

Istraživanje miješanog plastičnog otpada termogravimetrijskom analizom

Krišto, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:149:011160>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-16**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Krišto

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

IVAN KRIŠTO

ISTRAŽIVANJE MIJEŠANOG PLASTIČNOG OTPADA
TERMOGRAVIMETRIJSKOM ANALIZOM

VODITELJICA RADA: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak Murgić
prof. dr. sc. Elvira Vidović
izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Zagreb, rujan 2021.

Zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murđić na uloženom trudu, strpljenju, susretljivosti i savjetima koji su mi pomogli prilikom izrade ovog rada.

Zahvaljujem, doc. dr. sc. Zvonimiru Katančiću i Irmi Kremer, mag. ing. oecoling. na uloženom trudu i vremenu prilikom provedbe eksperimentalnog dijela ovog rada.

Posebno se želim zahvaliti svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili podrška tijekom cijelog školovanja, a najviše mojoj Viktoriji i Iris koji su mi bili najveća potpora cijelim putem, a pogotovo prilikom pisanja ovog rada, bez kojih ništa od ovoga ne bi bilo moguće.

Zahvaljujem se i Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu i svim profesorima na prenesenom znanju koje mi je omogućilo izradu ovog rada.

Ovaj rad izrađen je u okviru znanstveno istraživačkog projekta Neoplast (IP-2018-3200), koji je financiran od strane Hrvatske zaklade za znanost.



SAŽETAK

Plastika je jedan od najčešće korištenih materijala današnjice, koji se koristi u mnogobrojnim primjenama. Zbog široke uporabe plastike, veliki dio te iste plastike završava u komunalnom otpadu. Plastični otpad se uspješno može mehanički i kemijski reciklirati. No, problem s recikliranjem nastupa kod višeslojne plastične ambalaže budući da se sastoji od više slojeva, različitih vrsta polimera, koji se ne mogu odvojiti. Stoga, energetska uporaba ovakvih laminatnih folija se pokazala kao opravdan način recikliranja.

U ovom radu korišteni su polimerni materijali dobiveni od tvrtke Rotoplast koji se koriste za proizvodnju ambalaže, to su bile folije na bazi poli(etilen tereftalata) (PET)); PET-PE (metalizirani), PET-boPP, APET-PE i PET-PE (kaširani).

Ispitivana je toplinska postojanost termogravimetrijskom analizom (TGA) pri četiri različite brzine zagrijavanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min bez prisustva katalizatora i s katalizatorom (NiCl₂). Uzorcima smo odredili temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}), temperature početne razgradnje (T_{90}), brzinu maksimalne razgradnje (r_{max}) i masu ugljeniziranog ostatka (m_r).

Korištenjem Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) izokonverzijskog modela određene su energije aktivacije (E_a) termičke razgradnje za sve ispitivane uzorke i za oba istraživanja sustava, bez i s katalizatorom.

Iz dobivenih rezultata se može zaključiti kako je NiCl₂ bio pogodan katalizator u obradi polimernih laminatnih folija s povećanim udjelom PET-a budući da je doprinio razgradnji pri nižim temperaturama i sniženju energije aktivacije čime je pirolitički proces postao efikasniji.

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

Study of mixed plastic waste by thermogravimetric analysis

Plastic is one of the most commonly used materials today, used in many applications. Due to the widespread use of plastic, much of that same plastic ends up in municipal waste. Plastic waste can be successfully mechanically and chemically recycled. Problems of recycling occur with multilayer plastic packaging as it consists of multiple layers of different types of polymers, which cannot be separated. Due to the energy recovery of such laminate foils has been proven to be a justified way of recycling.

In this paper, we used polymeric materials obtained from the Rotoplast company that are used for the production of packaging, these were foils based on poly(ethylene terephthalate) (PET); PET-PE (metallized), PET-boPP, APET-PE and PET-PE (laminated).

Thermal stability was tested by thermogravimetric analysis (TGA) at four different heating rates; 5, 10, 15 and 20 ° C/min with and without the presence of the catalyst (NiCl₂). The temperatures at the maximum decomposition rate (T_{max}), the temperatures of the started decomposition (T_{90}), the maximum decomposition rates (r_{max}) and the mass of the char residue (m_r) were determined for the samples.

Using the Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) isoconversion model, the activation energies (E_a) of thermal decomposition were determined for all studied samples and for both system investigations, without and with a catalyst.

From the obtained results it can be concluded that NiCl₂ was a suitable catalyst in the processing of polymer laminate films with higher PET content as it contributed to decomposition at lower temperatures and lower activation energy thus making pyrolytic process more efficient.

Keywords: multilayer plastic packaging, thermogravimetric analysis, thermal decomposition kinetics, polymer waste

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 2 |
| 2.1. POLIMERNI MATERIJALI..... | 2 |
| 2.1.1. Plastika | 3 |
| 2.1.2. Guma | 4 |
| 2.1.3. Višeslojni polimerni materijali | 5 |
| 2.2. POLIMERNI OTPAD..... | 7 |
| 2.2.1. Ambalažni polimerni otpad..... | 9 |
| 2.3. ZBRINJAVANJE I RECIKLIRANJE POLIMERNOG OTPADA..... | 11 |
| 2.3.1. Utjecaj polimernog otpada na onečišćenje okoliša..... | 12 |
| 2.3.2. Predobrada polimernog otpada..... | 13 |
| 2.3.3. Mehaničko recikliranje..... | 14 |
| 2.3.4. Energetski oporavak..... | 15 |
| 2.3.5. Kemijsko recikliranje..... | 18 |
| 2.3.5.1. Katalitički procesi razgradnje..... | 18 |
| 2.3.5.2. Termokatalitički procesi razgradnje..... | 19 |
| 2.4. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE..... | 26 |
| 2.4.1. Termogravimetrijska analiza..... | 26 |
| 2.4.2. Kinetički model toplinske razgradnje..... | 28 |
| 3. METODIKA..... | 30 |
| 3.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE..... | 30 |
| 3.2. PRIPRAVA UZORAKA..... | 30 |
| 3.2.1. Priprava katalizatora..... | 30 |
| 3.3. METODE KARAKTERIZACIJE..... | 31 |
| 3.3.1. TG analiza..... | 31 |
| 3.3.2. Kinetika toplinske razgradnje..... | 31 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA..... | 32 |
| 4.1. ANALIZA REZULTATA TOPLINSKE STABILNOSTI..... | 32 |
| 4.2. ANALIZA REZULTATA KINETIČKOG MODELA..... | 42 |
| 5. ZAKLJUČCI..... | 51 |
| 6. LITERATURA..... | 52 |
| 7. ŽIVOTOPIS..... | 54 |

1. UVOD

Polimeri su tvari visokih molekulskih masa, koje nastaju povezivanjem niskomolekularnih tvari, monomera u procesu polimerizacije. Također, polimeri su organski materijali, ugljikovodici, a osnovna sirovina za njihovo dobivanje je nafta pa se često nazivaju i petrokemijski polimeri/ materijali. Zbog dobrih uporabnih svojstava, lakoće izrade i obrade proizvodnja i potrošnja polimernih materijala je u kontinuiranom porastu. Svoju primjenu su pronašli u ambalažnoj industriji, građevini, tekstilnoj industriji, medicini, elektrotehnici, industriji namještaja, automobilske industriji. Polimerni materijali koji se najčešće koriste su: poli(etilen tereftalat) (PET), polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), poli(vinil klorid) (PVC), polipropilen (PP) i polistiren (PS). Povećanjem upotrebe polimernih materijala, povećava se i nastanak polimernog otpada i problemi s njegovim zbrinjavanjem. Polimerni otpad mora biti zbrinut na propisan način kako bi se izbjegli negativni utjecaji na okoliš. Degradacijom polimernog otpada nastaju čestice mikroplastike koja se akumulira u okolišu, te dolaze u hranidbeni lanac i u ljudski organizam. Zbog svoje postojanosti u okolišu, odlaganje polimernog otpada nije odgovarajući način zbrinjavanja takvog otpada, te je potrebno pronaći bolje rješenje.

Kako su polimerni materijali ugljikovodici i zbog svoje visoke energetske vrijednosti mogu se koristiti kao gorivo u spalionicama za dobivanje električne energije i ogrjevnice pare. Mješavine polimera kao i laminatne folije predstavljaju poseban izazov za recikliranje za razliku od čistih homopolimera. Piroliza se nameće kao potencijalan način obrade polimernih mješavina, kompozita i laminata jer omogućuje dobivanje visokovrijednih sirovina, goriva poput benzina, dizela i ulja koje se mogu koristiti kao gorivo, energent u mnogobrojnim industrijama.

U ovom radu cilj je bio ispitati termičku razgradnju polimernih laminatnih folija te odrediti kinetiku toplinske razgradnje termogravimetrijskom analizom. Mjerenja toplinske razgradnje provedena su bez katalizatora i s katalizatorom (NiCl_2), kako bi se mogli optimirati uvjeti pirolitičke razgradnje, kad je prisutan kisik u procesu pirolize, koji nastaje razgradnjom polimera.

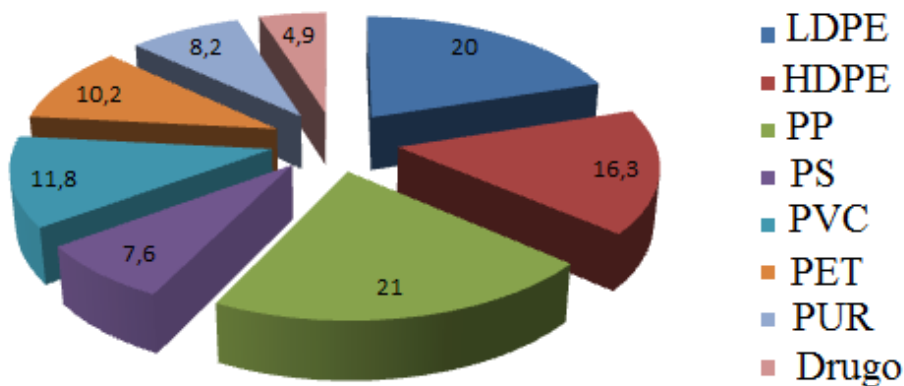
2. OPĆI DIO

2.1. POLIMERNI MATERIJALI

Polimerni materijali su organski materijali kojima je osnova polimer. Polimeri mogu biti prirodnog podrijetla poput celuloze, svile, modificirani prirodni poput celuloznog acetata, a mogu biti i sintetskog podrijetla poput polietilena, polipropilena. Polimerni materijali pripadaju u najvažnije tehnološke materijale današnjice, našli svoju primjenu kao zamjena za drvo, metal, staklo, a njihova upotreba je omogućila proizvodnju lakših, otpornijih i u konačnici jeftinijih proizvoda. Primjenu su našli u ambalažnoj industriji, građevinarstvu, kemijskoj industriji, brodogradnji, elektroindustriji. Industrijska proizvodnja velikog broja polimera dobivenih pretežito iz naftnih derivata (nafta, prirodni plin) omogućila je proizvodnju velikih količina polimernih materijala po niskim cijenama, te uvelike istisnula prirodne polimere. Polimeri se dijele na poliplaste i elastomere. Poliplasti se mogu podijeliti na plastomere i duromere, gdje plastomeri se mogu nakon polimerizacije taljenjem ponovno oblikovati, dok duromeri se polimeriziraju u kalupu gdje poprimaju svoj završni uporabni oblik. Plastomeri su po svom kemijskom sastavu građeni od dugačkih lanaca bez međusobnog umrežavanja koje im daje mogućnost da se zagrijavanjem mijenja samo agregatno stanje, a ne i kemijska struktura. Duromeri su po kemijskoj strukturi gusto umrežene strukture koje im omogućuje svojstva poput velike tvrdoće i čvrstoće, ali i onemogućuje naknadnu toplinsku obradu materijala taljenjem. U polimerne materijale ubrajamo i elastomere, koji mogu biti dobiveni iz prirodnih sirovina poput prirodne gume dobivene iz kaučuka ili elastomere dobivene iz sintetskih izvora. Razvoj polimernih materijala s ciljem dobivanja novih svojstva materijala i novih područja primjene doveo je i do novih materijala kao što su: polimerne mješavine, polimerni kompoziti, višeslojni polimerni materijali (laminati).

2.1.1 Plastika

Plastika je polimerni materijal koji je danas svoju primjenu našao u mnogobrojnim industrijama. Najveći svjetski potrošač plastike svakako je ambalažna industrija na koju otpada 40 % proizvodnje. Idealna je za ambalažnu industriju zbog svoje male mase, visoke postojanosti u različitim uvjetima i mogućnosti lakog oblikovanja i niske cijene. Veliki dio svjetske proizvodnje plastike troši se također pri proizvodnji tekstilnih vlakana poput PET, poliamida za proizvodnju odjevnih predmeta, namještaja. Također velike količine polimera koriste se i u autoindustriji, medicini, sportu, elektronici i sličnim industrijama. Na slici 1. vidljivo je kako najveći udio u proizvedenim polimernim materijalima drže polipropilen (PP) i polietilen visoke gustoće (HDPE) i polietilen niske gustoće (LDPE), dok drugi polimeri poput polistiren (PS), polivinil klorid (PVC), PET- poli(etilen tereftalat) (PET), poliuretan (PUR) čine manji postotak u ukupnoj proizvodnji.



Slika 1. Udjeli korištenih polimera u svijetu 2015. godine [1]

LDPE- polietilen niske gustoće, HDPE- polietilen visoke gustoće, PP- polipropilen, PS- polistiren, PVC- polivinil klorid, PET- polietilen tereftalat, PUR- poliuretan

Polimerni materijali mogu se upotrebljavati u obliku premaza koji se koriste za zaštitu drugih materijala. Premazi mogu biti fizikalno sušivi gdje dolazi do isparavanja otapala u kojem je polimer otopljen ili dispergirani, te mogu biti kemijski sušivi gdje dolazi do kemijske reakcije sinteze monomera u procesima polimerizacije.

Aditivi su također važan sastavni dio proizvodnje plastike, a s njima se poboljšavaju željena svojstva. Najčešće korišteni aditivi u proizvodnji su punila, toplinski i UV stabilizatori, usporivači gorenja, antioksidansi, regulatori viskoznosti, nanopunila, aktivne tvari kod funkcionalnih materijala i dr.[1]

2.1.2 Guma

Guma je naziv koji se koristi za skupinu polimernih materijala koje nazivamo elastomerima, a naziv su dobili po osnovnom svojstvu, a to je velika elastičnost i po tome se razlikuju od svih drugih materijala. Elastomeri nastaju adicijskom polimerizacijom, a u finalni proizvod se oblikuju u kalupima gdje se provodi vulkanizacija. Umrežavanje ili vulkanizacija je proces umrežavanja polimernog materijala gdje dolazi do stvaranja kemijskih veza između molekula polimera na povišenim temperaturama, nakon čega nastaju elastomeri. Najčešće korištena vulkanizacijska sredstva su sumpor s ubrzivačima i peroksid odnosno peroksidni spojevi.

Guma je modernom industrijskom dobu nezamjenjiv materijal, koji je svoju primjenu našao u brojnim industrijama zbog svojih jedinstvenih svojstava. Najpoznatiji polimeri koji se ubrajaju u elastomere su poliizopren, polibutadien, poliizobutilen, polikloropren, stiren-butadien.

Činjenica da elastomeri imaju visok elastični modul, otporni su na vanjske utjecaje i mnoge kemikalije, a sirovine za njihovu sintezu su široko dostupne, stvorile su sve preduvjete da elastomeri svoju upotrebu pronađu kao gume na automobilima, brtve i gumena crijeva, za izradu vodootporne obuće i odjeće, rukavica.

2.1.3 Višeslojni polimerni materijali

Višeslojni polimerni materijali su laminati između više različitih polimera, odnosno nastaju lijepljenjem više slojeva polimernih materijala zajedno. Višeslojna polimerna ambalaža nastala je kao alternativa klasičnoj polimernoj ambalaži izrađenoj od jedne vrste materijala. Njene prednosti proizlaze iz toga što se korištenjem više slojeva različitih materijala s različitim svojstvima dobiva laminat koji ima superiornija svojstva od pojedinačnih materijala. Budući da se formiraju vrlo tanki filmovi u odnosu na samostojeće ambalažne filmove ostvaruje se ušteda u utrošku materijala, a postižu ista potrebna svojstva materijala. Primjerice, korištenjem sloja kartona osigurava se mehanička čvrstoća ambalaže, dok sloj polimera osigurava zaštitu od vlage i omogućuje da se ambalaža toplinski zatvori. Višeslojna ambalaža može sadržavati mnogo slojeva, u nekim slučajevima i više od 10 filmova polimera, aluminijske folije, papira i dr. [4] U izradi višeslojne ambalaže koriste se razni polimeri koji u kombinacijama tvore ambalažu koja stvara visoku barijeru prema kisiku, vlazi, svjetlu, daje joj mehaničku stabilnost i omogućuje dobro brtvljenje. Najčešće korišteni materijali i njihove funkcije su navedene u tablici 1.

Tablica 1. Lista polimernih materijala i njihova svojstva u višeslojnim folijama[4]

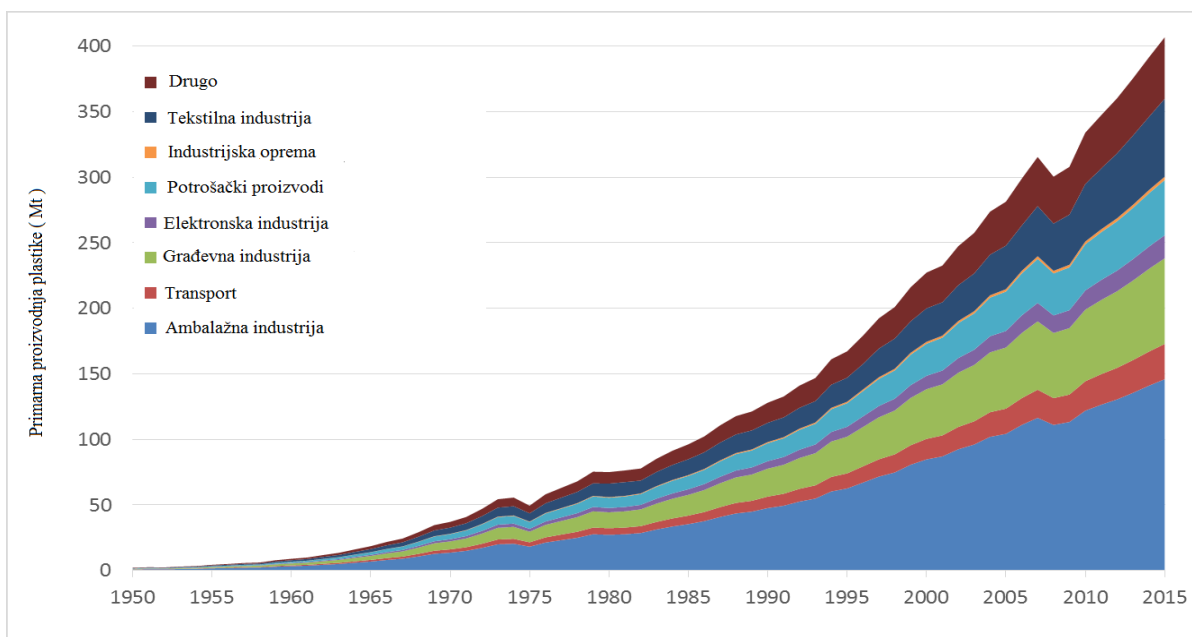
| Mehanička stabilnost | Barijera kisiku | Barijera vlazi | Barijera svjetlu | Vezivo | Brtvilo |
|----------------------|--------------------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------|----------|
| HDPE | EVOH | HDPE, LLDPE, LDPE | Aluminij | Poliruetan | LLDPE |
| PP, OPP | PVDC | PP, OPP | Polimeri s TiO ₂ | Poliolefini | LDPE |
| OPET | Poliamidi | EVA | | | EVA |
| PS | OPET, PET | Ionomeri | | | Ionomeri |
| Papir | PVOH, Al ₂ O ₃ | PVDC | | | PP, OPA |
| | Aluminij | | | | PA, OPA |

Polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), linearni polietilen niske gustoće (LLDPE), BOPA (biaksijalno orijentirani poliamid), EVA (poli(etilen-vinil acetat)), OPA (orijentirani poliamid), OPET (orijentirani poli(etilen tereftalat)), OPP (orijentirani polipropilen), PVDC (poli(viniliden klorid)), PVOH (poli(vinil alkohol)), PS (polistiren).

Prednosti višeslojne ambalaže su visokobarijerna svojstva odnosno niska propusnost na O₂, CO₂ i vodenu paru čime se značajno produljuje vijek trajanja hrane jer se usporava proces kvarenja. Višeslojna polimerna ambalaža ima puno prednosti, no ima i nekih negativnih strana u svojoj širokoj primjeni. Jedan od problema s ambalažom općenito je njezin kratak životni vijek, a posljedica je nastajanje velikih količina plastičnog otpada, takvu ambalažu je potrebno i zbrinuti na adekvatan način, poput recikliranja. Recikliranje višeslojne ambalaže u klasičnim postrojenjima nije moguće budući da odvajanje individualnih filmova na fizikalne načine nije moguće ili je vrlo zahtjevan i skup proces. Neke kompanije radne na unaprjeđenju recikliranja višeslojne polimerne ambalaže poput Tetrapak-a i BASF, no još je potrebno puno ulaganja kako bi se stopa recikliranja višeslojne ambalaže podigla.

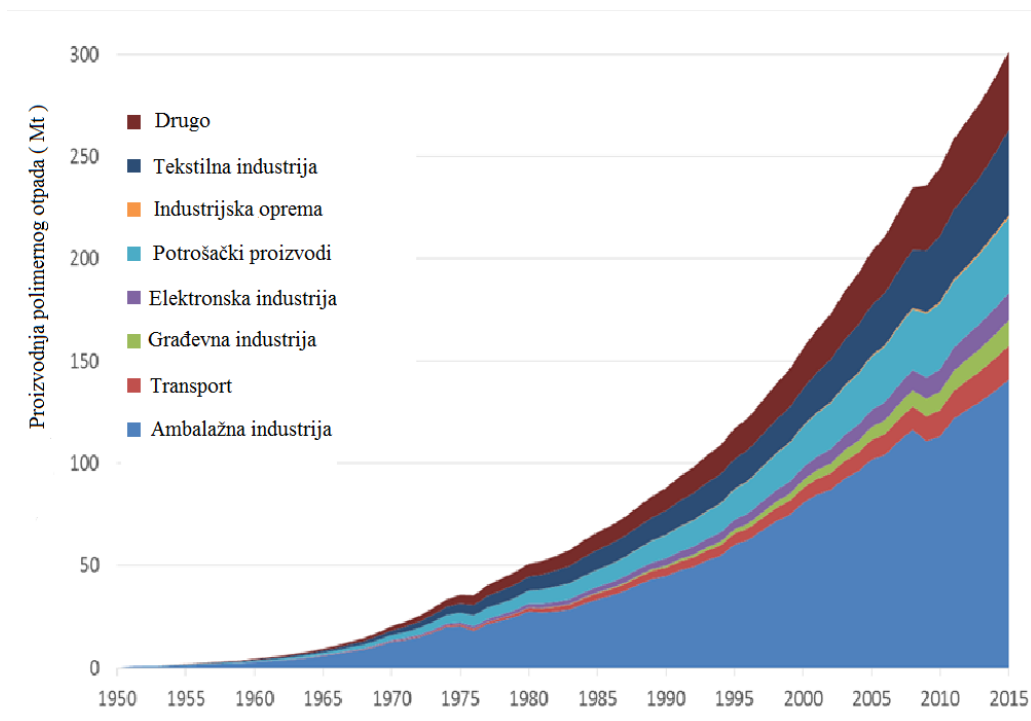
2.2. POLIMERNI OTPAD

Polimerni materijali na kraju svoga životnoga vijeka postaju polimerni otpad, a može nastajati u kućanstvima i u industriji. Polimerni otpad zbog svoje otpornosti prema prirodnoj razgradnji nije pogodan za odlaganje jer ne dolazi do razgradnje u tijelu odlagališta. Polimerni otpad, isto tako, ima veliku energetska vrijednost, a samim time moguće je uštedjeti velike količine energije ako taj otpad ponovno iskoristimo, bilo kroz recikliranje ili kroz energetska ili sirovinska oporabu. U svijetu proizvodnja plastike raste iz godine u godinu te je 2015. godine dosegla 381 milijun tona, kako je to vidljivo na slici 2.



Slika 2. Primarna proizvodnja polimernih materijala u svijetu, 2015. [1]

Europska unija u potrošnji plastike i plastičnih masa sudjeluje s 13% što na godišnjoj razini iznosi 51,2 milijuna tona prema podacima iz 2018. godine [2]. Industrijskim napretkom dolazi do povećanja proizvodnje otpada po glavi stanovnika pa između ostaloga i polimernog otpada. Prema podacima za 2015. godinu vidljivo je kako je količina polimernog otpada u svijetu dosegla nešto više od 300 milijuna tona [1]. Iz slike 3. vidljivo je također kako količina proizvedenog otpada raste iz godine u godinu.



Slika 3. Proizvodnja polimernog otpada u svijetu, 2015. [1]

Iz slike 3. vidljivo je kako gotovo polovica polimernog otpada nastaje iz ambalažne industrije, odnosno od pakiranja u kojoj su proizvodi zapakirani, tijekom skladištenja, ali i tijekom transporta. Značajan udio polimernog otpada dopiјеva iz svakodnevnih potrošačkih proizvoda i tekstilne industrije, dok najmanji dio polimernog otpada dopiјеva iz elektronske industrije, građevne industrije i transporta. Dodatni uvid u trajnost proizvoda odnosno očekivano vrijeme uporabe proizvoda nam daje analiza prosječnog životnog vijeka proizvoda iz pojedinih industrija. Očekivano prosječno trajanje uporabe ambalaže iznosi samo 6 mjeseci, dok se u građevnoj industriji prosječno vrijeme uporabe iznosi čak 35 godina. [1]

2.2.1 Ambalažni polimerni otpad

Višeslojna polimerna ambalaža doživjela je svoj procvat i danas se sve više koristi za pakiranje prehrambenih proizvoda poput mlijeka, mesa, sokova, začina i mnogih drugih proizvoda, koje svakodnevno koristimo. Ambalaža se može definirati, kao bilo koji proizvod koji se koristi za pakiranje robe, a može biti primarna, sekundarna i tercijarna ambalaža. Tako, roba je upakirana u sve tri vrste ambalaže na putu do potrošača, a može biti izrađena od različitih materijala. U njoj se mogu skladištiti sirovine, poluproizvodi ili gotovi proizvodi. Ambalaža može također predstavljati i pomoćna sredstva za pakiranje i zamatanje te nepropusno zatvaranje. [3]

Prema pravilniku o otpadnoj ambalaži [3], ambalaža može biti:

- jednokratna ambalaža je ambalaža namijenjena za samo jednu uporabu
- povratna ambalaža je ona ambalaža koja se nakon što se isprazni ponovno upotrebljuje u istu svrhu
- višeslojna ili kompozitna ambalaža je ambalaža izrađena iz različitih materijala koji se ne mogu odvojiti ručno
- prodajna ili primarna ambalaža u kojoj se proizvod prodaje na prodajnom mjestu
- skupna ili sekundarna ambalaža je ambalaža koja sadrži više proizvoda u primarnoj ambalaži, a može se izdvojiti od proizvoda bez da utječe na njegova svojstva
- transportna ambalaža je zaštitna ambalaža koja omogućava prijevoz ili prevoz ambalaže koja sadrži proizvod u primarnoj ili sekundarnoj ambalaži

Najčešće korišteni materijali za izradu ambalaže su plastika, papir, karton, staklo i keramika. Polimerni materijali koji se najčešće koriste za izradu ambalaže su polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), poli(etilen-tereftalat) (PET), polipropilen (PP), polistiren (PS) i poli(vinil klorid) (PVC). Tako, PET ima specifična svojstva kao što je tvrdoća, žilav je materijal, nepropustan za vodu i CO₂, što ga čini idealnim polimerom za izradu spremnika za piće i gazirane sokove. Filmovi i folije iz LDPE-a su fleksibilni i prozirni, kemijski inertni, što ih čini idealnim za izradu vrećica, folija. HDPE se najčešće koristi kao ambalažni materijal za boce izbjeljivača, deterdženata, šampona i kemikalija zbog svoje kemijske otpornosti. Koristi se također kao nepropusna barijera za oblaganje odlagališta, cijevi za vodu i kanalizaciju. Polipropilen je kemijski inertan materijal, te se koristi za izradu kanti, posuda,

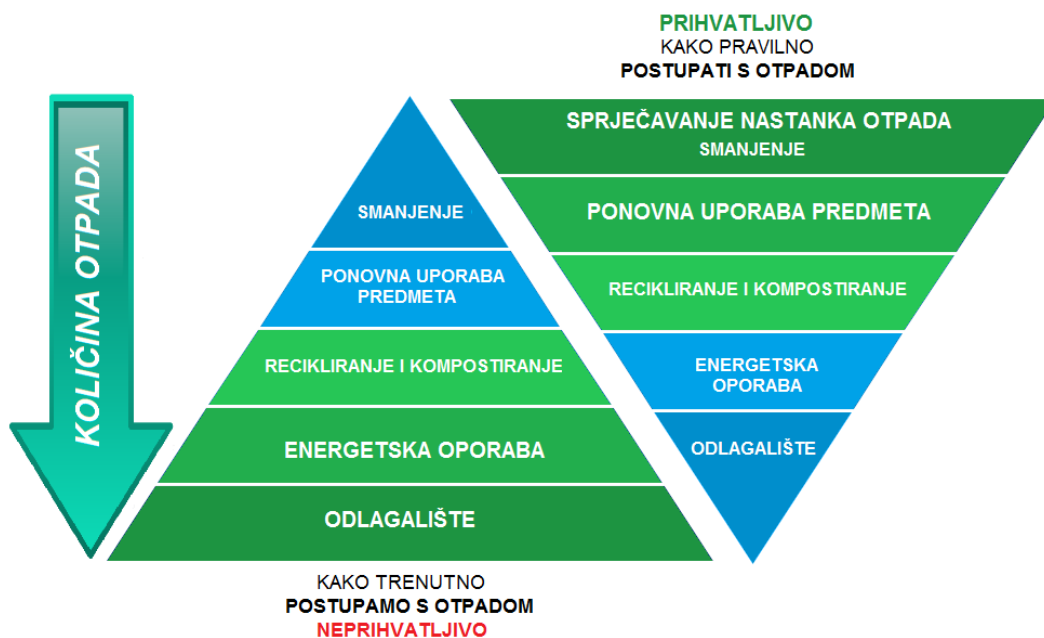
dijelova automobila, namještaja, a zbog visoke temperature taljenja koristi se za izradu laboratorijskog posuđa koje se može sterilizirati u autoklavu.

Polistiren se na tržištu pojavljuje najčešće u dvije varijante, kao tvrdi ili kao pjenasti materijal, kolokvijalno zvan stiropor. Koristi se kao ambalaža za transport hrane, višekratnih spremnika za vodu, izolacijski materijal.

Ambalažni polimerni otpad predstavlja najveći udio u polimernom otpadu zbog njegove primjene u jednokratnoj ambalaži, čime značajno opterećuje okoliš. Višeslojni filmovi i folije su rastući problem budući da mehaničko recikliranje nije moguće, dok se na razvoju drugih tehnika recikliranja intenzivno radi. Razvojem svijesti o važnosti recikliranja i organiziranjem odvojenog sustava prikupljanja i obrade otpada moguće je smanjiti njen utjecaj na okoliš.

2.3. ZBRINJAVANJE I RECIKLIRANJE POLIMERNOG OTPADA

Industrijskim napretkom dolazi do povećanja proizvodnje prodajnih dobara, a samim time svake godine sve više nastaje otpada pa tako i polimernog otpada. Domene zbrinjavanja i recikliranja otpada, trebale bi se voditi načelima odgovornog gospodarenja otpadom, kako bi se ekonomično i po okoliš neškodljivo upravljalo otpadom u njegovom cjelokupnom životnom ciklusu. Organizirano prikupljanje otpada može se provesti na kućnom pragu, može se provesti sustavom kontejnera na određenim lokacijama ili sustavom pologa. Zbrinjavanjem otpada smanjujemo količinu otpada koju je potrebno odložiti, smanjujemo upotrebu prirodnih resursa za njihovu ponovnu proizvodnju, čime se ujedno štiti okoliš. Prioriteti postupanja s otpadom prvenstveno se trebaju odrediti po piramidi učinkovitog gospodarenja otpadom prikazanoj na slici 4. Tu je prvi korak, izbjeći upotrebu toksičnih tvari, optimirati procese kako si minimizirali nastanak otpada. Otpad koji je nastao zatim je potrebno ponovno iskoristiti za istu ili neku drugu namjenu bez da mu se značajno mijenja struktura, a ako ga nije moguće ponovno iskoristiti potrebno je takav otpad reciklirati ili kompostirati. Otpad koji nije moguće reciklirati i kompostirati, treba se energetski oporaviti kako bi se odlaganje svelo na minimum.



Slika 4. Ekološka piramida postupanja prilikom gospodarenja otpadom

2.3.1 Utjecaj polimernog otpada na onečišćenje okoliša

Polimerni materijali na kraju svog životnog vijeka postaju polimerni otpad i kao takvi moraju biti propisno zbrinuti kako se ne bi došlo do negativnih utjecaja na ljude i okoliš. Polimerni otpad nije prikladan za odlaganje na odlagališta zbog svog velikog volumena, uzrokujući brzo punjenje odlagališnih kazeta i nema sposobnost biorazgradnje kao drugi biološki otpad, poput drveta, ostataka hrane i dr. Zbog svoje spore degradacije, polimerni otpad skloniji je akumulaciji u okolišu, a možda najbolji primjer za to je Veliki tihooceanski otok smeća koji obuhvaća 1,6 milijuna km² u kojem se nalazi prema procjenama 80 tisuća tona, od čega veliki dio otpada na polimerni otpad. Polimerni materijali svojom degradacijom raspadom koji se doduše događa veoma sporo, stvaraju sve sitnije čestice koje nazivamo mikroplastikom. Mikroplastika se u literaturi opisuje kao sve čestice plastike manje od 5 mm [5]. Ona može biti primarna, kao naprimjer čestice koje se koriste kao dodatci u kozmetičkim proizvodima i sekundarna, kao čestice koje su nastale degradacijom iz većih komada plastičnog otpada. Mikroplastika u okoliš dopijeva iz mnogih izvora poput efluenata pročištača otpadnih voda, raznih industrijskih procesa, prilikom korištenja polimernih materijala (trošenje guma automobila, pranje odjeće). Korištenjem otpadnog mulja dobivenog procesom biološke obrade otpadnih voda za gnojenje tla dolazi također do ispiranja čestica mikroplastike iz mulja i kontaminacije tla.

Istraživanja [5] pokazuju kako se u riječnim sedimentima Rajne i Majne u Njemačkoj nalaze visoke koncentracije od 228 do 3,763 čestica/kg sedimenta. Visoke koncentracije se također nalaze u sedimentima kineske rijeke Yangtze, čiji su uzorci imali preko 19,000 čestica/kg sedimenta. Toksičnost polimernog otpada na okoliš ovisi svakako o vrsti plastičnog otpada i aditivima koji su korišteni pri njegovoj proizvodnji. Studijom [6] na *Daphnia magna* provjeravala se toksičnost vode u kojoj su se 24 sata nalazili uzorci različitih vrsta polimera. Poliuretanska i PVC plastika pokazala je toksičnost pri koncentracijama od 5-80 g /L, dok druge vrste polimera nisu pokazale negativan utjecaj nakon 24 sata. Vidljivo je iz istraživanja da su najtoksičniji proizvodi bili fleksibilni tipovi plastike koji sadržavaju plastifikatore poput ftalata koji mogu migrirati iz polimernih masa u vodu i izazvati onečišćenje okoliša. Nadalje, mikroplastika je štetna jer ulazi kao hrana u razne žive organizme koje onda nemaju potrebu za

hranom i dolazi do njihovog ugibanja. Također, akumulira se u okolišu i prekriva ga te tako zaustavlja rast biljaka i organizama u nekom od ekosustava

2.3.2. Predobrada polimernog otpada

Recikliranje polimernog otpada započinje procesom predobrade otpada, a na kraju proces dobiva se sirovina, novi materijal za izradu proizvoda ili se dobiva energija ili goriva. Predobrada polimernog otpada skup je koraka koji se mora provesti kako bi se recikliranje moglo kvalitetno provesti. Počinje s prikupljanjem polimernog otpada koji se može prikupljati na mjestu svog nastanka poput industrijskog postrojenja ili na kućnom pragu u žutim spremnicima. Nakon što je polimerni otpad prikupljen slijedi razdvajanje po vrsti polimera. Na svakom ambalažnom proizvodu nalazi se oznaka s kojom se identificira tip polimera od kojega je ambalaža napravljena. Na slici 5 nalazi se prikaz identifikacijskih oznaka polimera prema ISO 14000.



Slika 5. Identifikacijske oznake polimera na ambalaži

Razdvajanje polimera provodi se kako bi se vrste polimera razdvojile jedne od drugih i kako bi se uklonile prisutne nečistoće koje se mogu naći u otpadu poput papira, metala, stakla i drugih. Usitnjavanje otpada je postupak koji može prethoditi razdvajanju polimera, budući da uniformne usitnjene čestice omogućavaju lakše razdvajanje. Razdvajanje se može provoditi ručno ili automatizirano, ovisno o količini otpada kojeg je potrebno razdvojiti. Automatizirano sortiranje provodi se uz pomoć računalne tehnologije i senzora koji na temelju optičkih ili drugih svojstava raspoznaju i sortiraju razne vrste polimera. Razdvajanje s također može provoditi na temelju različitih gustoća, gdje polimeri koji imaju veću gustoću od vode tonu na dno separatora, a oni koji imaju veću gustoću plivaju na površini separatora. Tako je moguće provesti pranje i

separaciju polimera u jednom koraku. Nakon razdvajanja polimera u svoje pojedinačne struje slijedi sušenje kako bi se uklonila suvišna zaostala vlaga nakon pranja i separacije. Razdvojeni polimeri spremni su za pakiranje i daljnju preradu u druge proizvode.

2.3.3 Mehaničko recikliranje

Mehaničko recikliranje najjednostavniji je oblik ponovnog korištenja polimernog otpada u svrhu stvaranja novih proizvoda. Kako bismo proveli mehaničko recikliranje, provodimo toplinsku preradu polimera ekstrudiranjem. Mehaničko recikliranje se može provoditi za plastomere, odnosno polimerne materijale koji spadaju u skupinu plastomera. Oni su polimerni materijali koji se mogu višestruko taliti za razliku od duromera i elastomera koji taljenjem degradiraju na molekularnoj razini.

Mehaničko recikliranje može se podijeliti na primarno recikliranje i sekundarno recikliranje. Primarno recikliranje podrazumijeva upotrebu samo čistog polimera, bez primjesa drugih polimera, a najčešće se koristi kod regeneriranog otpada i otpada s proizvodnih traka. Prilikom procesa recikliranja koriste se povišene temperature i tlak, koje povećaju razgradnju polimera što rezultira u snižavanju molekulskih masa polimera. Prilikom mehaničkog recikliranja uobičajeno je dodavanje novog osnovnog polimera recikliranom polimeru kako bi mu se poboljšala svojstva.

Sekundarnim recikliranjem reciklira se otpad nakon svog uporabnog vijeka. Svojstva polimera recikliranim sekundarnim načinom ovise o kvaliteti polimernog otpada, odnosno kakvim uvjetima je bio izložen polimerni materijal, koji se reciklira. Ako je došlo do velike degradacije polimera uslijed djelovanja fotooksidacije, termodegradacije i sl, materijal je niskih, loših svojstava i iz njega nije moguće dobiti kvalitetan proizvod. Jedan od problema sekundarnog recikliranja je i nekompatibilnost heterogenih polimernih materijala. Poznato je da postoji samo nekolicina polimernih materijala koji su međusobno mješljivi u ograničenim omjerima, a potreban je i dodatak trećeg polimera kako bi se povezala dva nekompatibilna polimera. [7]

2.3.4 Energetski oporavak

Energetski oporavak spaljivanjem i dobivanjem energije polimernog otpada spada u četvrti korak piramide o gospodarenju otpadom, koji nastupa prije odlaganja otpada. Dobivanje energije se odvija u spalionicama. Energetskom uporabom obrađuje se 39,5% ukupnog plastičnog otpada u EU, te kombinirajući to sa stopom recikliranja koja iznosi 29,7% dolazimo do brojke od 69,2 stope recikliranja u EU. [2]

Polimerni otpad zbog svoje visoke energetske vrijednosti koja se procjenjuje na 35 MJ/kg, omogućuje da se zamjeni 80% svjetske potrošnje ugljena. Spaljivanjem polimernog otpada smanjujemo stvaranje dušikovih oksida koji nastaju u termoelektranama na ugljen.

Energetskoj uporabi treba pristupiti oprezno jer uz mnoge prednosti ovog postupka postoje i neke mane. Spaljivanjem polimernog otpada na niskim temperaturama može dovesti do formiranja dioksina, furana i drugih organo-klornih spojeva, koji su izrazito toksični i kancerogeni. Spaljivanjem otpada koji sadrži PVC dolazi do oslobađanja HCl kojeg je potrebno ukloniti prije ispuštanja dimnih plinova u atmosferu. Energetska uporaba polimernog otpada mora se provoditi na temperaturama iznad 850 °C jer se pri tim temperaturama uništavaju dioksini, furani i drugi toksični spojevi. Prilikom spaljivanja važno je uvoditi dovoljne količine zraka kako bi se osiguralo potpuno izgaranje polimera do CO₂ i vode. Uvođenjem velikog suviška zraka i izgaranjem na visokim temperaturama može nastati visoka količina NO_x spojeva koja je jako štetna za okoliš. Izgaranjem polimernog otpada uz CO₂ i vodu nastaju i drugi spojevi i krute čestice koje je potrebno ukloniti do sigurnih koncentracija prije ispuštanja u okoliš. Pročišćavanje dimnih plinova može se provoditi na više načina, a najčešće se za uklanjanje krutih čestica koriste elektrostatski precipitatori i vrećasti filteri. Za uklanjanje kiselih plinova i lebdećih čestica koji nastaju izgaranjem polimera poput PVC koriste se skruberi koji ispiru dimne plinove u apsorbentu koji veže štetne plinove i čestice u otopini. Pepeo koji zaostaje nakon procesa spaljivanja i leteći pepeo predstavljaju značajnu opasnost budući da sadržavaju visoke koncentracije teških metala i potrebno ih je na pravilan način zbrinuti. Jedan od načina na koji se želi riješiti problem pepela je razvoj cementnih mješavina koji u svom sastavu sadrže udio pepela. [8]

Za uspješno ostvarenje proces gorenja plastičnog otpada značajne su tri faze: dekompozicija, zapaljenje produkta razgradnje polimera i širenje plamena. Razgradnja polimera je endoterman proces što znači da je potrebno dovesti više energije nego što se u procesu oslobađa. Količina energije koju je potrebno dovesti ovisi o vrsti polimera, a kreće se od 200 do 400 kJ/mol. Razgradnja se uvelike odvija lančanim mehanizmom slobodnih radikala, a može biti inicirana tragovima kisika ili drugih onečišćenja u polimeru. U tablici 2. nalaze se temperature pri koji dolazi do razgradnje pojedinih polimera.

Tablica 2. Temperature razgradnje polimernih materijala

| Polimer | Td(°C) | Polimer | Td(°C) |
|------------------|---------------|------------------|---------------|
| Polietilen | 340 - 440 | Poliamid 6 | 300 - 350 |
| Polipropilen | 320 - 400 | Poliamid 66 | 320 - 400 |
| Polistiren | 300 - 400 | Celuloza | 280 - 380 |
| Polivinil klorid | 200 - 300 | Poliakrilonitril | 250 - 300 |

Slobodni radikali koji su odgovorni za razgradnju polimera, odgovorni su i za proces širenja plamena u procesu gorenja. Nastajanje slobodnih radikala prokazano je na primjeru poliolefina označenim slovom R u tablici 3.

Tablica 3. Nastajanje slobodnih radikala u plamenu

| | | | |
|------------------|-------------------|----------------------|----------------------|
| Početak | Poliiolefin | $\Delta \rightarrow$ | $R\cdot + H\cdot$ |
| Rast / povećanje | $R\cdot + O\cdot$ | \rightarrow | $ROO\cdot$ |
| | $ROO\cdot + RH$ | \rightarrow | $ROOH + R\cdot$ |
| | $ROOH$ | \rightarrow | $RO\cdot + \cdot OH$ |

Gorenje polimernog materijala ovisi o mnogim varijablama poput količine kisika, temperature i svojstvima samih polimera. Vanjski izvor topline uzrokovao je početno razlaganje polimera i nastajanje gorivih produkata razgradnje. Reakcijom gorivih produkata razgradnje polimera s kisikom su egzotermne prirode, a ta dobivena energija se može koristiti u procesu sagorijevanja za endotermnu reakciju razgradnje polimera. U procesu gorenja zapaljivi produkti se miješaju se s kisikom i dosežu granicu zapaljenja. Širenje plamena se događa kada egzotermna reakcija izgaranja produkata razgradnje pojačava i ubrzava razgradnju polimera.

Grananje plamena ima visoku energiju i važno je zbog stvaranja visoke koncentracije $\cdot H$ i $\cdot OH$ radikala, koji se prenose na prednji dio plamena i utječu ja brzinu širenja plamena. Uz reakcije nastajanje slobodnih radikala, koje su odvijaju velikom brzinom, odvijaju se i spore reakcije, koje ovisi o koncentraciji prisutnog kisika, a uzrokuju dim, čađu i druge ugljiku slične ostatke. Količina oslobođene energije gorenjem polimera ovisi o kemijskom sastavu polimera i njegovoj molekularnoj strukturi. Na brzinu širenja plamena utječe i toplina izgaranja polimera koja ovisi o njegovoj kemijskog strukturi, a oslobođena toplina izgaranja potiče daljnje razlaganje polimera i samim time brzinu širenja plamena. [7]

Najpoznatiji načini energetskog oporavka su spaljivanje u vrtložnom sloju, spaljivanje u rotacijskim pećima i spaljivanje na roštilju.

2.3.5 Kemijsko recikliranje

Kemijsko recikliranje je vrsta recikliranja u kojoj se događa materijalni oporavak iz polimernih materijala u obliku sirovina poput monomera, goriva, plina koji se mogu iskoristiti za ponovnu proizvodnju polimera ili drugih tvari (kemikalija, goriva). U kemijsko recikliranje ubrajaju se svi procesi u kojima dolazi do promjene molekulske strukture polimera, promjene oblika ili funkcije primarnog proizvoda. Prednosti kemijskog recikliranja je što se može provoditi na plastomerima, duromerima i elastomerima, dok se mehaničko recikliranje može provesti samo na plastomerima. Polimerni materijali se razgrađuju u niskomolekularne produkte, tj. nove kemijske tvari i kemikalije, koji je potrebno pročistiti u rafinerijama za dobivanje novih čistih spojeva. Kako bi kemijsko recikliranje bilo isplativo i ekonomično, na raspolaganju je potrebno imati velike količine plastike uz dobar sustav prikupljanja i sortiranja otpada. Priprema otpada za kemijsko recikliranje sastoji se od procesa predobrade, kojim se dobiva homogena čista sirovina (mljevenac) koji omogućuje sigurno skladištenje sirovine i sigurnost da primjese neće ometati procese u razgradnji. Razgradnja polimera postiže se djelovanjem toplinske, mehaničke ili pod atmosferom reaktivnih plinova poput zraka, vodene pare i metalnih oksida koji se često koriste kao katalizatori. Poželjno je također provoditi toplinsku degradaciju ekstrudiranjem koja ubrzava proces razgradnje i nastaje talina niske viskoznosti smanjujući trošak kemijskog recikliranja. [7]

2.3.5.1 Katalitički procesi razgradnje

Katalitički procesi razgradnje mogu se podijeliti u postupke kemolize i termolize. Postupci kemolize su procesi poput hidrolize, glikolize i metanolize. Za kemolizom se mogu obraditi polimeri materijali poput PET-a, PUR i PA. Najčešće se kemolizom reciklira PET zbog velikih količina dostupne otpadne PET ambalaže, dok u manjoj mjeri PUR i PA.

Postupkom metanolize PET se pretvara u dimetil tereftalat i etilen glikol uz metanol koji se koristi kao otapalo uz visoke temperature od 180-280 °C te visoki tlak od 20-40 atm. Potrebno je i destilacijsko razdvajanje dimetil tereftalata. Nedostatci postupka su visoki troškovi rada i skupa ulaganja u izradu postrojenja.

Proces u kojem se koristi vodena otopina kiseline ili lužine za razgradnju PET-a naziva se hidroliza. Produkti hidrolize su tereftalna kiselina i etilen glikol, no kako bi se reakcija provela u što kraćem roku potrebne su visoki tlakovi i temperature. Dobiveni monomeri su niže čistoće i potrebno je njihovo dodatno pročišćavanje kako bi se dalje mogli koristiti u drugim novim procesima sinteze. [9]

Glikoliza je najčešći postupak kemolize PET-a, gdje se uz prisustvo etilen glikola na povišenim temperaturama od 180-220 °C odvija razgradnja PET-a u bis (2-hidroksietil) tereftalata (BHET). Reakcija se provodi u inertnoj atmosferi dušika kako bi se izbjegla oksidacija poliesterskih polioličnih produkata. Prednost glikolize u odnosu na druge procese je da se reakcija ne vodi pod visokim tlakom što pojeftinjuje samu cijenu procesa. Glikoliza se komercijalno koristi od strane kompanija koje proizvode PET koje ih uklapaju u svoje postojeće pogone za proizvodnju PET-a. Jedna od takvih kompanija je i Shell koji dobiveni BHET koristi u 25% udjelu kao polaznu sirovinu za dobivanje PET-a. Potrebno je naglasiti kako je provođenje kontrola kako bi se osigurala kvaliteta dobivenog BHET-a kako bi se nesmetano mogao koristiti u dobivanju novog polimera.

Dodatkom raznih katalizatora ubrzava se reakcija depolimerizacije, a kao najbolji katalizator se pokazao cinkov acetat. Poliesterski polioli koji se dobivaju kao nusproizvod prilikom glikolize koriste se za proizvodnju PUR pjena, ljepila i raznih premaza.

2.3.5.2 Termokatalitički procesi razgradnje

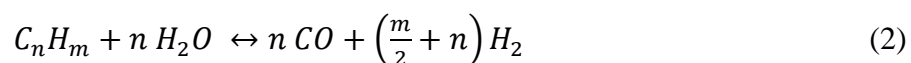
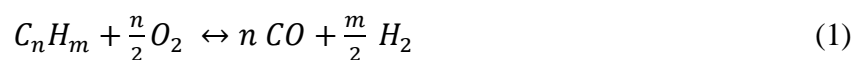
Termokatalitički procesi razgradnje polimera su procesi koji korištenjem visokih temperatura uz korištenje katalizatora omogućuju prevođenje otpadnih polimernih materijala u visokovrijedne sirovine poput sinteznog plina, benzina, dizela i mazivih ulja. Proces termokatalitičke razgradnje koji se često koriste su hidriranje, rasplinjavanje i piroliza.

Hidriranje je proces adiranja vodika na nezasićene organske spojeve, odnosno na mjesta gdje postoje dvostruke ili trostruke veze između atoma ugljika u molekuli ugljikovodika. Provodi se tako da se otpadni polimer degradira na ugljikovodike nižih molekulskih masa, a potom postupkom hidriranja ugljikovodici prelaze u kapljevita ili plinovita goriva koja se mogu koristiti

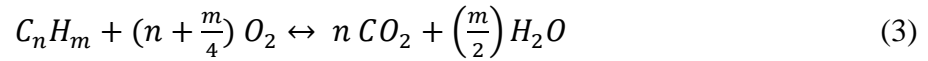
u industriji. Uvjeti koji se koriste prilikom hidriranja su visoka temperatura 400-500 °C i tlak od 40-80 bar-a. Razlaganje otpadnih polimera se temelji da se pri visokim temperaturama cijepaju molekule polimera te nastaju slobodni radikali koji reagiraju s vodikom. Nastavljanjem tog ciklusa cijepanja lanca dolazi do nastajanja zasićenih ugljikovodika. Udio zasićenih molekula u krajnjem proizvodu je jedan od značajki kojom se opisuje kvaliteta hidriranja odnosno koliki je postotak dvostrukih i trostrukih veza preveden u jednostruke. Tijekom hidriranjem, također moraju se ukloniti i heteroatome (O, N, S), koji se nalaze unutar polimernih molekula, tako da prilikom korištenja takvih ugljikovodika nema onečišćenja okoliša stvaranjem SO₂ i drugih sličnih opasnih spojeva. Uklanjanjem hetero atoma također sprječavamo neželjene reakcije na katalizatoru, odnosno uklanjamo katalitičke otrove koji blokiraju aktivnost katalizatora.

Katalizatori korišteni prilikom katalitičkog hidrogeniranja, najčešće se kao supstrat koristi zeolit s dodanim metalima prijelaznim metalima poput Ni, Mo, W, Co u sulfidnom obliku. Takvi katalizatori imaju dvostruku funkciju, kreiranje na kiselom zeolitnom supstratu te hidrogeniranje djelovanjem soli prijelaznih metala. [10]

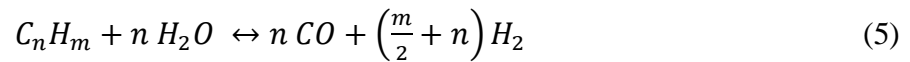
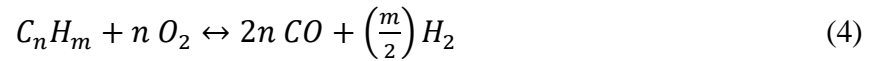
Polimerni otpad možemo kemijski reciklirati procesima rasplinjavanja, koji se provode pri visokim temperaturama s nedovoljnom koncentracijom kisika za potpuno izgaranje, odnosno dolazi do nepotpunog sagorijevanja čiji su dominantni produkti ugljikov monoksid i vodik. Ugljikov monoksid i vodik najpoželjniji su produkti rasplinjavanja jer omogućuju izravno korištenje takvog plina u postrojenjima za proizvodnju dizelskih, benzinskih goriva Fischer–Tropsch-ovim procesom ili sintezu prirodnog plina(CH₄) [11]. Reakcije se odvijaju u prisutnosti kisika i vodene pare na temperaturama od 1600°C i pri tlaku od 150 bara, gdje se ugljikovodici razlažu na ugljikov monoksid i vodik, prema jednadžbi (1):



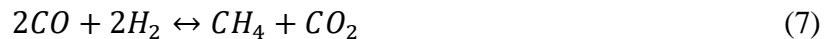
Dio ugljikovodika reagira u potpunosti s kisikom te dolazi do potpune oksidacije i nastanka CO₂ i H₂O po reakciji:



Preostali ugljikovodici koji nisu reagirali oksidirali reagiraju endotermno s vodenom parom i CO₂ prema sljedećim jednadžbama:



Nusprodukti koji nastaju uz ugljikov monoksid (CO) i vodik (H₂) su metan i čađa, a nastaju prema reakcijama:



Kako bi se održala ravnoteža između endotermnih i egzotermnih reakcija, rasplinjavanje se provodi pri temperaturama od 1300 - 1600 °C.

Kao sredstva rasplinjavanja koriste se zrak, kisik, vodena para i CO₂, samostalno ili u kombinaciji. Važno je također napomenuti kako omjer kisika i ugljika mora biti veći od jedan kako bi se smanjio nastanak pepela.

Piroliza je postupak toplinske razgradnje materijala na visokim temperaturama i bez prisustva kisika. Piroliza se može također provoditi uz prisustvo katalizatora (katalitička piroliza) ili bez prisustva katalizatora (termička piroliza). Termičkom obradom dugih polimernih

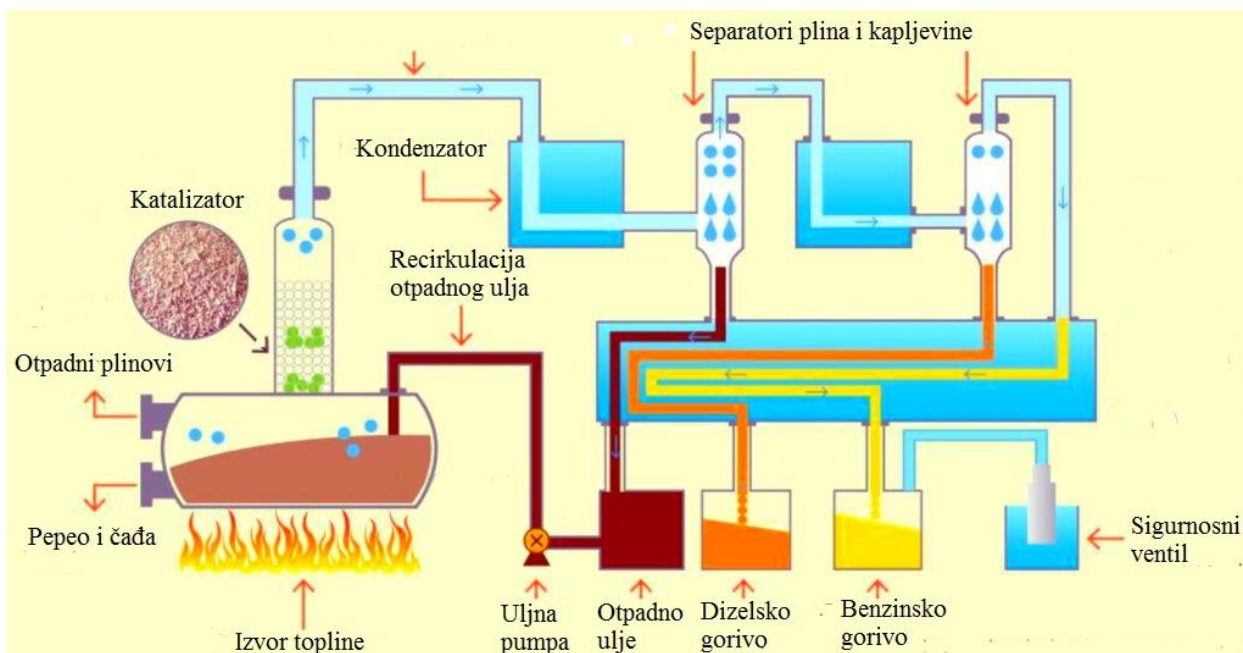
lanaca nastaju polimeri nižih molekulskih masa. Tijekom procesa pirolize nastaju tri glavna produkta, a to su pirolitičko ulje odnosno tekuća frakcija, plin i kruti ostatak. Piroliza je posebno zanimljiva metoda obrade otpada kojeg je teško reciklirati drugim metodama poput višeslojnog polimernog otpada.

Pirolitičke reakcije podijeljene su prema temperaturama koje se koriste u reaktoru:

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

Brzina raspada odnosno brzina razgradnje polimera raste s porastom temperature. U industrijskim postrojenjima koriste se temperature od 430 °C i više. Drugi parametri o kojima je važno voditi računa prilikom pirolize su: tlak, vrijeme zadržavanja, vrsta katalizatora, vrsta fluidizirajućeg plina i njegov protok.

Reaktori za pirolizu mogu biti kotlovi za taljenje, autoklavi, cijevni reaktori, i reaktori s vrtložnim slojem. Katalizatori koji se koriste prilikom pirolize ubrzavaju kemijske reakcije i povećavaju selektivnost procesa kojeg provodimo. Oni mogu biti heterogeni i homogeni, a u industrijskoj uporabi češće se koriste heterogeni zbog lakše separacije produkata od katalizatora koji se ponovno može koristiti u procesu. Najčešće korišteni katalizatori za pirolizu plastike su zeolitni i modificirani zeolitni katalizatori. Kod fluidiziranog reaktora koristi se fluidizirajući inertni plin nosioc koji služi kao nosač u reaktoru, a najčešće korišteni plinovi su dušik, helij, argon, etilen, vodik. [12] Na slici 6. možemo vidjeti shematski prikaz postrojenja za pirolizu plastike



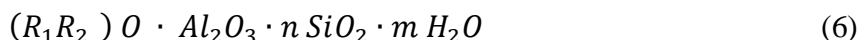
Slika 6. Shematski prikaz procesa pirolize plastike [13]

Usitnjena plastika se dovodi u reaktor u kojoj se zagrijava, pri čemu dolazi do taljenja i isparavanja para koje ulaze u komoru s katalizatorom, nakon čega se plinovi frakcijski destiliraju kako bi se separirale dobivene frakcije koje mogu služiti za proizvodnju benzina, dizela i loživog ulja. Važno je naglasiti kako je za vođenje pirolitičkog procesa osigurati ravnomjerno zagrijavanje, uklanjanje kisika iz reaktora i separacija pepela i koksa koji mogu djelovati kao toplinski izolatori unutar reaktora smanjujući prijenos toplote.

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 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-u 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

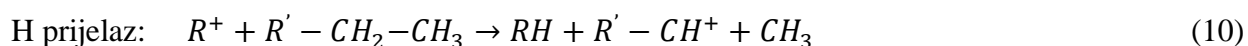
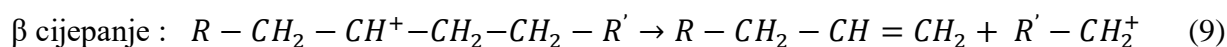
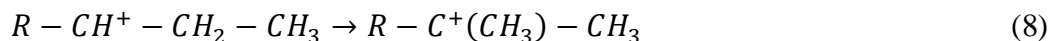
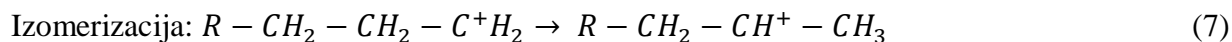
selektivnosti na oblik tj. produkt, reaktant i prijelazno stanje koji se mogu upotrijebiti da se katalitičku reakciju usmjeri prema željenom proizvodu izbjegavajući neželjene nusprodukte.

Katalitičko kreiranje koristi se s ciljem razgradnje sirovina većih molekulskih masa u produkte nižih molekulskih masa. Katalizatori koji su se nekoć koristili su bili katalizatori amorfno tipa, dok se u današnje vrijeme koriste katalizatori zeolitnog tipa koji se mogu općenito opisati:

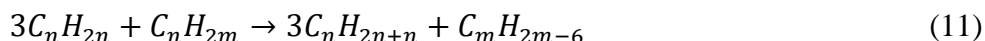


gdje su R_1 kationi zemnoalkalijskih metala, R_2 kationi alkalijskih metala. Fizikalno kemijska svojstva katalizatora ovise o omjeru između silicija i aluminija. Povećanjem udjela silicija smanjuje se katalitička aktivnost katalizatora, ali s druge strane povećava se njegova stabilnost. Tako se favoriziraju reakcije kreiranja u odnosu na reakcije prijelaza vodika, te dobivanje više plinovitog produkta, a manje benzina i koksa.

Reakcije pri katalitičkom kreiranju alkana su:

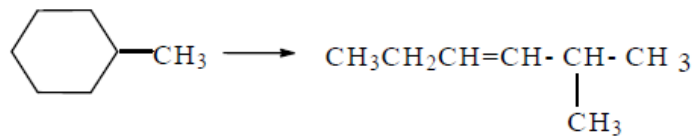


Alkeni su najreaktivnija skupina u procesu katalitičkog kreiranja pri kojemu dolazi do konverzija u olefine manjih molekulskih masa. Događaju se također reakcije izomerizacije pri kojima nastaje smjesa izomera, dok tercijarni olefini stupaju u reakcije prijelaza vodika po reakciji:

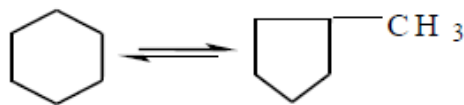


Katalitičkim kreiranjem naftena (cikloalkana) događaju se reakcije:

- Deciklizacije



- Izomerizacije prstena

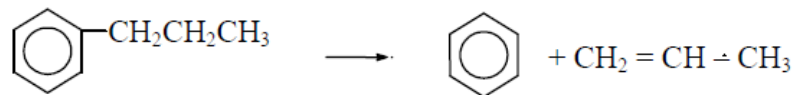


- Dehidrogenacije i dealkilacije

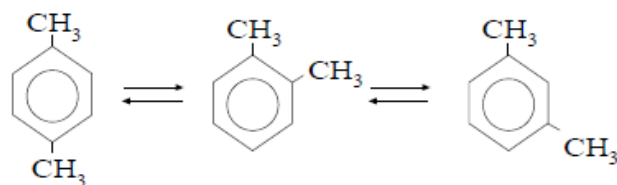


Katalitičkim krekiranjem aromata odnosno aromatskih ugljikovodika dolazi do reakcija:

- Dealkilacije



- Premještanja metilnih CH₃ skupina kod polimetnilnih homogloga benzena



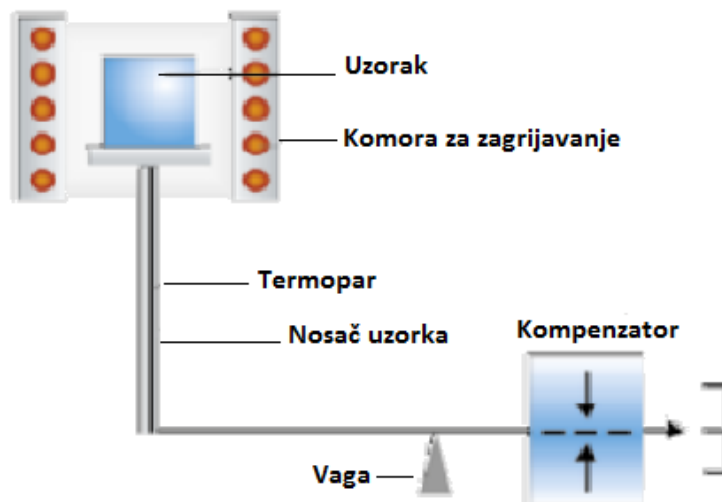
- Kondenzacije odnosno nastajanja koksa [14]

2.4 TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

Karakterizacija polimernih materijala provodi se da se utvrdi: kemijski sastav i struktura, veličina i raspodjela molekulskih masa polimera, poredak struktura segmenata molekula i molekula u međusobnom odnosu; amorfnost i kristalnost polimera, a sve kako bi se utvrdila svojstva materijala u različitim uvjetima primjene. Metode koje se najčešće koriste prilikom karakterizacije polimernih materijala su: termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom (FTIR), pretražna elektronska mikroskopija (SEM).

2.4.1 Termogravimetrijska analiza

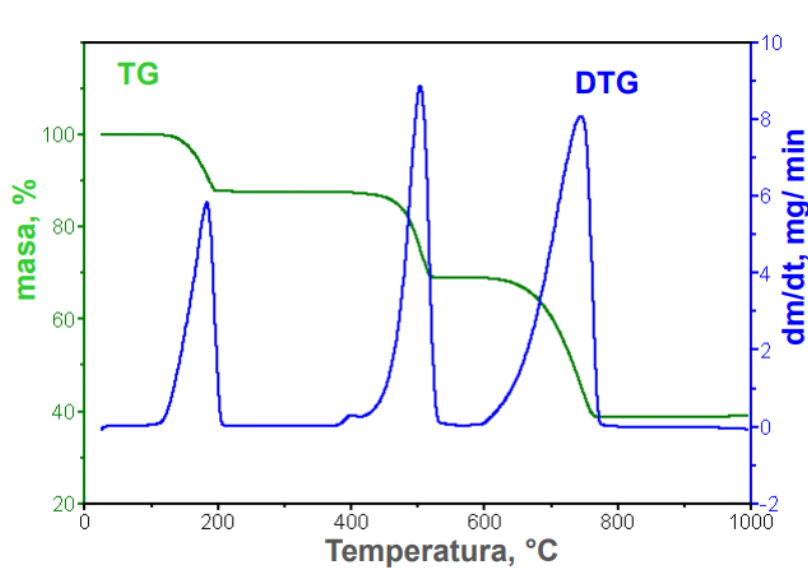
Termogravimetrijska analiza (TGA) je tehnika kojom se prati promjena mase uzroka u ovisnosti o vremenu ili temperaturi. TG analiza provodi se na instrumentu pod nazivom termogravimetar, koji se sastoji od vage, posudice s uzorkom koja se stavlja u peć s termometrom za precizno mjerenje temperature, a shematski prikaz jednog takvog uređaja prikazan je na slici 7. Sustav je kompjutoriziran i svi podatci se bilježe na računalu kao krivulje.



Slika 7. Shematski prikaz TGA instrumenta

Temperaturno područje u kojem se provode TGA su od 20 °C pa sve do 1000 °C. Zagrijavanjem uzorka dolazi do njegove degradacije pri čemu nastaju plinoviti produkti, a u posudici zaostaju kruti produkti.

Tijekom analize kroz komoru s uzorkom protječe inertni plin poput dušika ili reaktivni plin poput zraka. TGA instrument se također može povezati s FTIR-om za analizu nastalih plinova kako bi se dobio uvid u degradacijske produkte na određenim temperaturama, tj. proveda identifikacija nastalih produkata razgradnje. Smanjenje mase nastaje zbog isparavanja plinovitih produkata degradacije, što se bilježi na računaru u obliku termogravimetrijske krivulje (TG krivulja). TG krivulja pokazuje gubitke mase, koji se mogu odvijati u nekoliko koraka te se iz krivulja za svaki korak razgradnje može odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom. Početna temperatura razgradnje je vrijednost temperature na kojoj je uzorak izgubio 10% svoje početne mase, a označava se T_{90} . Ugljenizirani ostatak ili m_r je količina zaostale mase nakon zagrijavanja uzorka a očitava se kao visina na kraju TG krivulje. Diferencijalnom TG krivuljom (DTG) dobivamo maksimum za svaki korak razgradnje, koji odgovaraju temperaturama maksimalne brzine razgradnje (T_{max}) slika 5. , a maksimalna brzina razgradnje r se očitava kao visina DTG krivulje. Iz TGA određuju se toplinska svojstva ispitivanog materijala, odnosno dobivamo uvid u toplinsku stabilnost materijala, koja je posljedica njegovog kemijskog sastava i strukture.



Slika 8. Termogravimetrijske krivulje; TG i DTG krivulje

2.4.2 Kinetički model toplinske razgradnje

Kinetička analiza provodi se kako si se odredile ovisnosti kemijskih reakcija o procesnim varijablama unutar procesa. Procesne varijable koje se mijenjaju su tlak, temperatura i koncentracija. Odredimo li uspješno tu ovisnost možemo predvidjeti brzinu kemijske reakcije za sve druge uvjete, a ne samo za one u kojima smo ih mi određivali eksperimentalno. Kinetički model je jednačba koja nam opisuje ovisnosti brzina kemijske reakcije u ovisnosti o reakcijskim parametrima. Modeli se mogu biti mehanistički koji se temelje na poznatom mehanizmu reakcije ili empirijski koji se temelji na usuglašavanju eksperimentalnih podataka s matematičkim izrazima bez pretpostavke o mehanizmu reakcije. Modeli se moraju eksperimentalno potvrditi testiranjem, a odabire se onaj koji najbolje zadovoljava kriterij točnosti.

Razgradnja plastike uključuje sve promjene u kemijskoj strukturi i fizikalnim svojstvima plastike nastalima uslijed djelovanja toplinske energije. Proces razgradnje ubraja se u reakcije u čvrstom stanju, a sam mehanizam je izrazito kompleksne prirode zbog niza slijednih i paralelnih reakcija koje se odvijaju. Proučavamo li kinetiku razgradnje termogravimetrijskom analizom (TGA) pri različitim brzinama zagrijavanja dobivamo potrebne eksperimentalne podatke. Kinetička analiza eksperimentalnih podataka provodi se primjenom jednačbi za reakcije u jednom stupnju:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (12)$$

gdje su:

r - brzina reakcije, min^{-1}

α - konverzija

t - vrijeme, min

$k(T)$ - konstanta brzine reakcije

T - temperatura

$f(\alpha)$ - kinetički model

Za konstantnu brzinu kemijske reakcije pretpostavlja se da slijedi Arrheniusovu ovisnost:

$$k T = A \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (13)$$

gdje su:

A - predeksponencijalni faktor, min^{-1}

Ea - energija aktivacije, Jmol^{-1}

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

Uvrstimo li jednađbe (12) u (11) dobijemo opću kinetičku jednađbu koja glasi:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (14)$$

Jednađbom (13) opisujemo ukupan proces i njenom primjenom možemo izračunati vrijednost energije aktivacije (Ea) predeksponencijalnog faktora (A) i funkcijsku ovisnost o konverziji. Određivanje kinetičkih parametara može se provoditi pri konstantnoj temperaturi ili u dinamičkim uvjetima uz konstantnu brzinu zagrijavanja. Mjerenja se provode više puta uz različite brzine zagrijavanja. U svrhu točnog određivanja jednog od parametara poput energije aktivacije primjenjuju se izokonverzijske metode koje ne zahtijevaju poznavanje kinetičkog modela, ali zahtijevaju snimanje više TG krivulja pri različitim brzinama zagrijavanja. Jedna od najpoznatijih metoda je Kissinger-Akahira-Sunoseova ili KAS model koji se može izraziti kao:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{E \cdot g(\alpha)} - \frac{Ea}{RT} \quad (15)$$

Grafičkim prikazom ovisnosti $\ln(\beta/T^2)$ o $(1/T)$ dobiven na osnovu eksperimentalnih podataka α -T trebao bi biti niz pravaca iz čijih nagiba je moguće izračunati energiju aktivacije za svaki konverzijski stupanj. [15]

3. METODIKA

3.1 MATERIJALI I KEMIKALIJE

Za istraživanje kinetike termokatalitičke razgradnje korišteni su otpadni polimerni materijali; čiste višeslojne polimerne folije tvrtke ROTOPLAST iz Sv. Nedelje i to su bile 4 vrste folija, a točan sastav i debljina slojeva dani su u tablici 3.

Tablica 3.1. Kemijski sastav, udio svakog polimera, debljina sloja u višeslojnoj foliji

| Broj | Sastav | Debljina (μm) | Opis | PET/ PE/PP (%) |
|------|-----------------------|---------------|--------------------------------|----------------|
| 1. | PET/PE kaširani | 12/75 | Prozirna folija | 13,8 /86,2 /0 |
| 2. | APET/PE | 450/50 | Prozirna tvrda folija | 90 /10/ 0 |
| 3. | PET/PELD metalizirani | 12/45 | Ledo tijesto sa šunkom i sirom | 21,1 /78,9 /0 |
| 4. | PET/boPP | 12/20 | Frutabela energetska pločica | 37,5 /0/ 62,5 |

Katalizator: Nikal (II) klorid heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$), 99% , Sigma-Aldrich chemistry

3.2 PRIPRAVA UZORAKA

Uzorci čistih višeslojnih folija rezani su škarama u trakice do ukupne mase od 5 mg folije, koja je potom daljnje usitnjena škarama na veličinu čestica od 1x1 mm.

3.2.1 Priprava katalizatora

Za ispitivanje termokatalitičke razgradnje višeslojnih polimernih folija korišten je niklov (II) klorid heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) kao katalizator, a prije upotrebe katalizator je sušen u mufolnoj peći na 400°C u trajanju od 12h kako bi se uklonila vezana voda. Nakon sušenja katalizator je usitnjen u tarioniku.

3.3 METODE KARAKTERIZACIJE

3.3.1 Termogravimetrijska analiza

Toplinska razgradnja višeslojnih polimernih folija provedena je termogravimetrijskom analizom (TGA) na uređaju TA Instruments Q500. Masa ispitivanih uzoraka bila je 5 mg, a u uzorcima za koje je proveden katalitički proces razgradnje udio katalizatora bio je 50 %. Sva mjerenja su provedena u inertnoj atmosferi dušika uz protok plina od 60 ml/min, u temperaturnom području od 25°C do 600°C pri brzinama zagrijavanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min. Mjerenjima su određene TG i DTG krivulje kao i temperature početne razgradnje, maksimalna brzina razgradnje, temperatura maksimalne razgradnje te masa zaostalog ugljeniziranog ostatka.

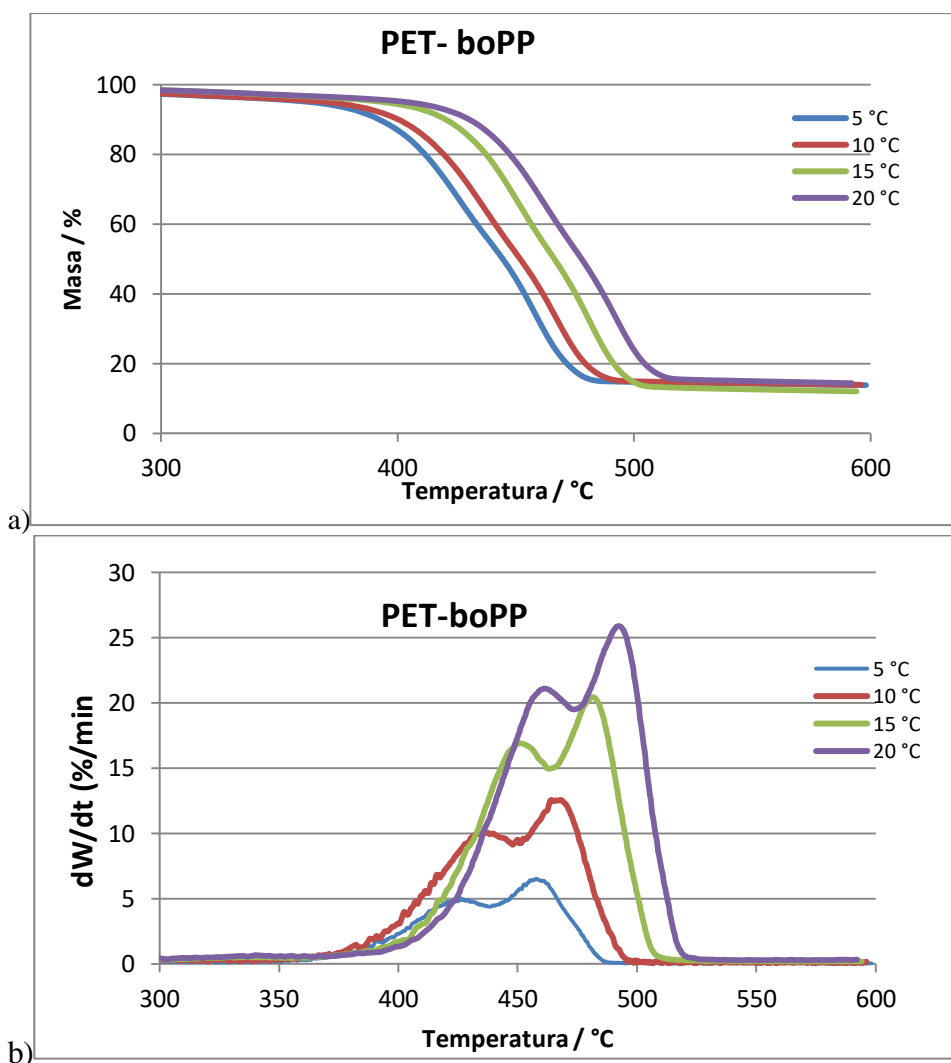
3.3.2 Kinetika toplinske razgradnje

Kinetika toplinske razgradnje određena je TG analizom mjerenjem pri 4 različite brzine zagrijavanja od 5, 10, 15 i 20 °C u temperaturnom području od 25 °C do 600 °C. Iz dobivenih eksperimentalnih podataka određena je konverzija toplinske razgradnje (α) pri različitim brzinama zagrijavanja kako bi pomoću izokonverzijskih pravaca odredili KAS modelom energiju aktivacije (E_a).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 ANALIZA REZULTATA TOPLINSKE STABILNOSTI

Toplinska razgradnja polimernih laminata praćena je termogravimetrijskom analizom pri čemu se mjeri gubitak mase s porastom temperature uslijed razgradnje materijala. Mjerenje je provedeno u rasponu temperatura od 25°C do 600°C pri brzini zagrijavanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min u inertoj atmosferi dušika, gdje dolazi do pirolitičke razgradnje. Rezultati PET-boPP uzorka prikazani su kao TG i DTG krivulje na slici 4.1.



Slika 4.1. a) TG i b) DTG krivulje PET-boPP uzorka pri brzini zagrijavanja 5,10,15 i 20 °C/min

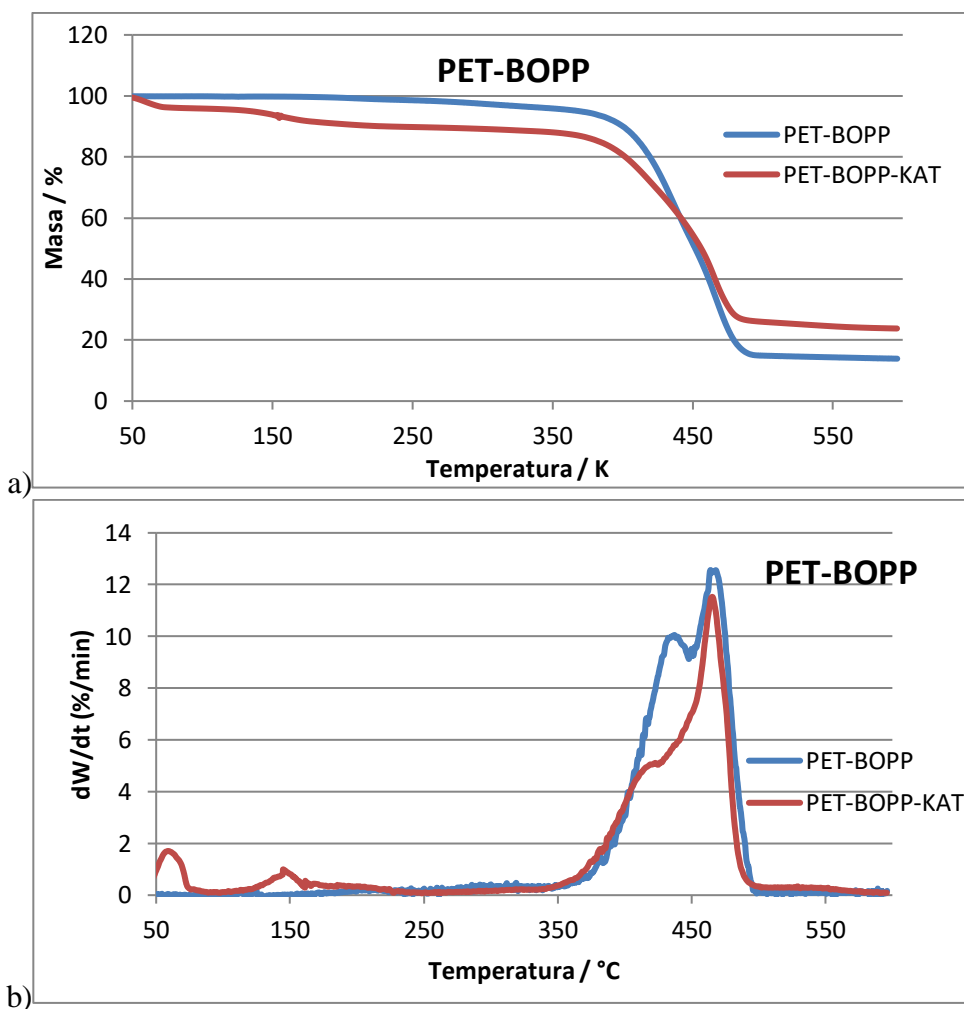
Iz TG krivulja, koje pokazuju gubitak mase s brzinom zagrijavanja uzorka uslijed njegove razgradnje može se primijetiti da PET-boPP uzorka se razgrađuje u jednom koraku i to u temperaturnom području od približno 320°C do 520 °C. Nadalje, može se primijeti da s porastom brzine zagrijavanja dolazi do razgradnje uzorka na višim temperaturama. To se objašnjava time da 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 manji dio uzorka razgrađivati, dok je pri nižim brzinama zagrijavanja prijenos topline kroz presjek uzorka jednoliki te se uzorak razgrađuje u potpunosti, tj. zaostaje vrlo mali udio ugljeniziranog ostatka. Iz istog razloga, pri većim brzinama zagrijavanja dolazi do viših vrijednosti maksimalnih brzina razgradnje uzorka. Navedeni procesi, također uzrokuju promjene u mehanizmu razgradnje uzroka, što ima za posljedicu različite produkte toplinske razgradnje.[16] Iz DTG krivulja za isti uzorak (slika 4.1) može se primijetiti se PET-boPP uzorak razgrađuje u dva stupnja budući da su na slici 4.1.b) vidljiva dva maksimuma. Kako je uzorka dvoslojna folija i sastoji se od dvije vrste polimera PET i PP to je zapravo i za očekivati da svaki polimer pokazuje zasebnu temperaturu razgradnje, prvi maksimum odgovara razgradnji PET-a, a drugi razgradnji PP-a. Također, može se primijetiti da su brzine razgaranje ($r / \% \text{ min}^{-1}$) pri višim brzinama zagrijavanja više i kreću se od $5,7 \% \text{ min}^{-1}$ do $25 \% \text{ min}^{-1}$ za brzine $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ i 20°C/min .

Na slici 4.2. dane su TG i DTG krivulje PET-boPP uzorka, kao usporedba procesa razgradnje uzorka bez i uz prisustvo NiCl_2 katalizatora, pri brzini zagrijavanja 10 C/min . Također, su određene vrijednosti temperatura početne razgradnje (T_{90}), temperatura maksimalne razgradnje (T_{max}), ugljenizirani ostatak (m_r) i najveća brzina toplinske razgradnje, a rezultati su dani u tablici 4.1. Iz TG, DTG krivulja, kao i iz vrijednosti danih u tablici 4.1 može se zaključiti da je proces razgradnje s katalizatorom odvija se kod nižih temperatura budući da su temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje pomaknute k nižim vrijednostima, T_{max} s $434 \text{ }^\circ\text{C}$ pomaknuta na $412 \text{ }^\circ\text{C}$, kao i temperature početne razgradnje (T_{90}), a brzina razgradnje smanjena je s 12 na $11 \% \text{ min}^{-1}$. Da je proces razgradnje značajno ubrzan vidljivo je i iz vrijednosti ugljeniziranog ostatka, koji iznosi $13,8 \text{ mas.}\%$, odnosno $23,7 \text{ mas.}\%$ za uzorak s katalizatorom. Prema literaturi [17] dobiveni rezultati upućuju na zaključak da se tijekom termičke razgradnje istog uzorka, ali pri različitim uvjetima (s i bez katalizatora) odvijaju različiti mehanizmi razgradnje, na različitim temperaturama, a koji imaju za posljedicu različite produkte razgradnje. Naime, kod pirolitičke

razgradnje ovisno o mehanizmu razgradnje razlikuje se udio krutog/ tekućeg / plinovitih produkata.

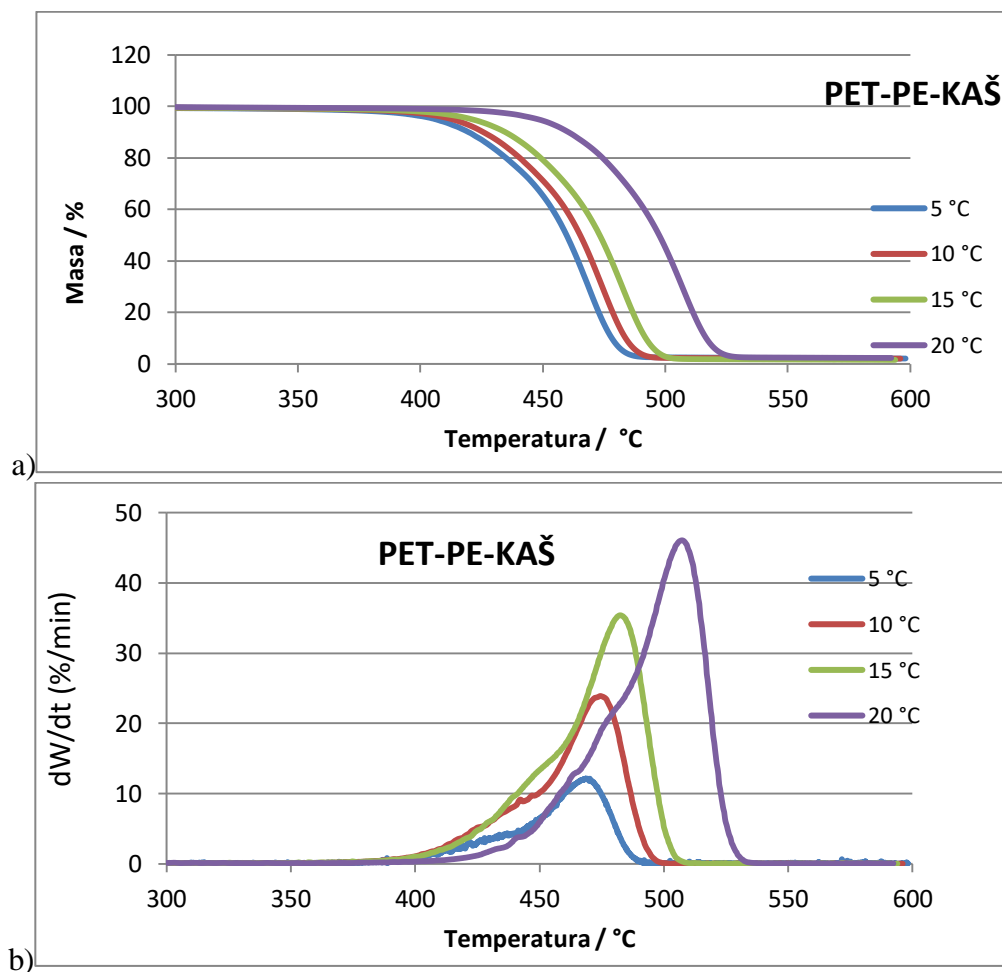
Tablica 4.1. Temperature početne razgradnje (T_{90}), temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{max}), ugljenizirani ostatak (m_r) i maksimalna brzina reakcije (r) za PET-boPP uzorak bez i s katalizatorom pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min.

| UZORAK | T_{90} / °C | T_{max1} /°C | T_{max2} / °C | m_r / mas % | r / %min ⁻¹ |
|--------------|---------------|----------------|-----------------|---------------|--------------------------|
| PET-boPP | 387,5 | 434,0 | 463,15 | 13,8 | 12 |
| PET-BOPP-KAT | 165,9 | 412,0 | 463,0 | 23,7 | 11 |



Slike 4.2. a) TG i b) DTG krivulje PET-BOPP uzorka bez i sa NiCl₂ katalizatorom pri brzini zagrijavanja uzorka od 10 °C/min

Na slici 4.2 dani su rezultati za drugi uzorak, PET-PP-kaš uzorka koji sadrži različit udio PET-a (približno 14 mas.%), u odnosu na PET-boPP uzorka (približno 38 mas.%), tj. poliester polimera, koji u svom sastavu sadrži kisik, koji je nepoželjan u procesu pirolitičke razgradnje.



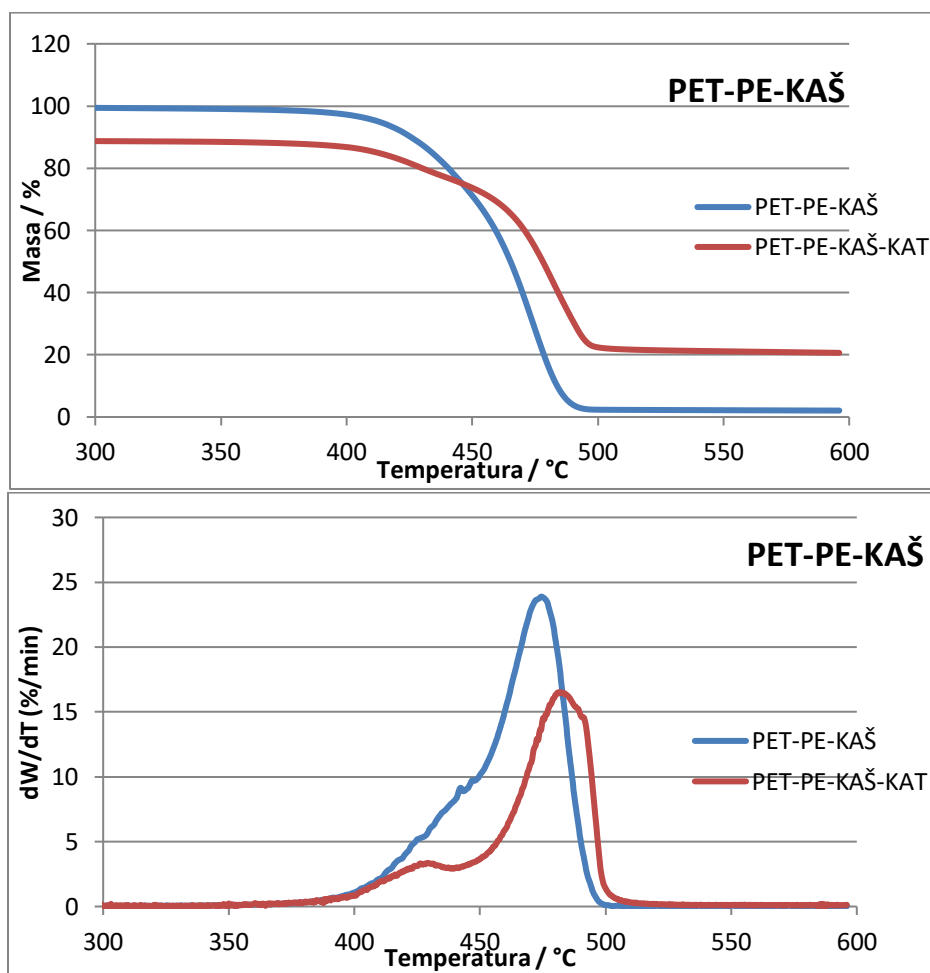
Slika 4.3. a)TG i b)DTG krivulje PET-PE-kaš uzorak pri brzinama zagrijavanja 5,10,15 i 20°C/min

Iz TG krivulja može se vidjeti da se i ovaj uzorka razgrađuje u jednom stupnju, a s porastom brzine zagrijavanja raste i maksimalna brzina razgradnje. S druge strane, iz DTG krivulja vidi se da postoji jedan maksimum koji u području od 400 do 450 C ima izraženo rame, drugim riječima T_{max_1} za PET polimer ne postoji budući da je prisutan u niskoj koncentraciji u uzorku. Nadalje, brzine razgradnje uzorka (r) značajno su povećane u odnosu na PET-boPP uzorak, a kreću se od 12 %/min pa do 44 %/min.

Na slici 4.4. i u tablici 4.2. dani su rezultati PET-PE-kaš uzorka, kao usporedba mehanizma razgradnje uzorka bez i s katalizatorom (NiCl_2).

Tablica 4.2. Temperature početne razgradnje (T_{90}), temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{max}), ugljenizirani ostatak (m_r) i maksimalna brzina reakcije (r) za PET-PE-kaš uzorak bez i s katalizatorom

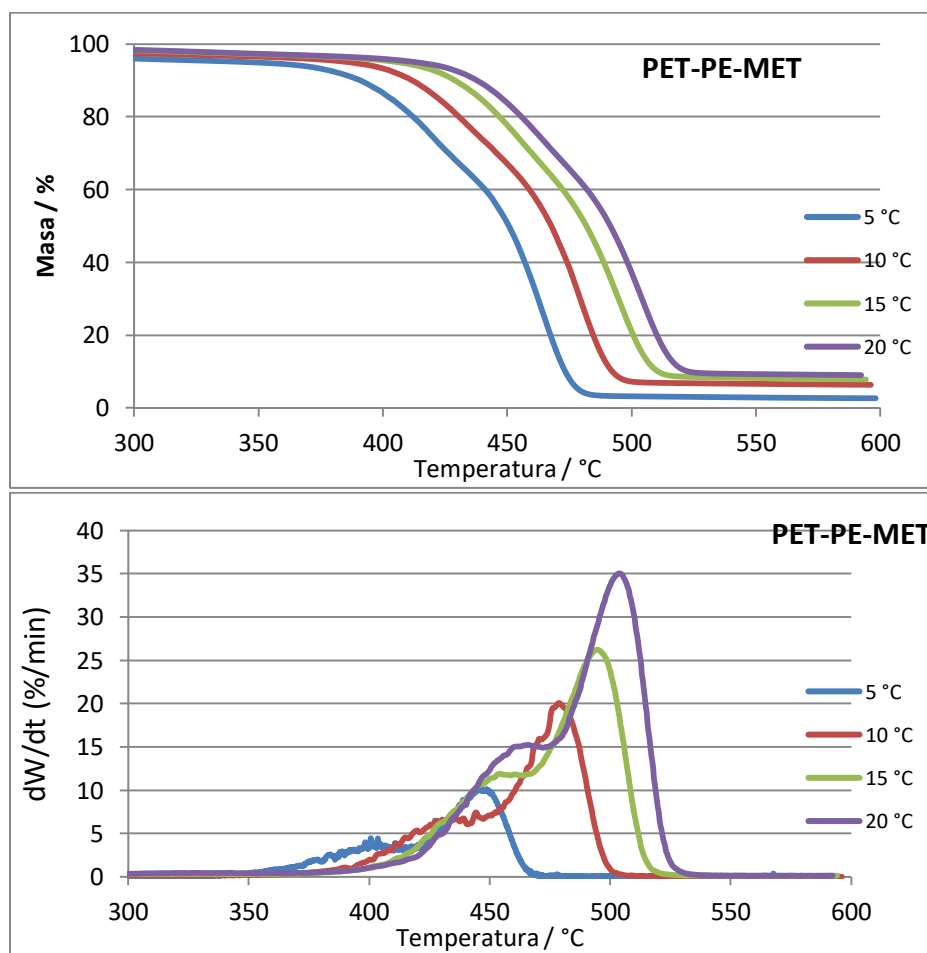
| UZORAK | $T_{90} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$ | $m_r / \text{mas } \%$ | $r / \%\text{min}^{-1}$ |
|----------------|---------------------------|-----------------------------------|------------------------|-------------------------|
| PET-PE-KAŠ | 425,5 | 470,8 | 2,0 | 22,8 |
| PET-PE-KAŠ-KAT | 191,8 | 478,2 | 20,6 | 15,7 |



Slika 4.4. a)TG i b)DTG krivulje PET-PE-kaš uzorka bez i s katalizatorom pri brzini zagrijavanja od $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Iz TG i DTG krivulja vidljivo je da brzina razgradnje PET-PE-kaš uzorka uz prisustvo katalizatora niža, $15,7 \text{ \%min}^{-1}$ u odnosu na uzorka bez katalizator $22,8 \text{ \%min}^{-1}$. Također, razgradnja uzorka odvija se pri višim temperaturama budući da je T_{\max} $478 \text{ }^\circ\text{C}$, u odnosu na T_{\max} $470 \text{ }^\circ\text{C}$ bez katalizatora, iako je početna temperatura razgradnje (T_{90}) značajno niža. Usporedbom uzorka PET-boPP i PET-PE-kaš s i bez katalizatora vidljivo je se PET-PE-kaš uzorka s katalizatorom razgrađuje pri višim temperaturama u odnosu na svoj nulti uzorak dok se PET-boPP uzorak s katalizatorom razgrađuje pri istoj T_{\max} temperaturama u odnosu na PET-boPP bez katalizatora. Iz navedenog može se zaključiti da viši, odnosno niži udio PET ima utjecaj na mehanizam toplinske razgradnje, kao i na nastale produkte.

Na slici 4.5 dani su rezultati TG i DTG krivulja za PET-PE-met uzorka, pri različitim brzinama razgradnje. U ovom laminatnom uzorku udio PET-a je nizak (21 mas.%), a PE je niske gustoće i vrlo tanki sloj aluminija, metalizirana folija.

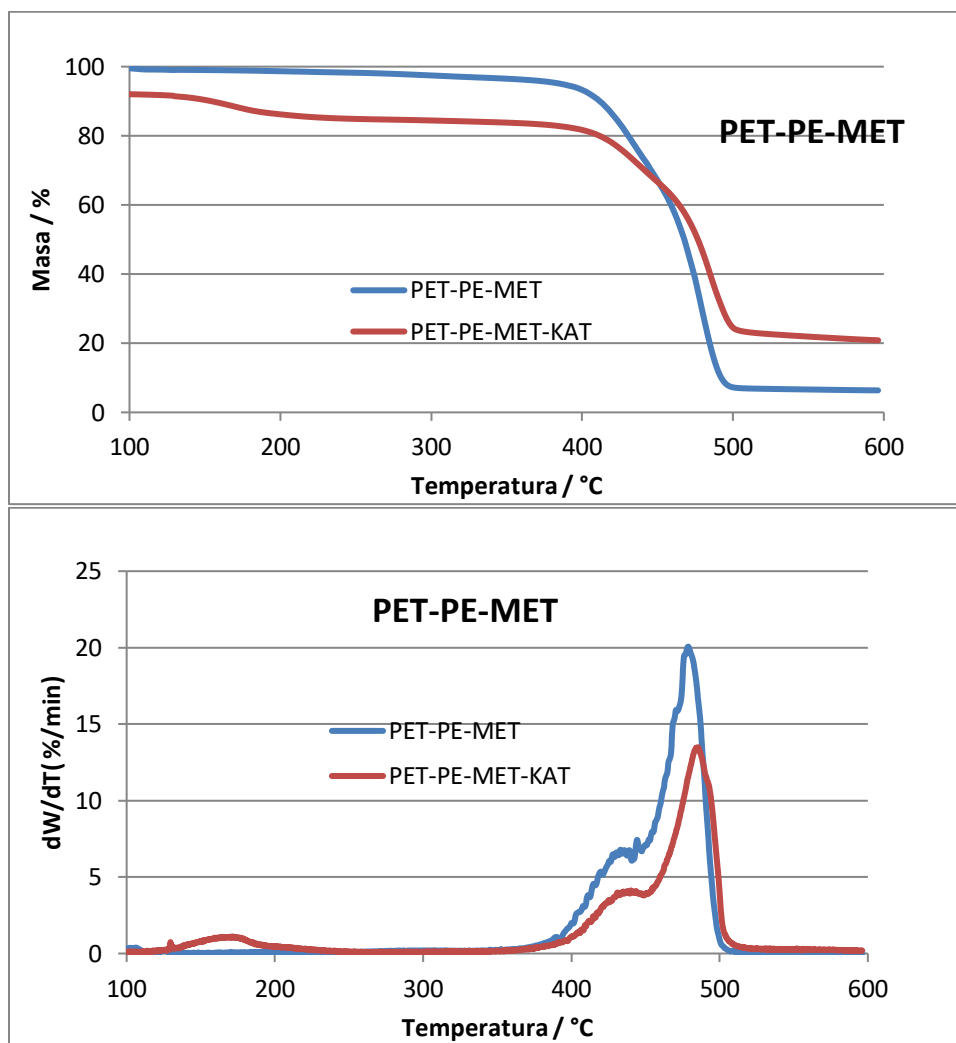


Slika 4.5. a)TG i b)DTG krivulje za PET-PE-met pri brzinama zagrijavanja 5,10,15 i 20°C/min

S obzirom na sastav uzorka PET-PE-kaš i PET-PE-met, koji su vrlo slični, a razlikuju se s obzirom na udio aluminija (vrlo niski udio) primjećuje se različit oblik krivulja, odnosno izraženi je dvostupanjski proces razgradnje za PET-PE-met. Zatim, brzine razgradnje su nešto niže (snižena je 44 %/min na 35 %/min) i temperature pri maksimalnoj razgradnji su nešto niže.

Iz dosadašnjih rezultata je vidljivo da ako je izražen dvostupanjski proces razgradnje da je ukupni proces razgradnje sporiji.

Usporedba mehanizma razgradnje PET-PE-met uzorka bez i s katalizatorom (NiCl_2) dana je na slici 4.6 i u tablici 4.3



Slika 4.6.a)TG i b)DTG krivulje PET-PE-met uzorka s i bez prisustva katalizatora pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min

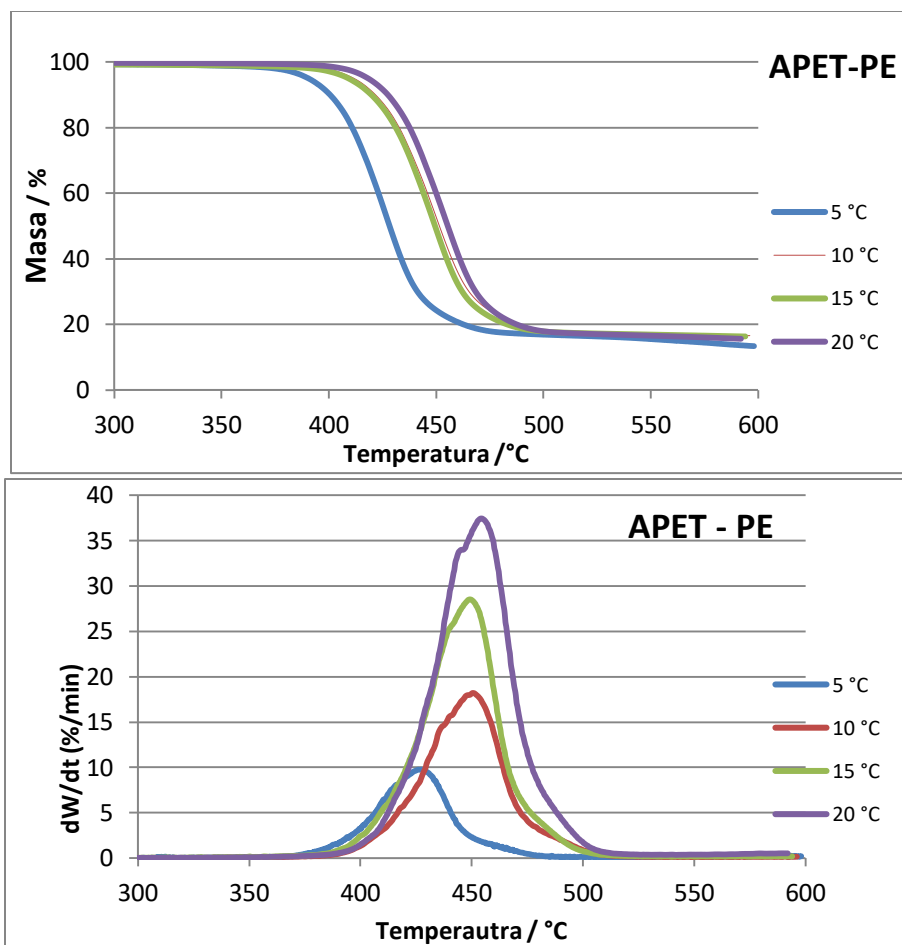
Iz TG i DTG krivulja vidljivo je vrlo sličan mehanizam razgradnje kao i u primjeru PET-PE-keš uzorka, tj. brzina razgradnje je niža, a temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje je viša za uzorak s katalizatorom, a početna T_{90} je značajno niža.

Tablica 4.3. Temperature početne razgradnje (T_{90}), temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{max}), ugljenizirani ostatak (m_r) i maksimalna brzina reakcije (r) za PET-PE-kaš uzorak bez i s katalizatorom

| UZORAK | $T_{90} / ^\circ\text{C}$ | $T_{max1} / ^\circ\text{C}$ | $T_{max2} / ^\circ\text{C}$ | $m_r / \text{mas } \%$ | $r / \%\text{min}^{-1}$ |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------------|
| PET-PE-MET | 424,8 | 425,1 | 475,6 | 2,1 | 19,5 |
| PET-PE-MET-KAT | 160,5 | 425,6 | 481,5 | 20,6 | 14,0 |

Nadalje, kod svih ispitivanih uzorka kad su ispitivani u prisustvu katalizatora u rasponu temperatura od 25-190 °C primijećen je mali maksimum. Pretpostavlja se da to ukazuje na gubitak strukturne vode iz katalizatora budući je on po kemijskom sastavu nikal (II) klorid heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot x(\text{H}_2\text{O})_6$) iako je prije upotrebe žaren u peći na 400 °C 12 sati.

Na slici 4.7 dani su rezultati za APET-PE uzorke, a sastav ovog uzorka razlikuje se od ostalih ispitivanih uzoraka po visokom sadržaju amorfno PET-a čak 90 mas.%. Iz TG i DTG krivulja vidljivo je kako se razgradnja odvija u jednom stupnju i u odnosu na ostale uzorke temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje odvija se pri nižim temperaturama ($T_{max} = 450$ °C) dok su za ostale uzorke T_{max} približno 470 °C i više. Niže temperature maksimalne razgradnje posljedica su visokog sadržaja PET-a, koji se i kod ostalih uzorka razlikovao kao prvi maksimum, a maksimum za PE gotov se ne primjećuje zbog niske koncentracije u laminatnoj foliji.



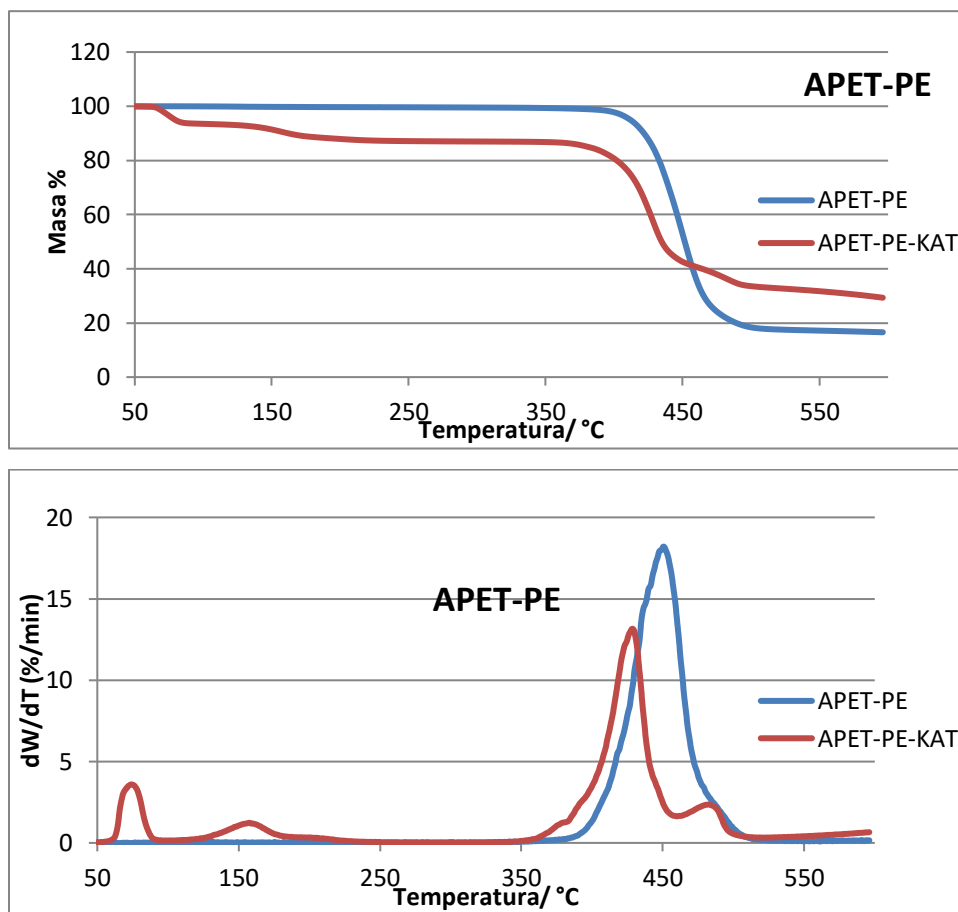
Slika 4.7. a)TGA i b)DTG krivulje PET-PE-MET pri brzinama zagrijavanja 5,10,15 i 20 °C/min

Rezultati usporedbe procesa toplinske razgradnje APET-PE uzorak bez i s prisustvom katalizatora dani su u tablici 4.4. i na slici 4.7. Iz rezultata se može zaključiti da se proces razgradnje odvija pri značajno nižim temperaturama (T_{max} i T_{90}), a i brzine razgradnje su niže u odnosu na nulti uzorak, tj. uzorka bez katalizatora.

Tablica 4.4. Temperature početne razgradnje (T_{90}), temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{max}), ugljenizirani ostatak (m_r) i maksimalna brzina reakcije (r) za APET-PE uzorak bez i s katalizatorom

| UZORAK | $T_{90} / ^\circ\text{C}$ | $T_{max}/^\circ\text{C}$ | $m_r / \text{mas } \%$ | $r / \text{\%min}^{-1}$ |
|-------------|---------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| APET-PE | 419,1 | 450,0 | 16,5 | 18,2 |
| APET-PE-KAT | 126,8 | 424,1 | 29,3 | 13,0 |

Pretpostavlja se da je razlog tome visoki udio PET polimera, tj. visoki udio kisika budući da je PET poliester i u svojoj molekuli sadrži kisik. Slično je primijećeno i za PET-boPP uzorka, koji sadrži 38 mas.% PET u laminatnoj foliji, kod ostalih ispitivanih uzorka primijećeno je obrnuto ponašanje. Drugim riječima, vidljiv je utjecaj kisika u pirolitičkom procesu toplinske razgradnje.



Slika 4.8. a) TGA i b) DTG krivulje uzorka APET-PE bez prisustva katalizatora i sa katalizatorom pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min

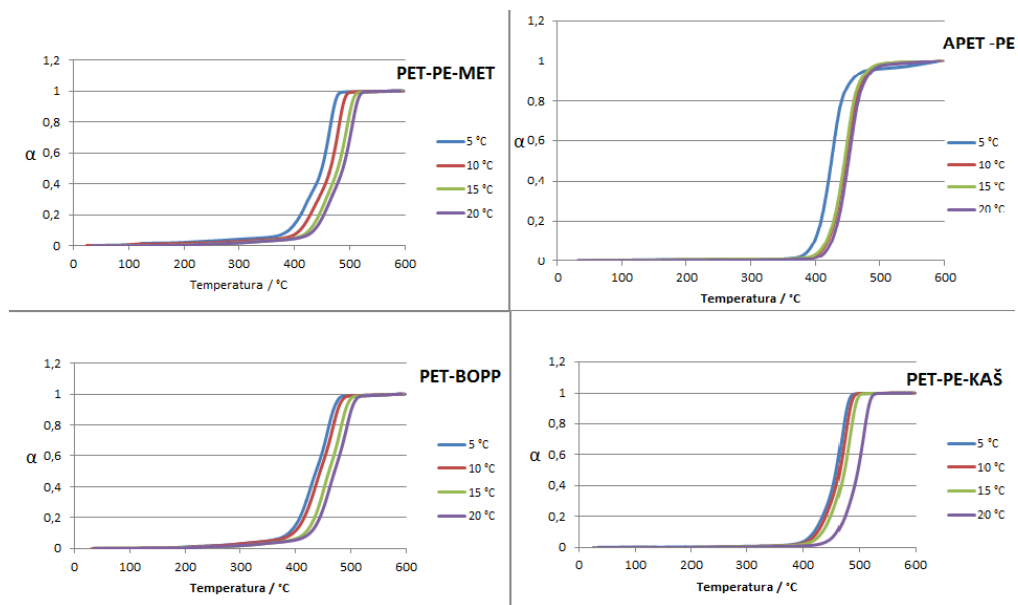
4.2 ANALIZA REZULTATA KINETIČKOG MODELA

Toplinska razgradnja polimera ubraja se u reakcije u čvrstom stanju, a uključuje sve promjene vezane s kemijskom strukturom i fizikalnim svojstvima djelovanjem toplinske energije. Proces je složen, budući da se sastoji od niza paralelnih i slijednih reakcija. Kinetika toplinske razgradnje polimernih materijala (laminatnih folija) u ovom radu ispitivana je termogravimetrijskom analizom (TGA) pri brzinama zagrijavanja od 5, 10, 15 i 20°C/min. Mjerenja su provedena na uzorcima: PET-PE-KAŠ, PET-BOPP, PET-PE-MET i APET-PE tako da je provedena toplinska razgradnja bez katalizatora, a potom s katalizatorom (NiCl₂). Kako su ispitivani uzorci višeslojni materijali gdje je svaki sloj drugi polimer, razlikuju se i po sastavu s obzirom na udio pojedinog polimera. Tako, svi uzorci sadrže PET polimer, koji je poliester i u svojoj kemijskoj strukturi sadrži kisik, a ostali polimeri; PE i PP su čisti ugljikovodici. Zapravo, namjera rada je bila ispitati utjecaj kisika na pirolitički proces toplinske razgradnje višeslojnih polimernih materijal, tj. različiti mehanizmi razgradnje utječu na sastav i udio krajnjih produkata pirolize. Kako bi se stekao veći uvid u proces toplinske razgradnje praćena je njezina kinetika, a u tu svrhu određena je konverzija (α) uzoraka pri određenim temperaturama razgradnje i izračunata je prema izrazu:

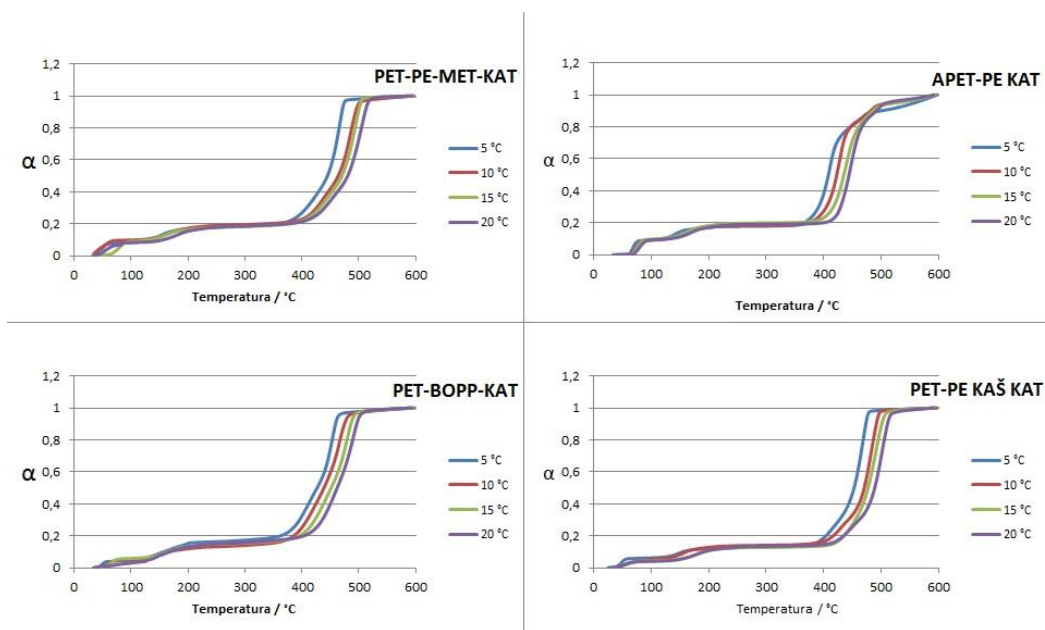
$$\alpha = (m_0 - m(T)) / (m_0 - m_1)$$

gdje je m_0 početna masa uzorka, a m_1 konačna masa uzorka pri procesu toplinske razgradnje.

Vrijednosti konverzija α tako dobivenih u ovisnosti o temperaturama prikazane su na slikama 4.9 i 4.10. i tablici 4.7 za sve ispitivane uzorke: PET-PE-KAŠ, PET-BOPP, PET-PE-MET, APET-PE bez prisustva i uz prisustvo katalizatora. Iz grafičkih prikaza ovisnosti, konverzije o temperaturi ($\alpha - T$) vidljivo je kako je razgradnja dvostupanjska za uzorke koji su ispitivani uz prisustvo katalizatora. Uočeno je, također kako porastom brzine zagrijavanja uzorka toplinska razgradnja uzorka pomaknuta je prema višim temperaturama. Kod velikih brzina zagrijavanja dolazi do širokog raspona temperatura u presjeku uzorka, što ima za posljedicu pomicanje toplinske razgradnje prema višim temperaturama.



Slika 4.9. Ovisnost konverzije razgradnje (α) uzoraka PET-PE-MET, APET-PE, PET-BOPP, PET-PE-KAŠ o temperaturi (T) pri brzinama zagrijavanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min bez katalizatora.



Slika 4.10. Ovisnost konverzije razgradnje (α) uzoraka PET-PE-MET, APET-PE, PET-BOPP, PET-PE-KAŠ o temperaturi (T) pri brzinama zagrijavanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min s katalizatorom.

U tablici 4.7. prikazani su izračuni vrijednosti konverzija za uzorke PET-PE-MET, APET-PE, PET-BOPP, PET-PE-KAŠ bez katalizatora u ovisnosti o temperaturi pri različitim brzinama zagrijavanja.

Tablica 4.7 Ovisnost konverzije α o temperaturi uzoraka PET-PE-MET, APET-PE, PET-BOPP, PET-PE-KAŠ pri brzinama zagrijavanja 5, 10, 15 i 20 °C/min bez katalizatora i sa katalizatorom.

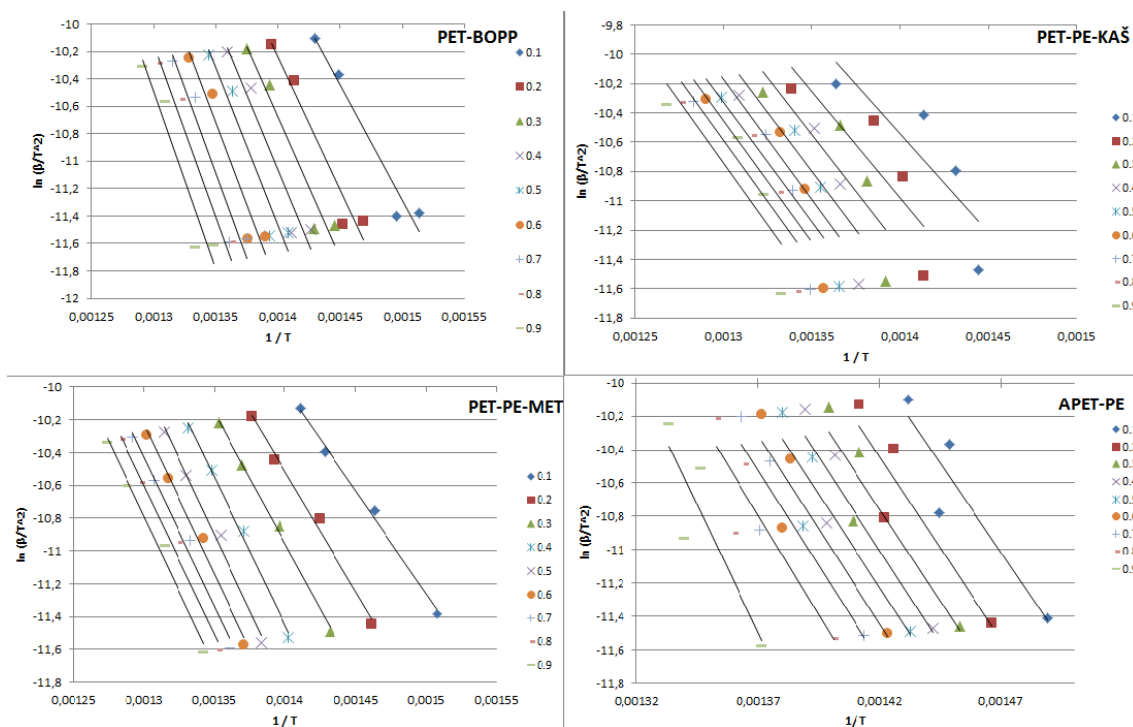
| β (°C/min) | α | PET- BOPP | PET- PE- KAŠ | PET- PE- MET | APET- PE | PET- BOPP- KAT | PET-PE- KAŠ-KAT | PET-PE- MET-KAT | APET- PE-KAT |
|---------------------|----------|--------------|--------------------|--------------------|-------------|----------------------|--------------------|--------------------|-----------------|
| 5 | T/K | | | | | | | | |
| | 0,05 | 623,4 | 678,7 | 614,1 | 661,5 | 378,5 | 326,4 | 323,3 | 342,1 |
| | 0,1 | 660,7 | 692,2 | 663,1 | 671,6 | 429,2 | 426,6 | 406,1 | 390,2 |
| | 0,15 | 672,9 | 700,7 | 675,5 | 677,6 | 470,9 | 654,3 | 439,7 | 427,2 |
| | 0,2 | 680,8 | 707,5 | 684,4 | 681,9 | 634,2 | 676,8 | 629,8 | 639,6 |
| | 0,25 | 686,7 | 713,4 | 691,6 | 685,3 | 657,8 | 689,1 | 666,7 | 655,5 |
| | 0,3 | 691,8 | 718,6 | 698,3 | 688,2 | 668,9 | 700,2 | 681,1 | 664,4 |
| | 0,35 | 696,4 | 722,8 | 705,7 | 690,9 | 677,2 | 709,6 | 692,1 | 670,3 |
| | 0,4 | 700,8 | 726,5 | 712,8 | 693,4 | 684,6 | 716,6 | 702,1 | 674,7 |
| | 0,45 | 705,2 | 729,6 | 718,4 | 695,7 | 692,0 | 721,8 | 711,0 | 678,2 |
| | 0,5 | 710,0 | 732,2 | 722,8 | 698,1 | 699,7 | 726,0 | 717,8 | 681,5 |
| | 0,55 | 714,9 | 734,7 | 726,4 | 700,2 | 706,9 | 729,4 | 722,9 | 684,4 |
| | 0,6 | 719,4 | 737,0 | 729,4 | 702,5 | 712,6 | 732,4 | 727,0 | 687,3 |
| | 0,65 | 723,5 | 739,1 | 732,1 | 704,8 | 716,9 | 735,0 | 730,4 | 690,7 |
| | 0,7 | 727,1 | 741,2 | 734,6 | 707,3 | 720,4 | 737,4 | 733,3 | 695,8 |
| | 0,75 | 730,5 | 743,2 | 737,0 | 710,1 | 723,4 | 739,7 | 736,0 | 704,8 |
| | 0,8 | 733,9 | 745,2 | 739,4 | 713,7 | 726,2 | 741,9 | 738,4 | 720,4 |
| | 0,85 | 737,4 | 747,5 | 741,9 | 719,3 | 729,1 | 744,1 | 740,9 | 737,6 |
| 0,9 | 741,7 | 750,2 | 744,8 | 728,9 | 732,1 | 746,5 | 743,4 | 772,6 | |
| 0,95 | 747,7 | 753,7 | 748,6 | 750,7 | 737,2 | 749,5 | 746,6 | 831,7 | |
| 10 | 0,05 | 628,8 | 685,6 | 655,2 | 682,4 | 350,4 | 357,2 | 319,9 | 348,2 |
| | 0,1 | 668,6 | 698,4 | 683,2 | 692,2 | 439,1 | 433,6 | 375,2 | 400,7 |
| | 0,15 | 680,8 | 706,8 | 693,7 | 698,4 | 604,6 | 645,6 | 446,7 | 441,0 |
| | 0,2 | 688,6 | 713,3 | 701,8 | 703,0 | 658,1 | 689,4 | 601,9 | 646,5 |
| | 0,25 | 694,8 | 718,8 | 709,0 | 706,7 | 672,5 | 702,7 | 683,9 | 667,8 |
| | 0,3 | 699,9 | 723,8 | 716,2 | 709,7 | 682,1 | 715,7 | 698,6 | 678,0 |
| | 0,35 | 704,6 | 728,1 | 723,0 | 712,5 | 690,1 | 726,9 | 709,1 | 684,5 |
| | 0,4 | 708,9 | 732,0 | 729,2 | 715,2 | 697,6 | 734,6 | 718,9 | 689,2 |
| | 0,45 | 713,1 | 735,1 | 734,4 | 717,7 | 704,9 | 739,8 | 728,9 | 692,8 |
| | 0,5 | 717,6 | 738,0 | 738,4 | 720,2 | 711,8 | 743,8 | 736,9 | 696,0 |
| | 0,55 | 722,3 | 740,3 | 741,9 | 722,5 | 717,9 | 746,9 | 742,8 | 698,8 |
| | 0,6 | 726,8 | 742,6 | 744,9 | 724,7 | 723,6 | 749,8 | 747,4 | 701,5 |
| 0,65 | 731,1 | 744,8 | 747,9 | 727,0 | 728,8 | 752,3 | 751,3 | 704,3 | |
| 0,7 | 734,9 | 746,8 | 750,2 | 729,5 | 733,1 | 754,8 | 754,6 | 707,3 | |

| | | | | | | | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,75 | 738,4 | 748,8 | 752,5 | 732,2 | 736,6 | 757,1 | 757,6 | 711,8 |
| | 0,8 | 741,8 | 751,0 | 755,0 | 735,3 | 739,9 | 759,6 | 760,6 | 720,2 |
| | 0,85 | 745,4 | 753,3 | 757,5 | 739,5 | 743,6 | 762,1 | 763,8 | 737,8 |
| | 0,9 | 749,6 | 755,8 | 760,4 | 746,5 | 748,0 | 764,8 | 767,3 | 755,0 |
| | 0,95 | 755,5 | 759,3 | 764,2 | 759,1 | 755,0 | 768,1 | 772,6 | 791,5 |
| 15 | 0,05 | 658,1 | 693,7 | 674,7 | 679,6 | 345,7 | 410,5 | 351,8 | 349,5 |
| | 0,1 | 690,1 | 707,4 | 700,2 | 690,3 | 434,8 | 463,7 | 402,1 | 381,1 |
| | 0,15 | 700,6 | 715,7 | 710,4 | 696,6 | 523,4 | 688,6 | 447,1 | 439,3 |
| | 0,2 | 707,6 | 721,9 | 717,9 | 701,3 | 667,5 | 708,1 | 646,5 | 584,8 |
| | 0,25 | 712,9 | 727,2 | 724,2 | 705,1 | 685,5 | 719,1 | 689,5 | 679,5 |
| | 0,3 | 717,6 | 731,9 | 730,2 | 708,3 | 695,5 | 728,1 | 704,3 | 690,0 |
| | 0,35 | 721,6 | 736,2 | 735,9 | 711,1 | 703,8 | 735,6 | 715,5 | 696,3 |
| | 0,4 | 725,4 | 740,0 | 741,7 | 713,6 | 710,8 | 741,6 | 726,0 | 701,0 |
| | 0,45 | 729,3 | 743,2 | 747,2 | 716,1 | 717,8 | 746,4 | 735,8 | 705,0 |
| | 0,5 | 733,6 | 746,0 | 751,7 | 718,3 | 724,5 | 750,4 | 743,3 | 708,3 |
| | 0,55 | 737,9 | 748,5 | 755,7 | 720,5 | 730,8 | 753,9 | 748,8 | 711,8 |
| | 0,6 | 742,1 | 750,7 | 759,0 | 722,8 | 736,5 | 756,9 | 753,3 | 715,0 |
| | 0,65 | 746,1 | 753,0 | 762,0 | 725,0 | 741,3 | 759,9 | 757,1 | 718,3 |
| | 0,7 | 749,9 | 755,2 | 764,7 | 727,3 | 745,3 | 762,6 | 760,6 | 722,0 |
| | 0,75 | 753,1 | 757,2 | 767,5 | 729,8 | 749,0 | 765,4 | 763,6 | 727,0 |
| | 0,8 | 756,4 | 759,5 | 770,2 | 732,8 | 752,3 | 768,1 | 766,3 | 734,3 |
| | 0,85 | 759,6 | 761,7 | 772,7 | 736,5 | 755,5 | 770,9 | 769,3 | 745,3 |
| 0,9 | 763,6 | 764,5 | 776,0 | 742,8 | 759,0 | 774,1 | 772,3 | 759,1 | |
| 0,95 | 769,4 | 768,0 | 780,0 | 754,1 | 764,5 | 778,9 | 775,8 | 800,6 | |
| 20 | 0,05 | 664,5 | 720,6 | 680,9 | 689,3 | 403,4 | 415,0 | 334,6 | 353,9 |
| | 0,1 | 699,2 | 733,3 | 708,6 | 698,3 | 439,0 | 463,0 | 427,8 | 401,4 |
| | 0,15 | 709,8 | 741,0 | 718,9 | 704,0 | 515,0 | 678,8 | 468,5 | 449,4 |
| | 0,2 | 716,8 | 747,0 | 726,2 | 708,3 | 675,2 | 707,5 | 646,3 | 670,6 |
| | 0,25 | 722,5 | 752,0 | 732,9 | 711,7 | 697,9 | 721,5 | 697,0 | 695,9 |
| | 0,3 | 727,2 | 756,3 | 738,9 | 714,7 | 708,6 | 734,5 | 712,7 | 702,6 |
| | 0,35 | 731,2 | 760,3 | 744,9 | 717,3 | 716,6 | 745,8 | 724,3 | 707,3 |
| | 0,4 | 735,5 | 764,0 | 750,9 | 719,6 | 723,2 | 752,8 | 735,3 | 710,9 |
| | 0,45 | 739,5 | 767,3 | 756,2 | 722,3 | 729,2 | 758,2 | 745,7 | 714,3 |
| | 0,5 | 743,8 | 770,0 | 760,9 | 724,6 | 734,9 | 761,8 | 753,4 | 717,3 |
| | 0,55 | 748,2 | 772,7 | 764,9 | 726,6 | 740,6 | 765,2 | 759,0 | 720,3 |
| | 0,6 | 752,5 | 775,0 | 767,9 | 729,0 | 746,3 | 768,2 | 763,7 | 723,3 |
| | 0,65 | 756,5 | 777,3 | 770,9 | 731,3 | 750,9 | 770,9 | 767,7 | 726,3 |
| | 0,7 | 760,2 | 779,3 | 773,9 | 733,6 | 754,9 | 773,5 | 771,0 | 729,6 |
| | 0,75 | 763,5 | 781,7 | 776,3 | 736,3 | 758,6 | 776,2 | 774,4 | 733,9 |
| | 0,8 | 766,9 | 783,7 | 778,9 | 739,3 | 762,3 | 778,5 | 777,7 | 739,6 |
| | 0,85 | 770,2 | 786,0 | 781,6 | 743,6 | 766,0 | 781,2 | 781,0 | 750,0 |
| 0,9 | 774,2 | 788,7 | 784,6 | 750,0 | 769,3 | 784,2 | 784,0 | 765,0 | |
| 0,95 | 779,9 | 792,3 | 788,6 | 761,3 | 774,6 | 788,5 | 788,2 | 783,0 | |

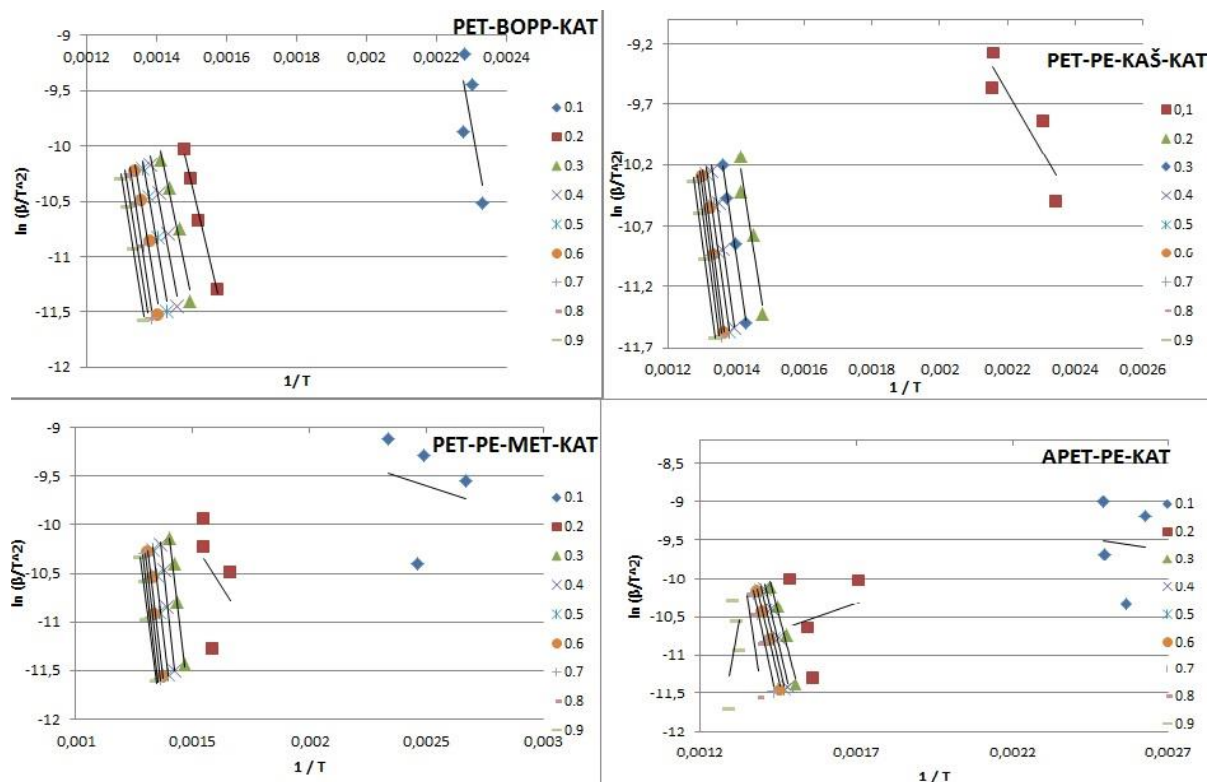
Korištenjem izokonverzijske Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metode i primjenom linearne regresijske analize α -T eksperimentalnih podataka dobiven je niz izokonverzijskih

pravaca, koji prikazuje ovisnosti $\ln(\beta/T^2)$ u ovisnosti o $1/T$ za područje konstantne konverzije (α), slike 4.11 i 4.12. Iz ovako dobivenih izokonverzijskih pravaca određena je energija aktivacije (E_a) i to iz njihovog nagiba, što nam daje poblizi uvid u kompleksnost razgradnje unutar sustava.

Na slikama 4.11 i 4.12 vidljivo je da pri nižim stupnjevima konverzije (0 do 0,2), tj. u fazi inicijacije toplinske razgradnje dolazi do određenog odstupanja nagiba pravca u odnosu na stupanj konverzije u području od 0,2 do 0,9 gdje je nagib pravca jednolik, što ukazuje na jednolikost, stabilnost procesa razgradnje. Naročito velika odstupanja u nagibu izokonverzijskih pravaca u fazi inicijacije vidljiv su za proces razgradnje u prisustvu katalizatora. Ta odstupanja su očekivana budući da grafičkih prikaza ovisnosti, konverzije o temperaturi ($\alpha - T$) ukazuje da je razgradnja dvostupanjska, slika 4.10, a primijenjeni KAS model pogodan je za opisivanje jednostupanjskog procesa, prvog reda.

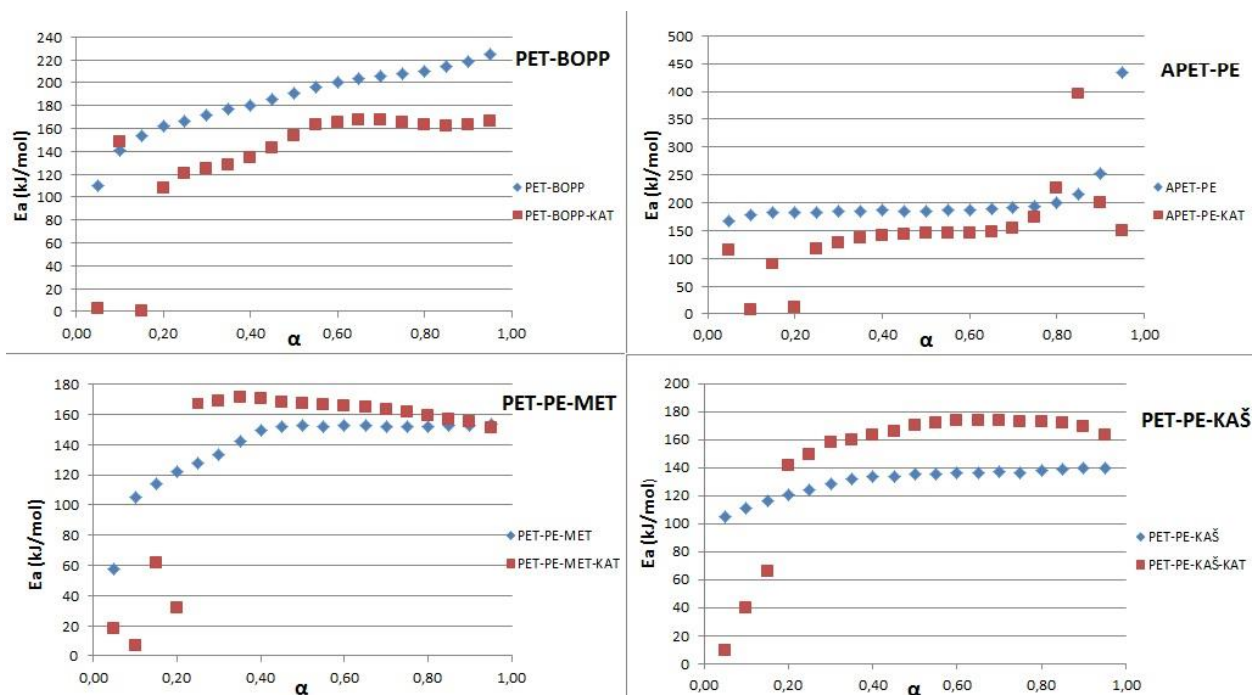


Slika 4.11. Izokonverzijski pravci dobiveni primjenom KAS metode za uzorke PET-PE-MET, APET-PE, PET-BOPP, PET-PE-KAŠ bez katalizatora.



Slika 4.12 Izokonverzijski pravci dobiveni primjenom KAS metode za uzorke PET-PE-MET, APET-PE, PET-BOPP, PET-PE-KAŠ uz prisustvo katalizatora.

Za sve ispitivane uzorke izokonverzijskim KAS modelom određena je energije aktivacije (E_a) za područje konverzije α od 0,2 do 1, slika 4.13. Složenost mehanizma nije ključna u izokonverzijskim metodama ako je zadovoljena pretpostavka da je za određenu konverziju reaktanata mehanizam reakcije jednak, bez obzira na uvjete u našem sustavu. Oblik krivulja koji se dobiva iz odnosa energija aktivacije ovisno o konverziji razgradnje ($E_a - \alpha$) povezuje se s mehanizmima toplinske razgradnje polimera, slika 4.13. Zna se iz literature da se toplinska razgradnja polimera ubraja se u složene procese zbog velikog broja paralelnih, slijednih i povratnih reakcija, koje se odvijaju istovremeno tijekom procesa. Tako, u slučaju **rasta energije aktivacije s porastom konverzije** smatra se da se u procesu razgradnje događaju **paralelne reakcije**. Zatim, poprima li krivulja $E_a - \alpha$ **konkavan** oblik, tj. E_a pada s porastom konverzije, u sustavu su **prisutne povratne reakcije**, a **konveksni** oblik krivulja, u sustavu su prisutne **slijedne reakcije**. [18]



Slika 4.13. Ovisnost energije aktivacije (E_a) toplinske razgradnje o konverziji (α), određene KAS metodom za uzorke PET-PE-MET, APET-PE, PET-BOPP, PET-PE-KAŠ bez i s katalizatorom.

Iz grafičkih prikaza ovisnosti energije aktivacije o konverziji vidljivo je kako su sustavi s katalizatorom pri niskim konverzijama $0,05 < \alpha < 0,2$, dakle u fazi inicijacije razgradnje, pokazivali velike oscilacije pa u tom području nisu određene energije aktivacije (E_a).

U razgradnji PET-PE-KAŠ uzorka u području konverzije (α) od 0,2 do 1 energija aktivacije (E_a), gotovo se može reći, da ne ovisi o konverziji (α) za oba sustava. No, za sustav s katalizatorom primjećuje se porast E_a u odnosu na sustav bez katalizatora, (E_a je porasla sa 140 na 160 kJ/mol), a oblik krivulje je blago konveksni što upućuje na prisustvo slijednih reakcija.

Razgradnja PET-BOPP-a pokazuje kako na području konverzija 0,2 - 1 energija aktivacije (E_a) raste s porastom konverzije, što upućuje na paralelne reakcije. Proces razgradnje s katalizatorom na području konverzija 0,2 - 1 pokazuje značajno niže energije aktivacije (E_a) u odnosu na uzorak bez katalizatora (E_a je snižena s 205 na 175 kJ/mol). U području konverzija od 0,6 do 0,9 dolazi do dodatnog rasta energija aktivacije s porastom konverzije što upućuje na prisutnost slijednih reakcija.

Tablica 4.8 Prosječne vrijednosti energije aktivacije (E_a) PET-PE-MET, APET-PE, PET-BOPP, PET-PE-KAŠ uzoraka bez i uz prisustvo katalizatora određenih KAS metodom

| Uzorak | α | E_a (kJ/mol) |
|----------------|-----------|----------------|
| PET-PE-KAŠ | 0,2 - 1 | 140 |
| PET-PE-KAŠ-KAT | 0,2 - 1 | 160 |
| PET-BOPP | 0,2 - 1 | 205 |
| PET-BOPP-KAT | 0,2 - 1 | 175 |
| APET-PE | 0,3 - 0,8 | 190 |
| APET-PE-KAT | 0,3 - 0,8 | 150 |
| PET-PE-MET | 0,2 - 1 | 150 |
| PET-PE-MET-KAT | 0,2 - 1 | 170 |

Energija aktivacije (E_a) za uzorak APET-PE određena je u području konverzija od 0,3 do 0,8 gdje je ta ovisnost, gotovo konstantna, i E_a ne ovisi o α , dok proces u fazi inicijacije i terminacije pokazuje značajno odstupanje, samo za ovaj uzorak. Iz vrijednosti E_a vidljivo je da se ona značajno smanjuje za proces proveden u prisustvu katalizatora, E_a je snižena sa 190 kJ/mol na 150 kJ/mol što ukazuje na opravdanost upotrebe katalizatora.

Za uzorak PET-PE-MET pri konverzijama od 0,2 do 1, energija aktivacije (E_a) pokazuje, gotovo konstantnu ovisnost o konverziji, naročito je to primijećeno u području konverzija 0,4 do 1 za sustav bez katalizatora i E_a iznosi 150 kJ/mol. Za sustav s katalizatorom ovisnost E_a o konverziji blago pada što upućujući na prisutnost reverzibilnih reakcija u procesu. Prosječna vrijednost E_a za područje konverzija 0,2 do 1 je 150 kJ/mol, a za sustav s katalizatorom je 170 kJ/mol.

Iz rezultata energija aktivacije (E_a) za procese vođene bez i s NiCl_2 katalizatorom može se zaključiti da one ovise o udjelu PET polimera u laminatnoj foliji. Tako, uzorci, APET-PE i PET-BOPP sadrže viši udio PET-a (90% i 38%) od uzoraka PET-PE-KAŠ i PET-PE-MET (14%

i 21%), tablica 3.1. Viši udio PET polimera podrazumijeva i viši udio kisika prisutan u proces pirolitičke razgradnje, koja se odvija u inertnoj atmosferi, tj. u struji dušika. Zaključak je da je kisik doprinio razgradnji laminatnih folija pri nižim temperaturama čime se proces pirolitičke razgradnje postaje efikasniji, isplativiji. U literaturi [19] je pokazano da NiCl₂ katalizator pri pirolitičkoj razgradnji PET-a također snižava energiju aktivacije i povećava udio kapljevih produkata, koji se koriste kao gorivo.

U tablici 4.9 dane su rezultati toplinske razgradnje (T_{max} , r) i energija aktivacije (E_a) za usporedbu. U svakome od procesa postojala je faza inicijacije koja se po mehanizmu razlikuje od osnovnog mehanizma razgradnje polimera, te smo iz tog razloga razmatrali samo faze nakon što je sustav dosegao stabilnost razgradnje.

Tablica 4.9 Usporedba rezultata toplinske razgradnje (T_{max} , r) i energija aktivacije (E_a) određenih KAS metodom

| Uzorak | $T_{max}/^{\circ}C$ | r (%/min) | E_a (kJ/mol) |
|-----------------------|---------------------|-------------|----------------|
| PET-PE-KAŠ | 470,8 | 22,8 | 140 |
| PET-PE-KAŠ-KAT | 478,2 | 15,7 | 160 |
| PET-BOPP | 463,1 | 12,0 | 205 |
| PET-BOPP-KAT | 463,0 | 11,0 | 175 |
| APET-PE | 450,0 | 18,2 | 190 |
| APET-PE-KAT | 424,1 | 13,0 | 150 |
| PET-PE-MET | 475,6 | 19,5 | 150 |
| PET-PE-MET-KAT | 481,6 | 14,6 | 170 |

Niže temperature maksimalne razgradnje mogu se primijetiti za sustave APET-PE i PET-BOPP s katalizatorom, koji imaju i niže energije aktivacije u odnosu na sustave bez katalizatora. Kod uzoraka PET-PE-MET i PET-PE-KAŠ temperature maksimalne razgradnje T_{max} bile su više kod uzoraka s katalizatorom, te su proračunate energije aktivacije također bila više za sustav s katalizatorom. Također, vidljivo je da su brzine razgradnje niže i započinju kod nižih temperatura za katalizirane sustave.

5. ZAKLJUČAK

TG analizom provedeno je istraživanje laminatnih plastičnih folija na četiri uzorka (PET-PE-MET, APET-PE, PET-BOPP, PET-PE-KAŠ) s različitim udjelima PET-a i čistih ugljikovodika (PP i PE). Provedeno je istraživanje njihove pirolitičke razgradnje bez i s katalizatorom (NiCl_2) iz rezultata doneseni su sljedeći zaključci:

- Uzorci APET-PE i PET-BOPP, koji sadrže viši udio PET polimera (90 % i 38%), tj. kisika pokazali su kako korištenjem katalizatora (NiCl_2) može smanjiti energija aktivacije razgradnje polimera kao i maksimalna temperatura razgradnje polimera (T_{max}).
- Zaključak je da je kisik doprinio razgradnji laminatnih folija pri nižim temperaturama čime se proces pirolitičke razgradnje postaje efikasniji i isplativiji.
- Uzorci PET-PE-MET i PET-PE-KAŠ su pokazali kako je korištenjem katalizatora došlo do povećanja energije aktivacije, odnosno katalizator je imao negativan utjecaj na proces razgradnje.
- Povećanjem brzine zagrijavanja uzoraka temperatura početne razgradnje (T_{90}) i temperatura maksimalne razgradnje (T_{max}) pomiču se prema višim temperaturama uslijed nejednolikog prijenosa topline kroz presjek uzorka.
- Zaključuje se da je moguće korištenje KAS metode za opisivanje kinetike toplinske razgradnje laminatnih folija iako se primijećuje prisutnost paralelnih, slijednih i reverzibilnih reakcija.

6. LITERATURA

1. Geyer R., Jambeck J.R., Lavender K., Law Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.* 3, 2017
2. Plastics - the facts 2019, an analysis of european plastics production, demand and waste data, Plastics europe- association of plastics manufactureres, Bruxelles, 2019
3. Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži, NN 88/2015, MINISTARSTVO ZAŠTITE OKOLIŠA I PRIRODE, Zagreb, 2015
4. Kaiser K. , Schmid M., Schlummer M., Recycling of Polymer-Based Multilayer Packaging: A Review , *Recycling* 3, 2018
5. Wagner M., Lambert S., Freshwater microplastics- Emerging enviromental contaminats?, *The Handbook of Environmental Chemistry* 58, 2018, 1-25
6. Lithner D., Damberg J., Dave G., Larsson A. Leachates from plastic consumer products – Screening for toxicity with *Daphnia magna* , *Chemosphere* 74 (2009) 1195–1200
7. Hrnjak-Murgić, Z. Gospodarenje polimerim otpadom, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2016
8. Kanhar A.H., Chen S., Wang F., Incineration Fly Ash and Its Treatment to Possible Utilization: A Review, *Energies*, 13, 2020,
9. Ragaert K., Delva L., GeemK.V., Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, *Waste Management*, 2017, 24-58
10. Ding W., Liang J., Anderson L.L., Hydrocracking and Hydroisomerization of High-Density Polyethylene and Waste Plastic over Zeolite and Silica-Alumina-Supported Ni and Ni-Mo Sulfides, *Energy & Fuels* 11, 1997, 1219-1224
11. Hamid Mahmoudi, Maedeh Mahmoudi, Omid Doustdar, Hessam Jahangiri, Athanasios Tsolakis, Sai Gu, and Mirosław Lech Wyszynski, A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation, *Biofuels Eng.* 2017; 11–31

12. Sharuddin A.S.D., Abnisa F., Daud M.A.W., Aroua M.K., A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Convers. Manage.*, 115 (2016), 308-326
13. URL: <https://chemicalengineeringworld.com/plastic-to-fuel-pyrolysis-process/> (lipanj 2021.)
14. Sertić-Bionda, K., Katalitičko kreiranje, Procesi prerade nafte, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2019
15. Z. Gomzi, Kemijski reaktori, Hinus, Zagreb, 1998
16. Katančić Z., Utjecaj modificiranih nanopunila na toplinsku postojanost polistirenskih nanokompozita, doktorat, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2013.
17. P. Hornsby, Fire-Retardant Fillers, u: *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, 2nd edition, Ur: C.A. Wilkie, A.B. Morgan, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2010.
18. Budrugać, P., Some Methodological Problems Concerning the Kinetic Analysis of Non-ISOthermal Data for Thermal and Thermooxidative Degradation of Polymers and Polymeric Materials, *Poly. Degrad. Stab.* 89 (2005), 265-273
19. Jia H., Ben H., Luo Y., Rui Wang R., Catalytic Fast Pyrolysis of Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) with Zeolite and Nickel Chloride, *Polymers*, 12, 2020

7. ŽIVOTOPIS

Ivan Krišto [REDACTED] Osnovnu školu Jurja Habelića pohađao je u Velikoj Gorici od 2000. do 2008. godine. Prirodoslovno matematičku gimnaziju u Velikoj Gorici završio je 2012. godine i iste godine upisao je preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo, a 2015. studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Godine 2019. diplomirao je na preddiplomskom studiju Ekoinženjerstvo s temom „Eksperimentalne metode analize mineralnog sastava“ pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Nevenke Vrbos na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale. Godine 2019. upisao je diplomski studij Ekoinženjerstva na istom fakultetu, a stručnu praksu odradio je u PLIVA-i u VNS postrojenju u Savskom Marofu.