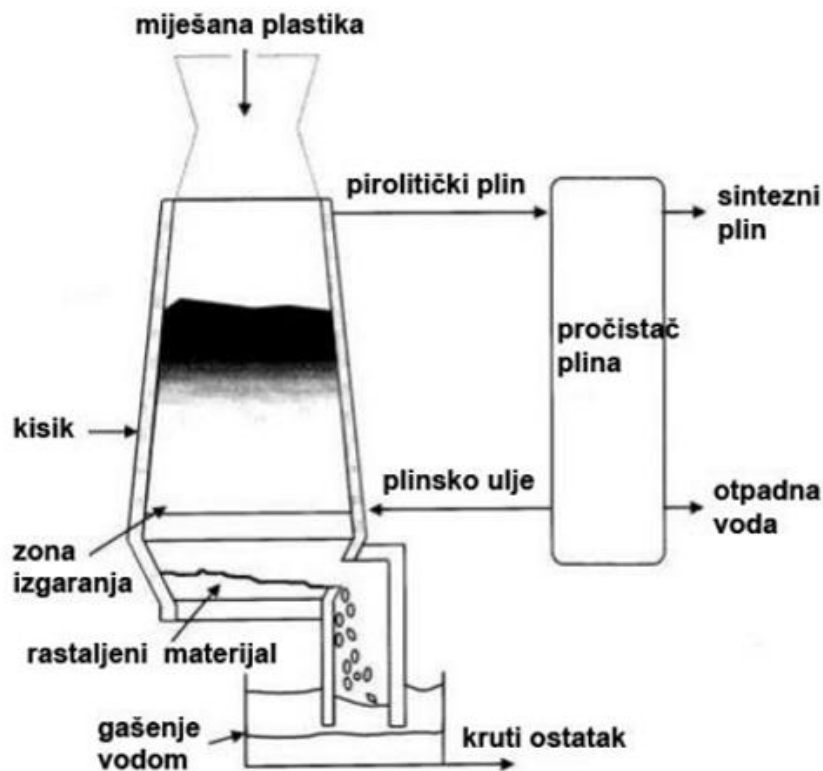
*Hidriranje* je katalitički proces adicije vodika na lako reaktivna mjesta u strukturi molekule (dvostruke veze između dvaju atoma ugljika) nezasićenih ugljikovodika ili oligomera nastalih degradacijom polimera pri čemu dolazi do zasićenja ugljikovodika. Prvi korak hidriranja je degradacija polimera pri visokom tlaku i temperaturi na niskomolekulske tvari koje se zatim uz prisustvo vodika zasićuju čime se dobivaju novi proizvodi. Glavni produkti hidriranja su ulja i plinovi koji se koriste kao pogonska goriva, a produkti hidriranja mogu biti i bitumen, kapljevito gorivo, mineralno ulje, koks i ostali petrokemijski proizvodi<sup>6, 11, 12</sup>. Na slici 8. prikazana je shema postupka hidriranja polimernog otpada.



**Slika 8.** Shema postupka hidriranja polimernog otpada<sup>11</sup>

*Piroliza* je postupak toplinske razgradnje polimernog otpada pri povišenoj temperaturi bez prisutnosti kisika i ostalih reaktivnih plinovitih tvari. Polimerni se otpad razgrađuje u monomere, oligomere i ostale organske spojeve koji se mogu odvojeno prikupiti i koristiti za generaciju energije. Razgradnjom nastaju plinoviti produkti koji se zatim hlade i ukapljaju u kondenzat. Piroliza je pogodna za otpad s visokim udjelom ugljikovodika poput komunalnog krutog otpada i miješanog tekstilnog otpada. Zbog nepresutnosti kisika, u procesu pirolize događa se mnogo kompleksnih reakcija ovisno o vrsti plastike i uvjetima provođenja procesa. Može se izvoditi na mnogo različitih načina u različitim vrstama reaktorskih sistema poput kotlova za taljenje, autoklava, cijevnih reaktora i reaktora s vrtložnim slojem. Pojavljuju se i određeni problemi prilikom izvođenja kemijskog recikliranja pirolizom. Primjerice, pirolizom PVC-a kao produkti nastaju klorovodična kiselina i kloridi zbog čega visok udio PVC-a u polimernom otpadu ograničava primjenu pirolize. Prije pirolize potrebno je smanjiti udio PVC-a u otpadu<sup>11, 12</sup>.

*Rasplinjavanje* je parcijalna oksidacija ugljikovodika u prisutnosti niže koncentracije kisika, no one potrebne za potpuno izgaranje. Razgradnjom polimernog otpada ovim procesom dobiva se sintetski plin koji se može ponovno koristiti kao sirovina u sintezi kemikalija (vodika, metanola, amonijaka, octene kiseline) ili kao gorivo. Reakcije se odvijaju u prisutnosti rasplinjavajućeg sredstva pri povišenoj temperaturi i tlaku gdje se najprije ugljikovodici razlažu na ugljikov monoksid i vodik. Kao sredstva za rasplinjavanje koriste se kisik, zrak, vodena para, CO<sub>2</sub>, a može se koristiti i vodik. Za rasplinjavanje se koriste plinski generatori. To su vertikalne peći u koje se na vrhu dodaje gorivo, a na dnu se dovodi zrak u ograničenoj količini. Na slici 9. prikazana je shema plinskog generatora.

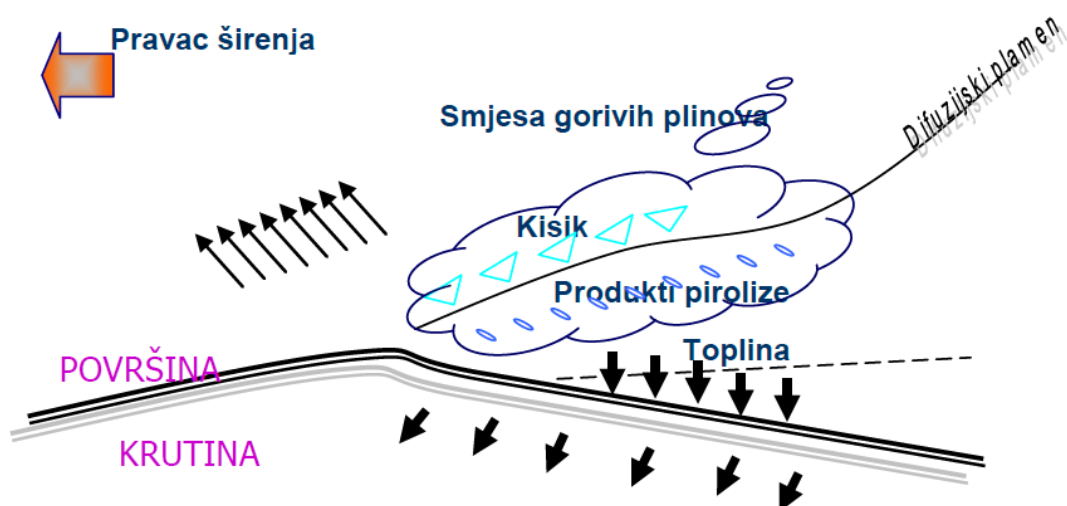


**Slika 9.** Shema plinskog generatora<sup>11</sup>

### 2.2.2.3. Energijsko recikliranje

U suvremenom industrijskom društvu postoje otpadne polimerne tvari koje se ne mogu ponovno upotrijebiti ili iz nekog razloga niti jedna metoda recikliranja nije primjenjiva. U tom slučaju, može se provesti energetska oporavak, odnosno, energijsko recikliranje. Energijsko recikliranje najčešće je korištena metoda recikliranja u kojoj se spaljivanjem polimernog otpada iskorištava oslobođena toplina i/ili dobiva gorivo. Proces sagorijevanja potrebno je provoditi uvođenjem stehiometrijski procijenjenom potrebnom količinom zraka kako bi se izbjegla generacija produkata u obliku dušikovih oksida i ugljikovog monoksida. Potrebno je odrediti kinetiku izgaranja čime se utvrđuje i brzina kemijske reakcije. Ona znatno utječe na stehiometrijski odnos nastalih produkata. Kinetika izgaranja eksperimentalno se određuje termogravimetrijskom analizom.

Izloži li se polimerni materijal struji topline, on počinje mekšati i tali se. Zatim započinje razgradnja polimera pri čemu se oslobađaju polimerne pare koje miješanjem sa zrakom tvore smjesu gorivih plinova. Zapaljenje se zbiva održavanjem plamena na površini i započinje gorenje polimera. Širenje plamena proširenje je gorenja izvan zone zapaljenja. Proces gorenja se zaustavlja ukoliko nema širenja plamena. Proces gorenja podrazumijeva faze razgradnje, izgaranja (gorenja) i širenja plamena. Gorivost se kao svojstvo polimernih materijala ispituje standardnim postupkom prilikom kojeg se ispitivani materijal zapali i ostavi gorjeti pod kontroliranim uvjetima okoline. Testirati se, dakle, može testom graničnog indeksa kisika (LOI) ili vertikalnim testom (UL 94 test gorenja).



Slika 10. Prikaz širenja plamena<sup>13</sup>

Prednosti energijskog recikliranja su visoka ogrjevna vrijednost polimernog otpada koja se procjenjuje na 35 MJ/kg, mogućnost zamjene do 80% ugljena što pridonosi očuvanju prirodnih resursa i sprečavanje stvaranja dušikovih i sumporovih oksida. Nedostatak provođenja energijskog recikliranja mogućnost je onečišćenja okoliša prilikom emisije kiselih sastojaka i nastanka organo-kloriranih spojeva. Na primjer, prilikom spaljivanja PVC-a postoji mogućnost stvaranja dioksina i furana. Ukoliko postoji mogućnost stvaranja opasnih tvari, spaljivanje treba provoditi u kontroliranim uvjetima pri vrlo visokim temperaturama kako bi se osigurala razgradnja nastalih opasnih tvari.

Postoji više razvijenih tehnologija energijskog recikliranja, a to su:

- Spaljivanje na roštilju
- Spaljivanje u vrtložnom sloju
- Spaljivanje u rotacijskim pećima

Spaljivanje na roštilju najstariji je način energijskog recikliranja otpada. Razgradnja otpada na roštilju ovisi o sastavu otpada i njegovoj ogrjevnoj vrijednosti. Roštilj je najopterećeniji dio postrojenja za spaljivanje zbog čega postoji opasnost od pojave hrđe i nagrizanja samog roštilja što čini njegov rok uporabe ograničenim i zahtijeva posebnu konstrukciju i izradu. Osnovni zadatak spaljivanja je inertizacija polimernog otpada.

Spaljivanje u vrtložnom sloju pogodno je za recikliranje istovrsnog otpada s nižom ogrjevnom vrijednošću. Taj je proces osmišljen za recikliranje miješanog komunalnog otpada u kojemu je nizak udio polimernog otpada. Spaljivanje u vrtložnom sloju osigurava potpuno izgaranje, smanjenu emisiju dimnih plinova, smanjenje potrebe za odlaganjem otpada i brzo upravljanje postrojenjem što osigurava bolje iskorištenje.

Rotacijske peći za proizvodnju cementnog klinkera se sve češće koriste za recikliranje polimernih materijala. One su pogodne za primjenu u recikliranju krutog i tekućeg otpada. Često se kombinira s roštiljem ili drugim elementima zbog kratkog vremena zadržavanja, a time i nepotpunog izgaranja<sup>6, 13</sup>.



#### 2.2.2.4. Otopinski oporavak

Otopinski oporavak razdvajanje je miješanog otpada u otapalu u kojem pojedini sastojci otpada nisu topljivi. Ovom metodom recikliranja dobiva se visokokvalitetan produkt jer je polimer otopljen i nije toplinski tretiran čime je smanjena degradacija. Produkte otopinskog oporavka moguće je koristiti pri alternativnim postupcima prerade. Nedostatak ove metode visoki su troškovi investicija u postupak. Proces je moguće voditi korištenjem stimulativnih otapala i korištenjem selektivnih otapala. Korištenjem stimulativnih otapala otpad se dovodi u otapalo i odvajanje se postiže postupno dok se korištenjem selektivnih otapala izdvaja određeni polimer ili skupina polimera<sup>6</sup>. Proces otopinskog oporavka može se podijeliti u tri osnovna koraka, a to su otapanje, odvajanje te stupnjevito odvajanje otapala i polimera.

#### 2.2.2.5. Biorazgradnja

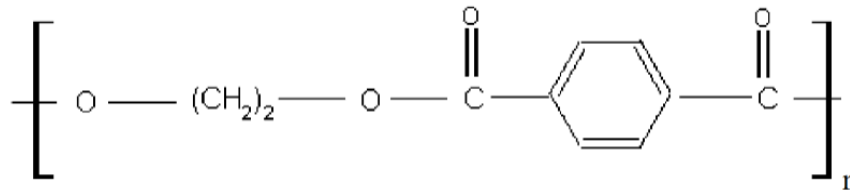
Biorazgradnja materijala vrsta je razgradnje pomoću mikroorganizama, a može biti potaknuta i ubrzana i dodatkom punila podložnih razgradnji pod utjecajem okolišnih čimbenika. Biorazgradljivi polimerni materijali su, dakle, dizajnirani kako bi bili podložniji recikliranju putem biorazgradnje. Više je načina proizvodnje biorazgradljivih polimernih materijala:

- Dodatkom biorazgradljivih aditiva polimeru
- Ugrađivanjem oslabljenih mjesta u strukturu polimernih lanaca kopolimerizacijom
- Dodatkom aditiva fotosenzibilizatora koji iniciraju fotolizu polimernog materijala

Dodatkom biorazgradljivih aditiva poput škroba ili glukoze i ukopavanjem u zemlju, punilo razgrađuju mikroorganizmi. Polimerni materijal se zatim brzo razgradi u niskomolekulske proizvode. Fotoliza uključuje modifikaciju strukture polimernih lanaca uvođenjem karbonilnih skupina koje iniciraju razgradnju apsorbiranjem ultraljubičastog zračenja<sup>6, 11</sup>.

### 2.3. POLI(ETILEN-TEREFTALAT)

Poli(etilen-tereftalat) (PET) je poliester koji nastaje putem procesa kondenzacijske polimerizacije. Ponavljajuća jedinica mu se sastoji od etilenske i tereftalne skupine. Sintetizirali su ga Whinfield i Dickson 1941. godine koristeći tereftalnu kiselinu i etilen-glikol. Materijal je nazvan Terylene. Daljnjim razvojem sinteze i proizvodnje PET-a 1949. po prvi je put uspješno proizvedeno vlakno na bazi PET-a<sup>1</sup>.



Slika 11. Osnovna ponavljajuća jedinica PET-a<sup>14</sup>

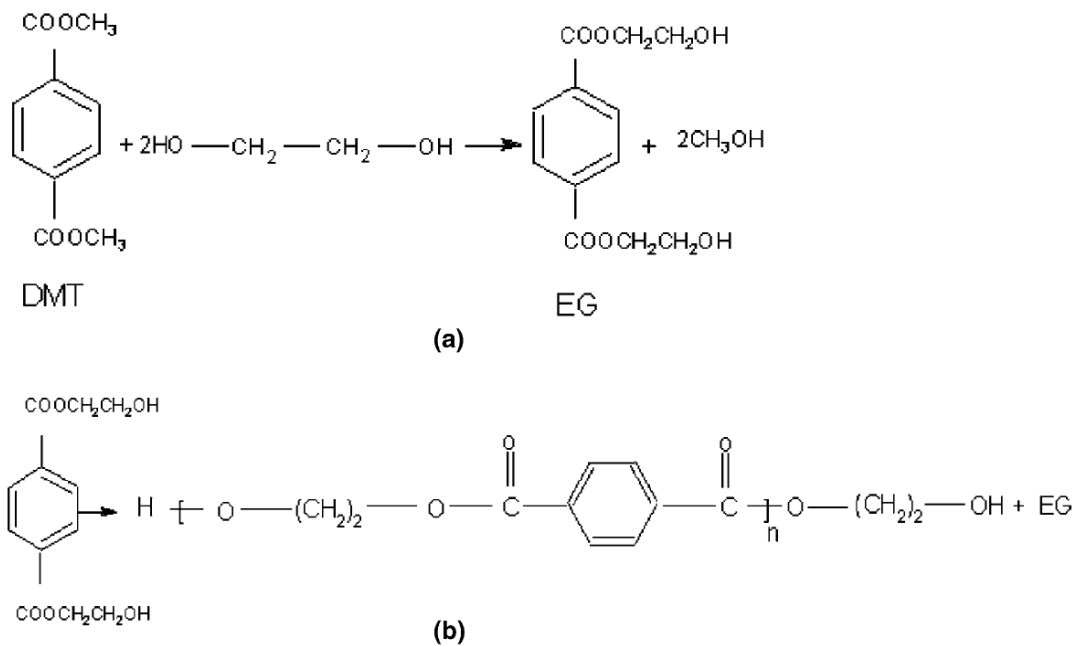
Smatra se da je PET jedan od najvažnijih materijala primjenjivanih u industriji posljednjih nekoliko desetljeća zbog mogućnosti široke primjene, a pogotovo za primjenu u proizvodnji ambalaže. U narednim će poglavljima biti opisani postupci proizvodnje, svojstva i metode recikliranja PET-a.

#### 2.3.1. PROIZVODNJA I SVOJSTVA PET-a

Sinteza PET-a uključuje dvije različite početne reakcije:

- Esterifikacija
- *Trans*-esterifikacija

U reakciji *esterifikacije* reagiraju tereftalna kiselina (TPA) i etilen-glikol (EG) pri temperaturi između 240°C i 260°C i tlaku između 300 kPa i 500 kPa. *Trans-esterifikacijom* dolazi do reakcije između dimetil-tereftalata (DMT) i EG pri tlaku od 100 kPa i temperaturama između 140°C i 220°C. Reakcija *trans-esterifikacije* proces je kojim je lakše pročistiti sintetizirani PET zbog čega je taj proces više preferiran. Obje reakcije kao produkt daju bis(2-hidroksietil) tereftalat (BHET)<sup>14</sup>.

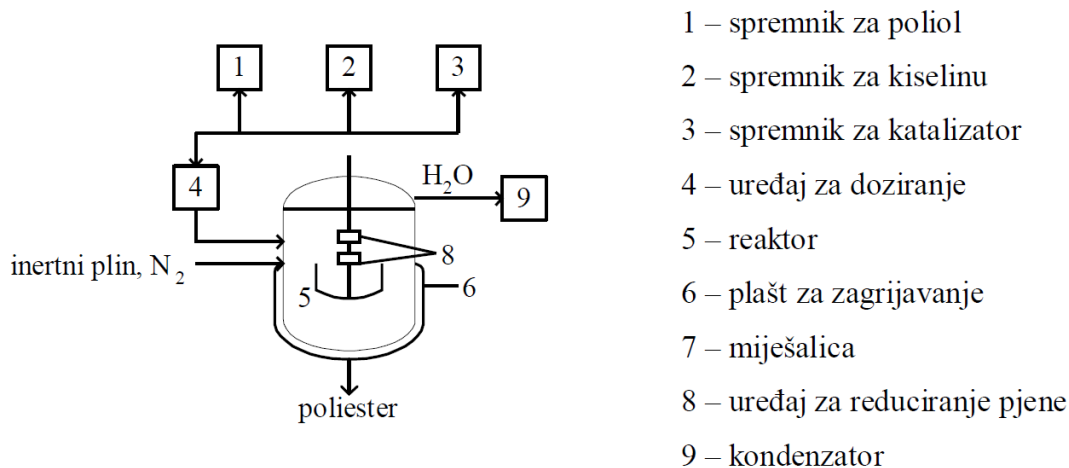


**Slika 12.** Reakcije sinteze: (a) *trans*-esterifikacija i (b) kondenzacija<sup>14</sup>

Dva su načina dobivanja PET-a:

- Direktna esterifikacija
- Esterska izmjena

Procesom *direktna esterifikacije* PET se dobiva zagrijavanjem smjese EG i TPA u reaktoru na temperaturi od 150°C do 200°C. Kako bi se osigurao visoki stupanj konverzije, neophodno je iz reaktora uklanjati vodu koja nastaje tokom reakcije kondenzacijske polimerizacije. Osiguravanje visokog stupnja konverzije važno je kako bi se dobio PET visoke molekulske mase. Priprema poliestera visoke molekulske mase odvija se u kipućem inertnom organskom otapalu koje s vodom stvara azeotropnu smjesu. Tako je olakšano odvajanje vode iz procesa i sušenje samog otapala koje se koristi. Direktnom esterifikacijom dobiva se PET intrinzičke viskoznosti 0,95 dl/g i stupnja polimerizacije (DP) do 200. Dobiveni PET ima niski sadržaj krajnjih karboksilnih skupina i prisutnost nepoželjnih sporednih reakcija je minimalna<sup>1, 15</sup>.

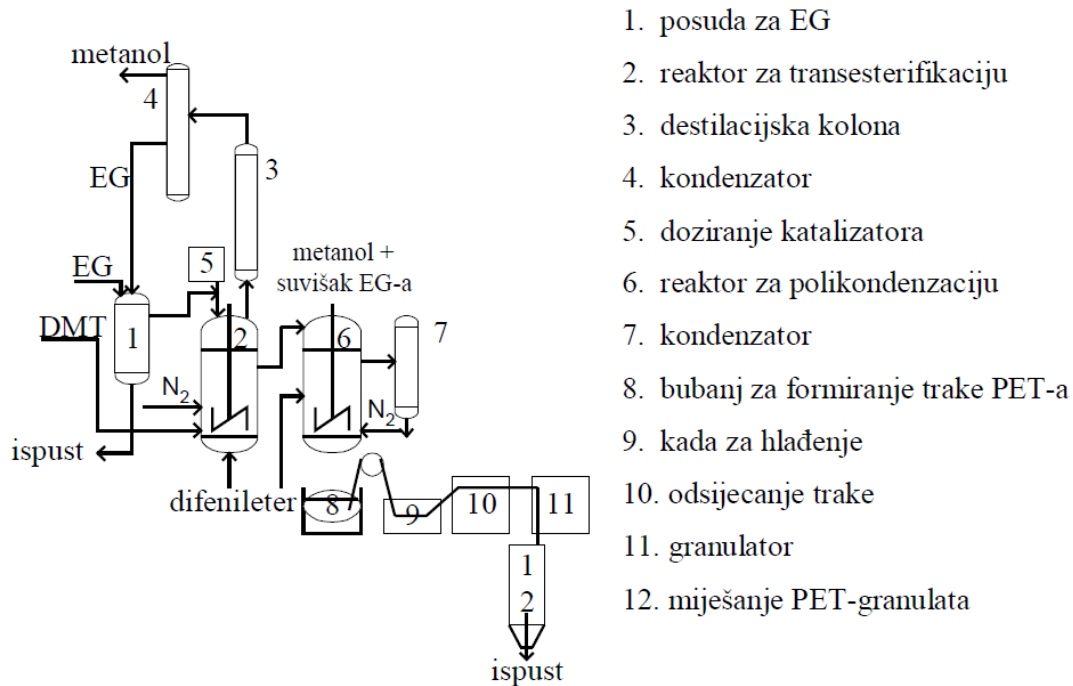


**Slika 13.** Shema postrojenja za proizvodnju PET-a putem procesa direktne esterifikacije<sup>15</sup>

Proizvodnja putem *esterske izmjene* može se provoditi uz sirovine:

- a) Diol i kiselinski dikarbonski diester (alkoholiza)
- b) Dikarbonska kiselina i ester s krajnjim OH-skupinama (acidoliza)
- c) Poliesteri (dvostruka esterska izmjena)

Polimerizacija se provodi u dva stupnja. Prvi je stupanj *trans*-esterifikacija DMT i EG ili esterifikacija TPA i EG. Smjesa se zagrijava do 210°C i kao sporedni produkt nastaje metanol koji se izdvaja. Zatim se smjesa zagrijava do 240°C kako bi se izdvojio EG koji je prisutan u suvišku. U reakcijsku se smjesu dodaje sredstvo za matiranje, antimonov oksid za reakciju polikondenzacije i stabilizator termičke razgradnje. Drugi korak započinje puštanjem dušika u prvi reaktor kako bi se reakcijska smjesa premjestila u reaktor za polikondenzaciju estera. Vrlo je važno kontrolirati temperaturu kako ne bi došlo do ubrzanja razgradnje. Temperatura između 280°C i 282°C najpogodnija je za ubrzavanje kondenzacije. U ovome procesu događaju se i neželjene sporedne reakcije. Dolazi do nastajanja glikolnih etera i toplinske razgradnje nastalog polimera i EG<sup>1, 15</sup>.



**Slika 14.** Shema postrojenja za proizvodnju PET-a putem esterske izmjene<sup>1</sup>

PET je termoplastični poliester semikristalne nadmolekulske strukture. Čisti PET ima temperaturu taljenja između 255°C i 265°C ovisno o stupnju kristalnosti. Temperatura staklastog prijelaza PET-a je između 67°C i 140°C. Porastom temperature postiže se bolja kristalna struktura zbog reorganizacije makromolekula. Čisti PET vrlo sporo kristalizira. Ukoliko se taljevina PET-a vrlo brzo ohladi, nastaje amorfni prozirni PET iz kojeg se zagrijavanjem na temperaturu višu od temperature staklastog prijelaza može dobiti semikristalni PET i postići stupanj kristalnosti od otprilike 30%. Najveća brzina kristalizacije je od 150°C do 180°C. PET ima izvrsna fizikalna, mehanička, optička, električna i toplinska svojstva koja mu omogućuju široku primjenu. Npropusan je za plinove te mu je stupanj adsorpcije vode vrlo malen. Dobre je čvrstoće, tvrdoće i dimenzijske stabilnosti prilikom kontinuirane upotrebe u uvjetima povišene temperature i tlaka. Proziran je materijal i površina mu je tvrda, sjajna, djelomično otporna na abraziju i ima maleni koeficijent trenja. Otporan je na velik broj otapala. Ultraljubičasto zračenje, toplina, vlaga i visoka temperatura uzrokuju gubitak prozirnosti, žućenje, smanjenje čvrstoće, tvrdoće i time povećanu lomljivost materijala<sup>1, 14, 15</sup>.

### **2.3.2. METODE RECIKLIRANJA PET-a**

Recikliranje PET-a predstavlja jedno od najuspješnijih i najrasprostranjenijih primjera recikliranja polimernih materijala. Glavna pokretačka sila odgovorna za povećan interes za recikliranje PET-a njegova je široka primjena, a posebno njegova primjena u proizvodnji ambalaže koja ga je učinila glavnom metom za recikliranje.

Unatoč pozitivnim utjecajima recikliranja PET-a, postoje prepreke u njegovom recikliranju<sup>16</sup>:

- Cijena u odnosu na druge sirovine
- Tragovi ljepljivosti etiketa i naljepnica koji uzrokuju gubitak boje i bistroće PET-a
- Cijena prikupljanja je visoka zbog voluminoznosti otpadnog PET-a i strogih zahtjeva da sirovina bude dobro sortirana
- Produkti toplinske i oksidacijske razgradnje mogu uzrokovati promjenu optičkih i mehaničkih svojstava PET-a

Upotrijebljena PET ambalaža prikuplja se, usitnjava, razvrstava i pere u vodi ili otapalu kako bi se uklonile nečistoće. PET mora biti vrlo dobro osušen kako ne bi došlo do hidrolitske degradacije dobivenog reciklata pri toplinskoj obradi. Kako bi bio šire primjenjiv, važno je da reciklat bude bezbojan, intrinzične viskoznosti bliske izvornim vrijednostima čistog PET-a i malog udjela nečistoća. Razvijeno je mnogo metoda recikliranja PET-a poput mehaničkog, kemijskog i energijskog. Svaka metoda ima svoje prednosti i nedostatke. Metode recikliranja PET-a detaljnije će biti opisane u 4. poglavlju.

### **3. METODIKA**








U ovome radu dan je pregled sinteze, svojstava, primjene i postupaka recikliranja polimernih materijala i polimernog otpada s naglaskom na poli(etilen-tereftalat) (PET). Bit će obrađeni postupci mehaničkog, kemijskog i energijskog recikliranja PET-a s osvrtom na specifične uvjete pojedinih procesa te prednosti i nedostatke koji se javljaju tijekom njihovog provođenja. Bit će navedeni produkti recikliranja i mogućnost njihovog korištenja kao i ekonomska isplativost pojedinog procesa recikliranja.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. PRIKUPLJANJE PET-a

Da bi zbrinjavanje otpadnog PET-a bilo uspješno, neophodno je dobro organizirati sustav prikupljanja za određeno područje. Idealno bi bilo prikupljati ga na samom mjestu nastanka otpada, tijekom proizvodnog procesa ili na kraju uporabnog vijeka kako bi se pojednostavilo prikupljanje i osigurala bolja kvaliteta. Uspješno recikliranje podrazumijeva odvojeno prikupljanje otpada, adekvatno označavanje proizvoda i edukaciju potrošača.

**Tablica 1.** Brojčana oznaka i kratica za plastiku te primjer uporabe oznake za recikliranje prema Normi ISO 14000<sup>11</sup>

Brojčana oznaka	Vrsta polimernog materijala	Simbol
01	PET – poli(etilen-tereftalat)	 PET
02	HDPE – polietilen visoke gustoće	 HDPE
03	PVC – poli(vinil-klorid)	 PVC
04	LDPE – polietilen niske gustoće	 LDPE
05	PP – polipropilen	 PP
06	PS – polistiren	 PS
07	O – ostali polimerni materijali	 O



Udruženje plastične industrije (SPI) 1988. godine izdaje prijedlog za sustav za kodiranje plastične ambalaže. On sadrži seriju sedam numeriranih kategorija kako bi se korisnicima proizvoda olakšalo razlikovati materijal od koje je izrađen i olakšava identifikaciju polimera pri razvrstavanju polimernog otpada. U praksi je kod otisnut ili isprintan na proizvodu. Zatim Američko udruženje za testiranje i materijale (ASTM) izdaje općenitiji sustav. Internacionalna organizacija za standardizaciju (ISO) za taj sustav preporučuje kratice koje obuhvaćaju preko 100 vrsta polimera i polimernih mješavina<sup>12, 16</sup>. U tablici 1. prikazani su simboli i brojčane oznake za plastičnu ambalažu iz Pravilnika o ambalaži i ambalažnom otpadu koje se temelje na propisanoj ISO normi. Osim brojčanih oznaka i propisanih simbola na ambalaži postoje i ekološke oznake.

U razvijenim zemljama svijeta primjenjuju se različiti sustavi prikupljanja ambalažnog otpada<sup>11</sup>:

- Prikupljanje po kućanstvima (kerbside collection) – identifikacija i razvrstavanje otpada koji je moguće reciklirati
- Prikupljanje sustavom kontejnera (drop-off locations) – prikupljanje ambalažnog otpada po kućanstvima i prijevoz na lokaciju gdje su prisutni kontejneri
- Sustav pologa – novčana naknada za povrat ambalaže

#### **4.2. PRIPREMA PET-a ZA RECIKLIRANJE**

Kako bi polimerni otpad bio prikladan za transport i daljnji proces recikliranja neophodno je usitnjavanje. Usitnjavanje se provodi mrvljenjem, granuliranjem, zgušćivanjem, zbijanjem i mljevenjem u prah.

Postupak zbrinjavanja polimernog otpada uključuje razdvajanje polimernog otpada s ciljem kvalitetnijeg i uspješnijeg recikliranja. Zbog prisutnosti različitih vrsta polimernih materijala, razdvajanje je vrlo bitno zbog nekompatibilnosti polimera što smanjuje kvalitetu reciklata. Razdvajanje polimernog otpada može se provoditi ručno ili automatizirano.

Kako bi tehnika bila prigodna za primjenu pri izboru je potrebno obratiti pozornost na više čimbenika:

- Sastav polimernog otpada i mogućnost razdvajanja pojedinih vrsta
- Količina nečistoća
- Mogućnost primjene reciklata
- Ekonomska isplativost

Princip ručnog razdvajanja temelji se na vizualnom razvrstavanju prema boji i prozirnosti proizvoda i identifikaciji otisnute brojčane oznake ili simbola na ambalaži. Ručnim razdvajanjem otpad je niske čistoće, uključuje mnogo radne snage što poskupljuje proces i čini ga vrlo sporim. Na primjer, PET boce lako se mogu razlikovati od PVC boca bojom i optičkim promjenama nastalima pri mehaničkim opterećenjem. Za otpadni polimer ručno je razdvajanje laboratorijski zahtjevno i neučinkovito<sup>1, 6</sup>.

Automatizacija procesa razdvajanja polimernog otpada ima prednost jer je izdvojen otpad visoke čistoće, proces je ekonomski mnogo isplativiji i veći su kapaciteti razdvajanja. Automatizirane tehnologije omogućuju razdvajanje mješanog polimernog otpada na temelju identifikacije polimera putem senzora i uklanjanje nečistoće. U nekim slučajevima ove tehnike još nisu primjenjive zbog čega je potreban daljnji razvoj automatiziranih tehnologija razdvajanja otpada. Najveće poteškoće dolaze do izražaja prilikom razvrstavanja mješanog plastičnog otpada. Koristi se velik broj različitih metoda identifikacije polimera koje se temelje na proučavanju kemijskih, električnih, optičkih i fizikalnih svojstava polimera. Kemijske metode provode se selektivnim otapanjem ili mjeri temperatura taljenja i mekšanja. Električnim metodama izdvajaju se metalne nečistoće. Koristiti se mogu i spektroskopske metode poput fluorescencije rendgenskih zraka, nuklearne magnetske rezonancije (NMR), masene spektroskopije, infracrvene spektroskopije (FTIR) i spektroskopije ultraljubičastog zračenja ili zračenja područja vidljivog zračenja. Nakon sortiranja boce se prešaju u bale sa ciljem reduciranja volumena. Najčešće se korištene metode su one koje se temelje na razlici u fizikalnim svojstvima, odnosno, razlici u gustoći<sup>6, 10, 11</sup>:

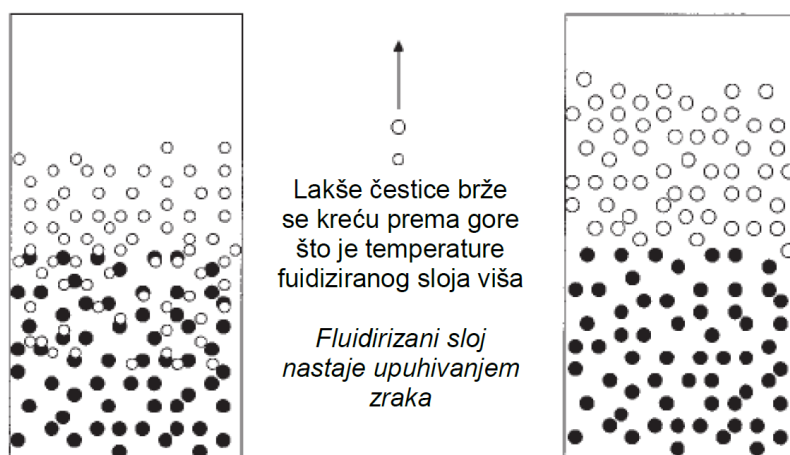
- Flotacijsko taloženje – mokri postupak
- Suho razdvajanje – razdvajanje zrakom
- Centrifugalno razdvajanje – hidrociklonom

Za izdvajanje PET-a koriste se flotacijska taložna separacija i automatizirana postrojenja s tehnologijom infracrvenih senzora i primjene rendgenskih zraka. Metodom flotacijske taložne separacije pahulje polimera mogu se razdvajati u kapljevini upravo zbog razlike u gustoći. Pri tome je potrebno dobro odabrati kapljevину koja je posrednik između materijala koji se ovom metodom razdvajaju. Tipične kapljevine koje se koriste za ovu metodu su voda, otopine natrijevog klorida (NaCl) ili cinkovog klorida (ZnCl<sub>2</sub>) i smjesa voda/metanol. PET ima relativnu gustoću 1,30 – 1,36 zbog čega tone u vodi za razliku od ostalih polimernih ambalažnih materijala poput HDPE-a i PP-a. PVC isto ima relativnu gustoću veću od 1. Nedostaci ove metode su što je ona spora i teško ju je kontrolirati. Izlazni tok polimera niske je čistoće i onečišćena se voda na kraju procesa mora regenerirati.

Primjena infracrvenih senzora i rendgenskih zraka u sustavima za razdvajanje u velikom je porastu zbog pozitivnog utjecaja na učinkovitost sustava za razdvajanje. Smanjuje troškove procesa i ubrzava razdvajanje. Ovaj oblik automatiziranog razdvajanja polimernog otpada može smanjiti troškove i do 25%<sup>6, 16</sup>.

Važan postupak koji slijedi nakon razdvajanja polimernog otpada je pranje kojim se uklanjaju nečistoće nastale prilikom upotrebe proizvoda i same proizvodnje. Osim nečistoća nastalih prilikom upotrebe uklanjaju se i ljepilo i naljepnice. Ljepilo je potrebno ukloniti jer daje smeđu boju reciklatu, a nečistoće poput prašine, aluminijske i papirne čine reciklat šarenim. Ukoliko ljepilo nije topljivo u vodi usitnjeni polimer mora se prati u lužnatom mediju. Uklanjaju se i naljepnice koje su izrađene od papira ili polimera jer sadrže pigmente koji uglavnom sadrže teške metale. Papirnatu naljepnicu i etiketu mogu se ukloniti suhim razdvajanjem, odnosno razdvajanjem zrakom i pranjem vodom. Pranje se koristi i kao postupak razdvajanja polimera i pranja u isto vrijeme pri čemu se koriste sredstva za pjenjenje koja olakšavaju razdvajanje smanjenjem površinske napetosti. Na slici 16. prikazana je shema pranja usitnjenih čestica polimera različitih vrsta. Usitnjeni polimer niže gustoće kreće se prema površini i pluta, dok usitnjeni polimer više gustoće sedimentira. Često korišten proces pranja i razdvajanja PET-a mokri je postupak koji podrazumijeva<sup>16</sup>:

- Granulaciju
- Uklanjanje papirnatih i plastičnih naljepnica i etiketa suhim postupkom
- Pranje zbog uklanjanja nečistoća
- Razdvajanje flotacijskim taloženjem
- Uklanjanje aluminijske elektrostatskim separatorima



**Slika 15.** Shema pranja usitnjenih čestica dviju različitih vrsta polimera<sup>6</sup>

Usitnjeni PET može se prati u vodi ili otapalu. Pranje PET-a u vodi provodi se u dva stupnja. Prvi je korak pranje vodenom otopinom natrijevog hidroksida masenog udjela NaOH od 2% detergentom pri povišenoj temperaturi od 80°C iza kojeg slijedi hladno pranje kojim se uklanja višak natrijeve lužine. Lužina katalizira hidrolizu PET-a prilikom toplinske obrade, a time smanjuje intrinzičnu viskoznost reciklata zbog čega je vrlo važno ukloniti ostatak lužine. Otapalom se pere PET u slučaju da je onečišćen ljepilom koje nije topljivo u vodi. Pogodnima su se pokazala otapala tetrakloretilen (TCE) i heksan. Heksan je za razliku od tetrakloretilena otrovan u puno manjoj mjeri, ali je zapaljiv. Navedena otapala ne zaostaju u velikoj količini i reciklirani PET proziran je što ukazuje na dobru učinkovitost pranja. Patentiran je proces za čišćenje PET-a tetrakloretilenom (TCE) jer je nezapaljiv, ne uzrokuje degradaciju PET-a i lako ga je ukloniti. Usitnjeni PET pere se TCE-om pri temperaturi od 80°C. TCE s vodom tvori azeotropnu smjesu što omogućuje lako uklanjanje sušenjem. Međutim, pranje PET-a otapalom nije toliko široko primjenjivano u praksi<sup>16</sup>.

Vrlo važan korak nakon pranja vodom je sušenje PET-a. Smanjenje udjela vlage reducira efekt hidrolitske degradacije prilikom ekstruzije i toplinskog oblikovanja. Dopuštena je koncentracija vode manja od 20 ppm, a nikako ne smije prelaziti 50 ppm.

### 4.3. MEHANIČKO RECIKLIRANJE PET-a

Mehaničko recikliranje otpadnog PET-a obično se provodi izravno iz osušenih komadića PET-a postupkom ekstruzije u taljevini. Ono se može provoditi i dobivanjem vlakana iz otpadnih boca. Također se mehaničko recikliranje može provoditi i laminiranjem. Laminiranjem se umeće sloj otpadnog PET-a između slojeva komercijalnog PET-a. Dobiveni reciklat uvelike se svojim toplinskim i mehaničkim svojstvima razlikuje od komercijalnog PET-a. Nečistoće generiraju probleme poput pucanja lanaca makromolekula, povećanja količine karboksilnih skupina, smanjenja molekulske mase i intrinzičke viskoznosti i time uzrokuju negativne promjene toplinskih i mehaničkih svojstava reciklata. Vrlo je važno ispitati razliku u svojstvima komercijalnog i recikliranog PET-a. Razlika u svojstvima najbolje je uočljiva u usporedbi toplinskih i mehaničkih svojstava uzoraka komercijalnog i recikliranog PET-a.

Otpadni PET često sadrži tragove PVC-a. Ispitivanjem uzoraka komercijalnog PET-a i otpadnog PET-a onečišćenog PVC-om (PETR) dobiva se uvid u djelovanje onečišćenja u obliku otpadnog PVC-a na reciklat. Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) ispitati se mogu toplinska svojstva uzoraka komercijalnog PET-a i onečišćenog recikliranog PET-a prije i poslije injekcijskog prešanja. Iz DSC termograma mogu se očitati temperatura staklastog prijelaza,  $T_g$ , temperatura kristalizacije,  $T_c$ , temperatura taljenja,  $T_m$ , entalpija kristalizacije,  $\Delta H_c$ , i entalpija taljenja,  $\Delta H_m$ .

**Tablica 2.** Podaci dobiveni iz DSC termograma komercijalnog i recikliranog PET-a<sup>17</sup>

Uzorak	$T_g$ [°C]	$T_{c, \text{onset}}$ [°C]	$T_{c, \text{min}}$ [°C]	$ \Delta H_c $ [J g <sup>-1</sup> ]	$T_{m, \text{onset}}$ [°C]	$T_{m, \text{max}}$ [°C]	$ \Delta H_m $ [J g <sup>-1</sup> ]	$\chi_c$ [%]
Komercijalni PET								
Prvo zagrijavanje	-	-	-	-	238	245	63	46
Drugo zagrijavanje	81	141	160	15	229	243	22	5
PETR – 20 ppm PVC								
Prvo zagrijavanje	-	-	-	-	234	248	42	31
Drugo zagrijavanje	81	139	151	32	228	245	35	2
PETR – 6000 ppm PVC								
Prvo zagrijavanje	-	-	-	-	234	247	42	31
Drugo zagrijavanje	82	123	127	23	228	246	33	7

Prilikom prvog kruga zagrijavanja ponavlja se endotermni pik vezan za taljenje pri otprilike 245°C. Komercijalni PET ima stupanj kristalnosti 46%, a reciklirani PET 31%. Prilikom drugog zagrijavanja pojavljuje se egzotermni pik koji predstavlja hladnu kristalizaciju koja se događa zbog povećanja pokretljivosti teško pokretljive makromolekule zagrijavanjem, a time i pravilno slaganje u prostoru. Makromolekula PET-a sadrži planarni benzenski prsten koji ograničava mobilnost. Povećanjem udjela PVC-a u recikliranom PET-u  $T_{c, \text{onset}}$  koja predstavlja pik hladne kristalizacije, smanjuje se. Hladna kristalizacija poboljšana je povećanjem nečistoća u recikliranom PET-u koje mogu djelovati kao nukleirajući agensi. Temperatura taljenja nalazi se pri otprilike 245°C, no temperatura početka taljenja snizila se zbog toga što se prvo tale mali lanci koji su kristalizirali prilikom zagrijavanja.

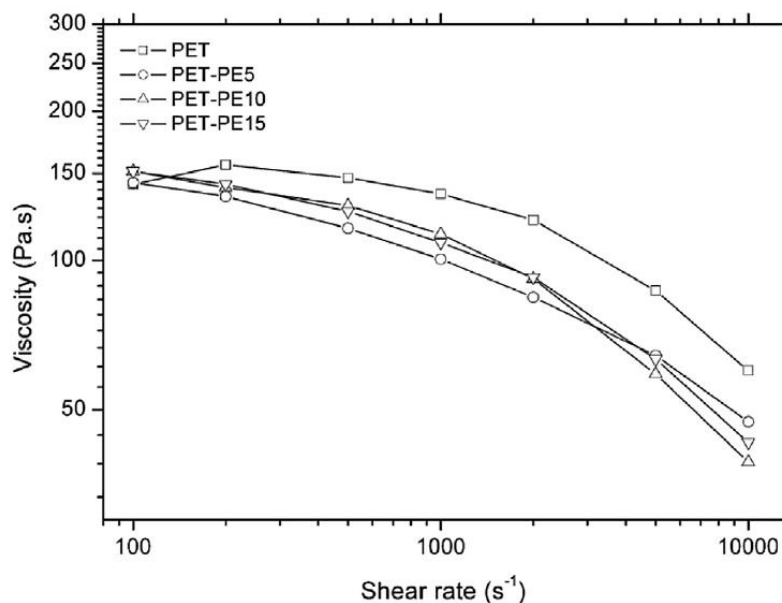
Intrinzična viskoznost,  $[\eta]$ , i molekulska masa,  $M_w$ , polimera određuju se metodom viskozimetrije. Mjerenje viskoznosti otopine polimera provodi se mjerenjem brzine protjecanja otopine polimera kroz kapilaru viskozimetra. U tablici 3. dane su vrijednosti intrinzične viskoznosti i molekulske mase uzoraka komercijalnog PET-a i recikliranog PET-a. Komercijalni PET ima približnu vrijednost intrinzične viskoznosti recikliranom PET-u, jer proizvođači ambalaže koriste materijal intrinzične viskoznosti između 0,74 i 0,80 dl g<sup>-1</sup>. Nakon injekcijskog prešanja vidljiv je pad u vrijednosti intrinzične viskoznosti i molekulske mase. Reciklirani PET vrlo je osjetljiv na toplinsku i hidrolitsku degradaciju.

**Tablica 3.** Vrijednosti intrinzične viskoznosti i molekulske mase komercijalnog i recikliranog PET-a prije i poslije injekcijskog prešanja<sup>17</sup>

Uzorak	$[\eta]$ , [dl g <sup>-1</sup> ]	$M_w$ , [g mol <sup>-1</sup> ]
Komercijalni PET	0,76	44000
Komercijalni PET – injekcijski prešan	0,74	42200
PETR – 20 ppm PVC	0,77	44900
PETR – 20 ppm PVC - injekcijski prešan	0,69	67900
PETR – 6000 ppm PVC	0,80	47600
PETR – 6000 ppm PVC - injekcijski prešan	0,61	31300

Stupanj kristalnosti i molekulska masa PET-a znatno utječu na njegova mehanička svojstva. Mehaničkom analizom putem kidalice utvrđeno je da se Youngov modul,  $E$ , bitno ne mijenja i da mu je vrijednost otprilike  $2000 \text{ N mm}^{-2}$ . Relativno produljenje,  $\varepsilon$ , se smanjuje od 270 % do 5 % za uzorak PETR sa 20 ppm PVC i do 3% za uzorak PETR sa 6000 ppm PVC. Charpyjevim klatnom ispituje se udarni lom materijala, a za navedene uzorke udarni lom materijala povećanjem udjela PVC-a opada od  $3 \text{ kJ m}^{-2}$  za komercijalni PET do  $1,8 \text{ kJ m}^{-2}$  za uzorak PETR sa 6000 ppm PVC. Reciklirani PET onečišćen PVC-om krt je, za razliku od komercijalnog PET-a koji je žilav i puno deformabilniji.<sup>17</sup>

U svrhu poboljšanja svojstava reciklata PET-u se dodaju drugi polimeri i aditivi. Miješati se može sa HDPE-om, akrilonitril butadien stirenom (ABS), polilaktidnom kiselinom (PLA) i polikarbonatom (PC). Polimerna mješavina PET/HDPE pokazuje smanjenje viskoznosti taljevine. Na slici 16. prikazan je utjecaj prisutnosti HDPE-a na smanjenje viskoznosti. No, ukoliko je prisutnost HDPE-a veća od 5% masenog udjela, mješavina nije kompatibilna. Polimerna mješavina PET/ABS u kombinaciji sa silicijevim dioksidom pokazuje smanjenje međupovršinske napetosti, a time bolja mehanička svojstva. Otpadnom PET-u dodaje se PC koji poboljšava mehanička svojstva. Poboljšanje mehaničkih svojstava rezultat je transesterifikacije PET-a i PC-a prilikom miješanja u taljevini.<sup>18</sup>

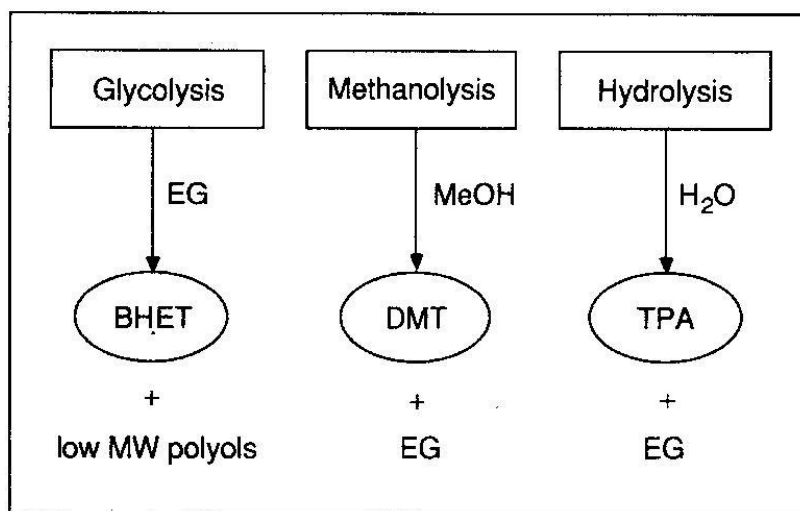


**Slika 16.** Utjecaj HDPE-a na viskoznost recikliranog PET-a<sup>18</sup>

Glavne prednosti mehaničkog recikliranja PET-a su jednostavnost procesa, neznatan utjecaj na okoliš i to što ne zahtijeva visoka ekonomska ulaganja zbog korištenja istih postrojenja kao pri samoj proizvodnji PET-a. Međutim, obradom PET-a ovom metodom smanjuju se molekulska masa i intrinzička viskoznost, generiraju se ciklički i linearni oligomeri, ubrzava kristalizacija, pogoršavaju svojstva, gubi prozirnost polimera i nastaje žuto obojenje reciklata<sup>6, 16, 17</sup>.

#### 4.4. KEMIJSKO RECIKLIRANJE PET-a

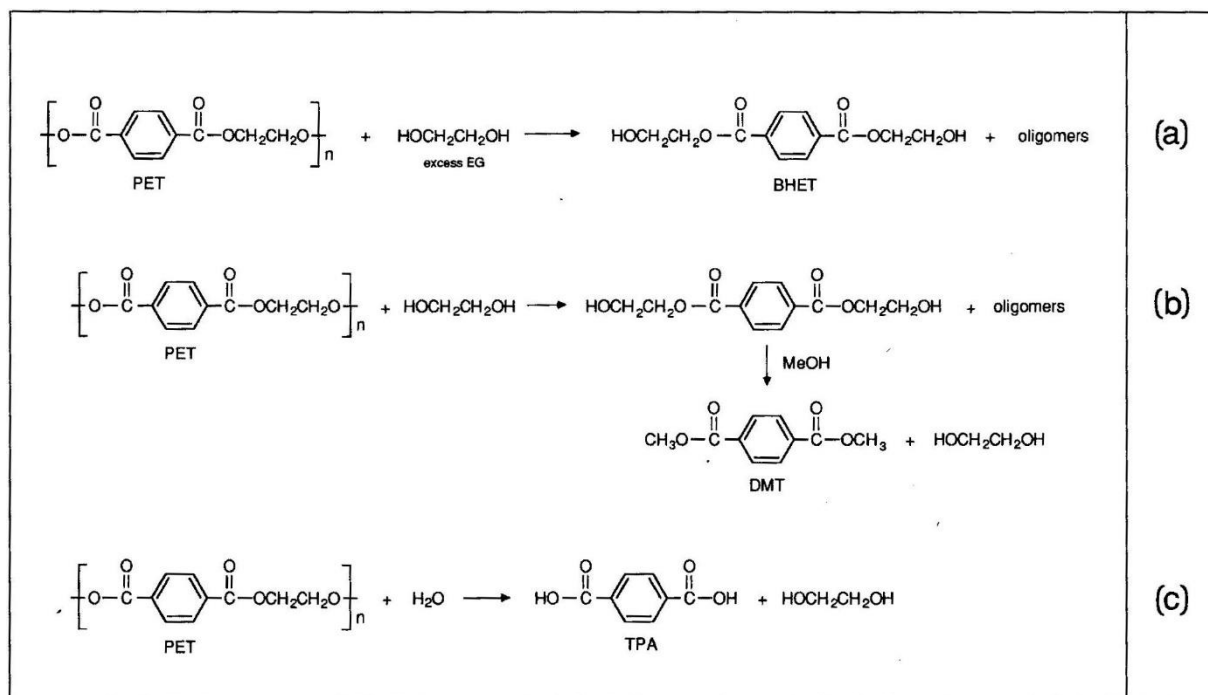
Kemijsko recikliranje PET-a omogućava uklanjanje nečistoća pročišćavanjem monomera i oligomera dobivenih potpunom ili djelomičnom depolimerizacijom otpadnog PET-a. Potpunom depolimerizacijom PET-a dobivaju se TPA i EG, a djelomičnom depolimerizacijom dobivaju se oligomeri.



**Slika 17.** Pojednostavljeni prikaz glavnih procesa recikliranja PET-a<sup>16</sup>

Kemijsko recikliranje, odnosno kemoliza PET-a, uključuje hidrolizu, metanolizu i glikolizu PET-a. Najviše se primjenjuju depolimerizacijski procesi glikolize i metanolize. Slika 17. prikazuje glavne reakcije kemolize korištene u recikliranju PET-a. Na slici 18. prikazani su mehanizmi kemijskih reakcija koje se događaju prilikom glikolize, metanolize i hidrolize.





**Slika 18.** Mehanizmi kemolize PET-a: (a) glikoliza, (b) metanoliza i (c) hidroliza<sup>16</sup>

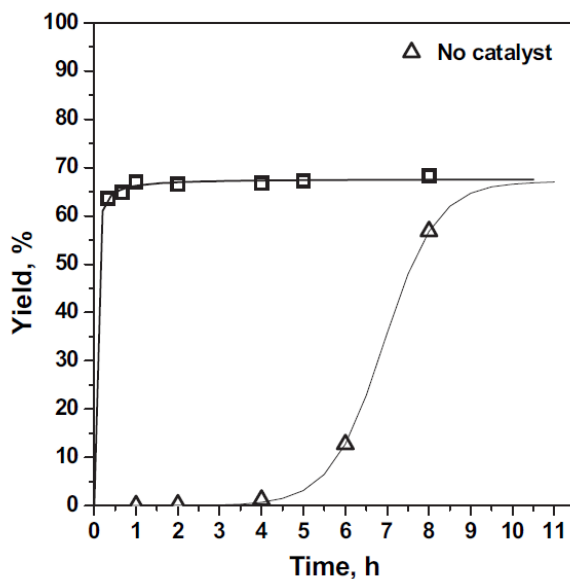
*Hidroliza* se temelji na depolimerizaciji PET-a na TPA i EG pomoću vode pri visokom tlaku i temperaturi u prisutnosti katalizatora. Hidroliza PET-a može biti katalizirana pomoću kiseline (anorganske kiseline) ili lužina (NaOH). Nije široko upotrebljiva za proizvodnju reciklata PET-a zbog visokih troškova vezanih za pročišćavanje reciklirane TPA. Produkt hidrolize je sirova TPA koju je potrebno tretirati aktivnim ugljenom da bi se uklonile nečistoće, a zatim rekristalizirati iz odgovarajućeg otapala do nastanka rafinirane TPA, čistoće bliske onoj komercijalne TPA. Prednost ovog postupka mogućnost je recikliranja PET-a s do čak 40% masenog udjela nečistoća u početnom uzorku. Nedostaci hidrolize su nastanak velike količine soli nakon neutralizacije koju je potrebno sanirati kao otpad. Ekonomičnost procesa ovisi o čistoći i tržištu za reciklat te poteškoćama pročišćavanja TPA<sup>16</sup>.

*Metanoliza* je proces prevođenja PET-a u monomere DMT i EG korištenjem metanola pri povišenoj temperaturi od otprilike 200°C i povišenom tlaku. Razvijeniji je postupak u odnosu na hidrolizu i pronalazi veću primjenu. Proces metanolize uključuje dva koraka. Prvi je korak parcijalna glikoliza otpadnog PET-a iza kojeg slijedi drugi korak metanolize. Dobiven DMT pročišćava se kristalizacijom i destilacijom i dobiva se vrlo čist DMT. Kristalizacija otežava sam proces jer zahtijeva destilaciju pri visokim temperaturama. Metanoliza se uspješno primjenjuje na otpadni PET, a kao sirovina mogu se koristiti otpadni filmovi, vlakna i otpadne boce. Prednosti metanolize su mogućnost recikliranja obojenih PET boca, jednostavnost oporavka EG i metanola, čistoća dobivenog DMT-a i mogućnost recikliranja otpadnog PET-a niže kvalitete zbog lakšeg čišćenja DMT-a u odnosu na čišćenje BHET-a. Međutim, nedostaci su visoka cijena, visoki troškovi rada postrojenja, negativan utjecaj na okoliš zbog korištenja jakih kiselina i lužina i dodatni troškovi prevođenja DMT-a u TPA hidrolizom.

*Glikoliza* je depolimerizacijski proces transesterifikacije između esterskih PET skupina i diola u suvišku. Postupak depolimerizacije PET-a obično se vodi pri niskom tlaku, temperaturama između 180 i 220°C i u struji inertnog plina (na primjer dušika) kako bi se spriječila oksidacija nastalih poliola. Produkti glikolize su izvorni monomer BHET koji se može miješati s komercijalnim BHET-om, njegovi oligomeri i poliesterski polioli koji su važne sirovine za velik broj kemijskih reakcija. BHET je sirovina koja se nalazi u stanju krutine koje podsjeća na vosak i ima visoku temperaturu taljenja zbog čega je pročišćavanje destilacijom otežano. Čišćenje se najčešće provodi filtriranjem taline BHET-a pod tlakom, a zatim se tretira aktivnim ugljenom. Prednosti glikolize su mogućnost uklapanja procesa glikolize u postrojenje za proizvodnju komercijalnog PET-a, lakše otapanje PET-a u glikolima pri povišenoj temperaturi jer imaju više vrelište nego metanol, manji utjecaj na okoliš u odnosu na metanolizu i manji troškovi jer nisu potrebni ekstremni reakcijski uvjeti. Nedostaci ovog procesa su nemogućnost uklanjanja pigmenta iz otpadnog PET-a, teškoće pri pročišćavanju reakcijske smjese dobivene ovim procesom putem kristalizacije i destilacije i potreba za pažljivijom kontrolom čistoće otpadnog PET-a<sup>6, 16</sup>.

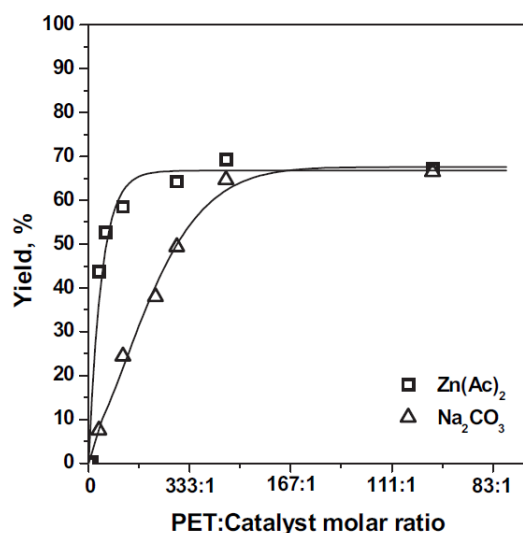
Glikoliza se pokazala najboljim izborom procesa kemijskog recikliranja pri usporedbi u ekonomskom, tehnološkom i ekološkom pogledu. U velikoj se mjeri istražuju metode depolimerizacije PET-a što uključuje ubrzavanje procesa, a time i smanjenje troškova procesa. Primjena tehnike mikrovalnog zračenja vrlo je važna u procesu glikolize. Ubrzava depolimerizaciju i time smanjuje troškove u odnosu na električno grijanje reakcijske smjese.

Kao depolarizacijski katalizatori u EG koriste se metalne soli. One nemaju učinak na vrstu produkta, no utječu na doseg reakcije<sup>18</sup>. Nedostaci metalnih soli su što one nisu biorazgradljive, kationi metala često su toksični i niska je selektivnost reakcije pri čemu se izbjegava formiranje viših oligomera. Kako bi se optimizirao proces, potrebno je ispitati utjecaj temperature, molarnog odnosa EG:PET i PET:katalizator, prirodu i koncentraciju katalizatora i vrijeme vođenja procesa.



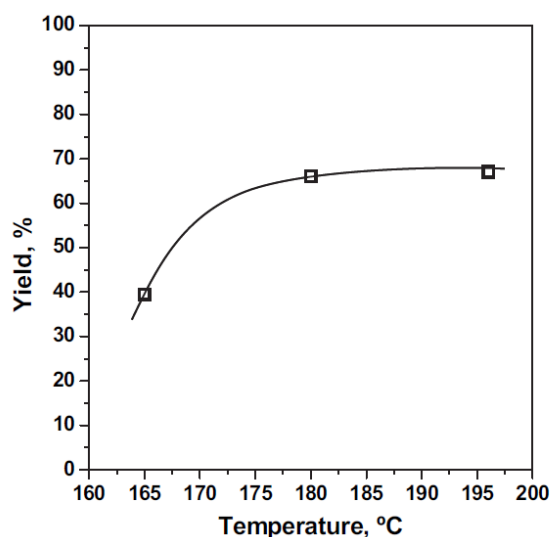
**Slika 19.** Promjena konverzije BHET-a s vremenom u prisutnosti i odsutnosti cinkovog acetata (196°C, EG:PET molarni odnos 7,6:1, PET:Zn(Ac)<sub>2</sub> molarni odnos 100:1)<sup>19</sup>

Na slici 19. dana je ovisnost konverzije BHET-a o vremenu u odsutnosti i prisutnosti metalne soli kao katalizatora. Rezultati vođenih procesa pokazuju da je visoku konverziju u odsutnosti katalizatora moguće postići tek nakon 8 sati vođenja procesa. Jednaku konverziju u prisutnosti katalizatora moguće je postići unutar samo 1 sata vođenja procesa. U vrlo malenom vremenu u prisutnosti katalizatora, konverzija se naglo povisi, a zatim vrlo blago raste.



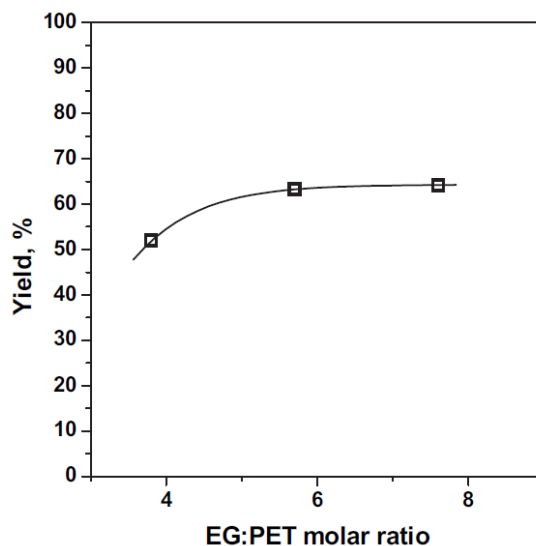
**Slika 20.** Utjecaj molarnog odnosa PET:katalizator na konverziju reakcije za cinkov acetat i natrijev karbonat (196°C, EG:PET molarni odnos 7,6:1, 1 h)<sup>19</sup>

Cinkov acetat ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ ) pokazao se najučinkovitijim katalizatorom za glikolizu PET-a. Kao alternativa, mogu se koristiti natrijev karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) i natrijev hidrogenkarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) koji su bliske učinkovitosti, a manje su štetni za okoliš. Molarni odnos PET-a i katalizatora utječe na doseg reakcije. Porastom molarnog odnosa PET:katalizator doseg naglo raste, no nakon određene vrijednosti doseg reakcije se ustali, slika 20.



**Slika 21.** Utjecaj temperature reakcijske smjese na konverziju BHET-a (EG:PET molarni odnos 7,6:1, PET:  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  molarni odnos 100:1, 1 h)<sup>19</sup>

Na slici 21. vidljiv je utjecaj temperature reakcijske smjese na glikolizu PET-a u prisutnosti katalizatora. Treba uzeti u obzir da je talište EG-a otprilike 196°C. Konverzija raste porastom temperature, no razlika u konverziji između 180 i 196°C manja je od 1.5%.



**Slika 22.** Utjecaj molarnog odnosa EG:PET na konverziju reakcije (196°C, PET:katalizator molarni odnos 380:1, 1 h)<sup>19</sup>

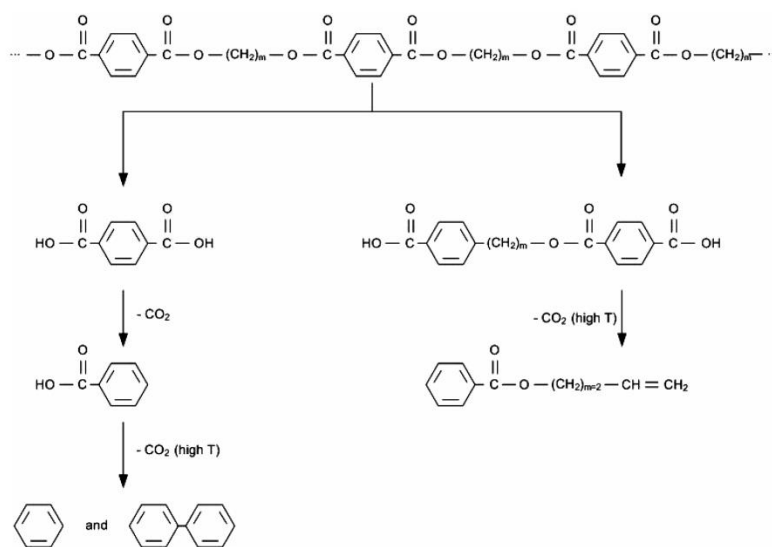
Slika 22. daje uvid u utjecaj molarnog odnosa reaktanata na konverziju reakcije. Porastom molarnog omjera konverzija raste, no nakon određene vrijednosti varijacija konverzije jedva je primjetna<sup>19</sup>.

Kemijska dekompozicija PET-a i konverzija u upotrebljive produkte visoke vrijednosti jedno je od najvažnijih strategija za recikliranje ovog materijala. Prednosti kemijskog recikliranja su mogućnost primjene recikliranog PET-a u proizvodnji monomera za proizvodnju PET-a za ambalažu za hranu. Nedostaci kemolize su visoka cijena recikliranog PET-a što ograničava široku primjenu ove metode recikliranja.

#### 4.5. ENERGIJSKO RECIKLIRANJE PET-a

U slučaju da otpadni PET sadrži vrlo velike količine nečistoća, energijsko recikliranje dobro je rješenje. Naime, otpadni PET ne isplati se čistiti zbog visokih troškova. Otpadni PET ima visoku energijsku vrijednost pa se može spaljivati kako bi se toplina dobivena spaljivanjem pretvorila u toplinu ili elektricitet<sup>16</sup>. Energijska vrijednost polimernog otpada usporediva je s energijskim vrijednostima goriva poput ulja i ugljena.

PET se može energijski oporaviti i postupkom pirolize. Piroliza PET-a provodi se u odsutnosti kisika i kao produkt daje gorivo, monomere i ugljični ostatak koji se može preraditi u aktivni ugljen. Toplina potrebna za pirolizu PET-a iznosi  $214 \text{ kJ kg}^{-1}$  što je jednako otprilike 5% kalorijske vrijednosti PET-a. Pirolizom je moguće tretirati skoro sve vrste plastike i ne generira stakleničke plinove i toksične plinove u odnosu na spaljivanje. Proces dekompozicije makromolekule PET-a složen je proces i najvjerojatnije se makromolekule cijepaju prema mehanizmu prikazanom na slici 23<sup>20</sup>.



Slika 23. Mehanizam cijepanja makromolekule PET-a pirolizom<sup>20</sup>

Prednosti energijskog recikliranja PET-a su mogućnost recikliranja otpadnog PET-a s visokim udjelom nečistoća i dobivanje produkata visoke vrijednosti pirolizom. Nedostatak energijskog recikliranja je mogućnost stvaranja stakleničkih i otrovnih plinova postupkom spaljivanja, izuzev postupka pirolize.

## 5. ZAKLJUČCI

Iz dobivenih podataka o postupcima recikliranja poli(etilen-tereftalata), može se zaključiti:

- U svrhu postizanja uspješnog gospodarenja polimernim otpadom, potreban je odgovoran pristup i organiziran sustav.
- Mogućnost recikliranja široko primjenjivanih polimernih materijala, uključujući poli(etilen-tereftalat), potaknula je razvoj tehnologija recikliranja polimernih materijala.
- Odabir prikladne metode recikliranja PET-a ovisi o utjecaju na okoliš, kvaliteti dostupne sirovine i o vrsti produkata pojedinih metoda recikliranja.
- Reciklat PET-a uvelike se svojim toplinskim, mehaničkim i optičkim svojstvima razlikuje od komercijalnog PET-a. Cilj je dobiti reciklat koji je svojstava bliskih onima komercijalnog PET-a.
- Najčešće primjenjivana metoda recikliranja PET-a mehaničko je recikliranje zbog jednostavnosti, neznatnog utjecaja na okoliš i niskih troškova.
- Primjena metode kemijskog recikliranja PET-a ograničena je zbog visokih troškova, no daje reciklat visoke kvalitete.
- Energijsko recikliranje PET-a provodi se u najmanjoj mjeri i isplativo je jedino kada otpadni PET ima visok udio nečistoća.

## 6. POPIS SIMBOLA

ABS – akrilonitril butadien stiren

ASTM - American Society for Testing and Materials

BHET – bis(2-hidroksietil) tereftalat

CO<sub>2</sub> – ugljikov dioksid

DMT – dimetil-tereftalat

DP – stupanj polimerizacije

DSC – diferencijalna pretražna kalorimetrija

EG – etilen-glikol

EU – Europska unija

FTIR – Fourier-transform infrared spectroscopy

HDPE – polietilen visoke gustoće

ISO - International Organisation for Standardisation

LDPE – polietilen niske gustoće

LLDPE – linearni polietilen niske gustoće

LOI – limiting oxygen index

MDPE – polietilen srednje gustoće

MeOH – metanol

NaCl – natrijev klorid

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – natrijev karbonat

NaHCO<sub>3</sub> – natrijev hidrogenkarbonat

NaOH – natrijev hidroksid

NMR – nuklearna magnetska rezonancija

PC - polikarbonat

PLA – polilaktidna kiselina

PET – poli(etilen-tereftalat)

PETR – poli(etilen-tereftalat), reciklirani



PP - polipropilen

PS – polistiren

PS-E – ekspandirani polistiren

PVC – poli(vinil-klorid)

PU – poliuretan

SPI - Society of the Plastics Industry

TCE - tetrakloretilen

TPA – tereftalna kiselina

Zn(Ac)<sub>2</sub> – cinkov acetat

ZnCl<sub>2</sub> – cinkov klorid

## 7. LITERATURA

1. Hrnjak Murgić, Z., Prirodni i sintetski polimeri, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2004., str. 1 – 7., 70 – 76., 145 – 161.
2. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Kemija u industriji, Zagreb, 1997., str. 1 – 14.
3. Flory, P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953., str. 40 – 50.
4. Kratofil Krehula, Lj., Polimeri i polimerizacijski procesi, predavanje, [www.fkit.unizg.hr](http://www.fkit.unizg.hr), Zagreb, 2016.
5. Govorčin Bajsić, E., Prerada polimera, interna skripta, [www.fkit.unizg.hr](http://www.fkit.unizg.hr), Zagreb, 2017., str. 16 – 31.
6. Hrnjak Murgić, Z., Gospodarenje polimernim otpadom, sveučilišni priručnik, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016., str. 17 – 28., 34 – 42., 60 – 65., 70 – 103.
7. Medven, Ž., Veidemane, K., EU i zaštita okoliša – gospodarenje otpadom na lokalnoj razini, Regionalni centar zaštite okoliša, Znanje d.d., Zagreb, 2009., str. 12 – 15.
8. Otmačić Ćurković, H., Metalni materijali, korozija i zaštita, predavanje, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.
9. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data> (pristup 20. lipnja 2018.)
10. L. Andrady, A., Plastics and environment, John Wiley & Sons, 2003., str. 563-569.
11. Hrnjak Murgić, Z., Zbrinjavanje polimernog otpada, predavanja, [www.fkit.unizg.hr](http://www.fkit.unizg.hr), Zagreb, 2017.
12. Azapagić, A., Emsley, A., Hamerton, I., Polymers, the environment and sustainable development, John Wiley & Sons, 2003., str. 5-10., 80 – 93.
13. Hrnjak Murgić, Z., Karakterizacija materijala, predavanja, [www.fkit.unizg.hr](http://www.fkit.unizg.hr), Zagreb, 2018.
14. Awaja, F, Pavel, D., Recycling of PET, European Polymer Journal, **41** (2005) 1453 – 1477.
15. Kratofil, Lj., Zbrinjavanje otpadnih polimernih boca (polietilen i poli(etilen-tereftalat) kroz pripremu različitih polimernih mješavina, magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2004.
16. Scheirs, J., Polymer Recycling, John Wiley & Sons, LTD, Engleska, 1998., str. 121 – 124., 131 – 138., 157 – 168., 176 – 179.

17. Torres, N., Robin, J.J., Boutevin, B., Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene-terephthalate) before and after injection molding, *European Polymer Journal*, **36** (2000) 2075 – 2080.
18. Hamad, K., Kaseem, M., Deri, F., Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works, *Polymer Degradation and Stability*, **98** (2013) 2801-2812.
19. López-Fonseca, R., Duque-Ingunza, I., de Rivas, B., Arnaiz, S., Gutiérrez-Ortiz, J.I., Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts, *Polymer Degradation and Stability*, **95** (2010) 1022 – 1028.
20. Brems, A., Baeyens, J., Vandecasteele, C., Dewil, R., Polymeric Cracking of Waste Polyethylene Terephthalate to Chemicals and Energy, *Journal of the Air & Waste Management Association*, **61** (2011) 721 – 731.

## 8. ŽIVOTOPIS

### OSOBNI PODACI

Ime i prezime:

Nina Novosel

██████████

██████████

██████

██████████

████████████████████

### OBRAZOVANJE

2010. – 2014.

Klasična gimnazija u Zagrebu, Križanićeva ulica 4a

2014. – 2018.

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, preddiplomski studij, smjer: Kemija i inženjerstvo materijala

### STRUČNA PRAKSA

listopad 2017.

Končar – Institut za elektrotehniku d.d., Zagreb

### STRANI JEZICI

engleski jezik, njemački jezik

### AKTIVNOSTI ZA VRIJEME STUDIJA

- demonstratura iz kolegija Opća kemija, ak. god. 2016./2017.
- demonstratura iz kolegija Anorganska kemija, ak. god. 2016./2017.