

Biopolimeri

Lukić, Ingrid

Undergraduate thesis / Završni rad

2011

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:988891>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-17**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada:

Dr. sc. Mladen Šercer

Ingrid Lukić

Zagreb, 2011.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru dr.sc. Mladenu Šerceru za stručnu pomoć u izradi Završnog rada.

Zahvaljujem se obitelji za razumijevanje i podršku tokom studiranja.

Hvala Maji Rujnić-Sokele za savjete i pomoć u izradi Završnog rada.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

BIOPOLIMERI

(Završni rad)

MENTOR

Dr.sc. Mladen Šercer

STUDENTICA

Ingrid Lukić

0035165662

Zagreb, veljača 2011.

SAŽETAK RADA

U završnom radu predstavljeni su najznačajniji biopolimeri današnjice. Izvršen je sažet prikaz najznačajnijih biopolimera, njihova primjena, način dobivanja te načini uporabe. U završnom se radu pojašnjava pojam biorazgradivosti polimera i njezina važnost za okoliš, te se vrši usporedba s polimerima na bioosnovi i onih dobivenih od petrokemijskih izvora. U radu su opisani samo bioopolimeri koji su načinjeni od biomase, a mogu biti razgradivi i nerazgradivi. Nisu obrađeni biorazgradivi polimeri na fosilnoj osnovi.

IZJAVA

Izjavljujem da sam završni rad pod naslovom „BIOPOLIMERI“ izradila samostalno pod nadzorom i uz stručnu pomoć mentora mr.sc. Mladena Šercera.

Ingrid Lukić

(potpis studentice)

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. BIOPLASTIKA	3
3. BIORAZGRADIVI POLIMERI NA BIOOSNOVI.....	7
3.1. Škrobna plastika	7
3.1.1. <i>Primjena škrobne plastike</i>	8
3.1.2. <i>Svojstva škrobne plastike</i>	9
3.1.3. Dobivanje škrobne plastike.....	11
3.1.4. Djelomično fermentirani škrob	12
3.1.5. Prirodni škrob	12
3.1.6. Destrukturirani škrob	13
3.1.7. Kemijski modificirani škrob	13
3.1.8. Škrobne mješavine	13
3.1.9. Škrobni kompoziti	14
3.2. Polimer mliječne kiseline, polilaktid (PLA)	15
3.2.1. Dobivanje polimera mliječne kiseline	16
3.2.2. Svojstva polimera mliječne kiseline.....	17
3.3. Polihidroksialkanoat (PHA).....	20
3.3.1. Dobivanje polihidroksialkanoata	20
3.3.1.1. <i>Dobivanje polihidroksialkanoata fermentacijom</i>	20
3.3.1.2. <i>Dobivanje PHA od usjeva</i>	21
3.3.1.3. <i>Sadašnje i buduće sirovine za proizvodnju polihidroksialkanoata</i>	21
3.3.2. Svojstva i primjena polihidroksialkanoata.....	21
3.4. Celulozni polimeri	23
3.4.1. Celulozni polimeri za neplastičnu primjenu	24
3.4.1.1. <i>Neorganski celulozni esteri</i>	24
3.4.1.2. <i>Celulozni eteri</i>	24
3.4.2. Celulozna plastika	25

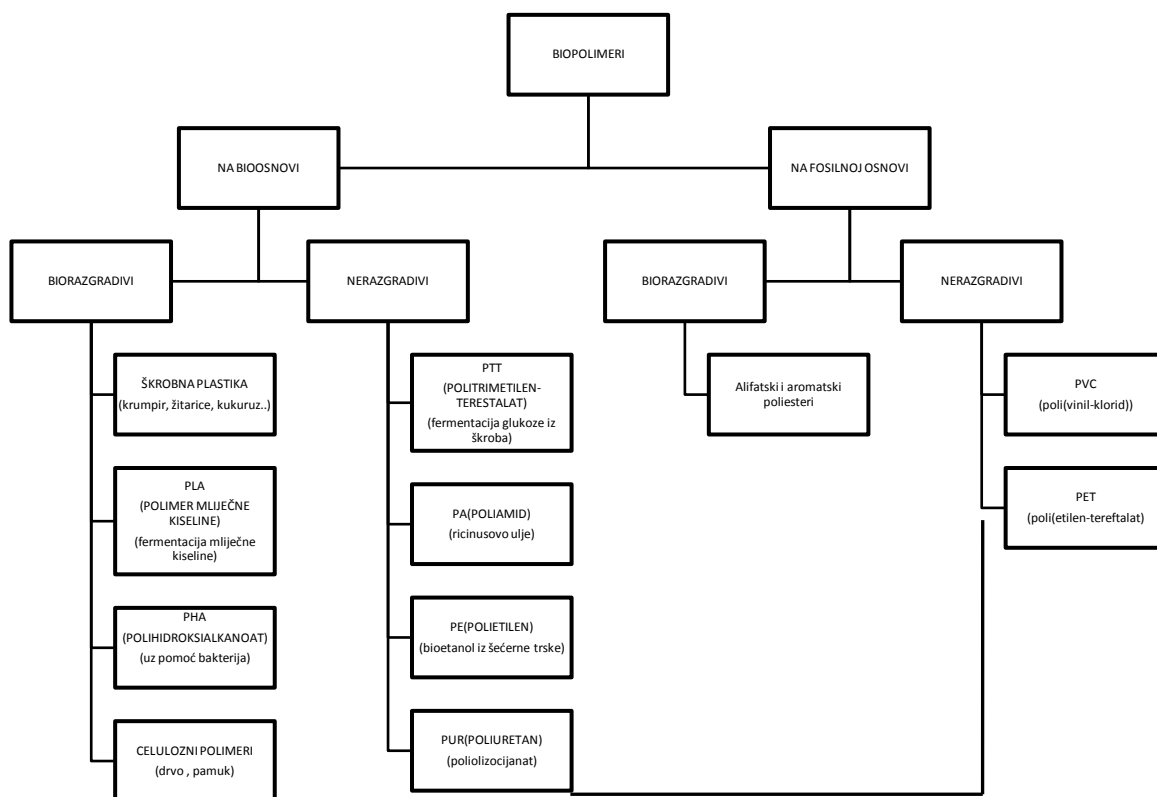
3.4.2.1. <i>Organski celulozni esteri</i>	25
3.4.2.2. <i>Regenerirana celuloza</i>	25
3.4.2.3. <i>Umjetno stvorene celulozne prevlake</i>	26
3.4.3. Dobivanje celulozne plastike (uključujući vlakna)	26
3.4.4. Svojstva celulozne plastike	26
4. NERAZGRADIVI POLIMERI NA BIOOSNOVI	28
4.1. Poli(trimetilen-tereftala) (PTT).....	28
4.1.1. Dobivanje poli(trimetilen-tereftalata).....	29
4.1.1.1. <i>Od biomase do 1,3-propandiola</i>	29
4.1.1.2. <i>Od 1,3-propandiola do poli(trimetilen-tereftalata)</i>	30
4.1.2. Svojstva i primjena poli(trimetilen-tereftalata).....	31
4.2. Poliamid (PA).....	32
4.2.1. Dobivanje poliamida na biosnovi	32
4.2.2. Svojstva i primjena poliamida.....	32
4.3. Polietilen (PE)	35
4.3.1. Dobivanje polietilena.....	35
4.3.2. Svojstva i primjena polietilena.....	37
4.4. Poliuretan (PUR)	38
4.4.1. Dobivanje poliuretana	38
4.4.2. Svojstva i primjena poliuretana.....	39
5. RAZGRADNJA POLIMERA NA BIOOSNOVI	40
5.1. Energijska uporaba.....	42
5.2. Materijalna uporaba.....	44
3.3. Kompostiranje.....	46
3.4. Kemijska uporaba	49
6. EKOLOŠKA VAŽNOST BIOPOLIMERA	50
6.1. Procjena životnog ciklusa bioplastike (LCA)	51
6. ZAKLJUČAK.....	54
LITERATURA.....	56

1. UVOD

Pod pojmom biopolimeri najčešće se podrazumjevaju polimeri iz bioloških organizama, primjerice škroba, celuloze, a mogu biti i životinjskog porijekla. Oni uz to mogu biti biorazgradivi, ali i nerazgradivi, kao što je primjerice polietilen načinjen od šećerne trske. Isto tako na tržištu postoje biorazgradivi polimeri načinjeni od fosilnih goriva. Na slici 1.1. prikazana je sistematizacijabiopolimera. Do sada su rezultati pokazali kako za proizvodnju biorazgradivih polimera na bioosnovi nije potrebno bitno više energije u odnosu na sintetske polimere ali isto tako oni još nisu primjerena zamjena za sintetske polimere, barem ne u svim primjenama, s obzirom da većina plastičnih primjena ne smije biti razgradiva.

Biopolimer čine organske makromolekule proizvedene umjetnim putem iz bioloških izvora. Razvitkom industrije i gospodarstva uočavaju se štetni utjecaji na okoliš, onečišćenje okoliša prilikom same proizvodnje i gomile plastičnog otpada potaknuli su razvoj postupaka koji omogućavaju proizvodnju ekološki prihvatljive ambalaže.

Biopolimeri se mogu oporabiti na više načina te mogu biti biorazgradivi i nerazgradivi, neki se mogu reciklirati, a neke je najbolje kompostirati. Razni načini uporabe omogućuju bioplastici da ima dulji životni vijek te da ima svoju ulogu i nakon primarnog korištenja, primjerice ambalaže, te se može iskoristiti kao toplinska energija ili kao humus nakon kompostiranja.

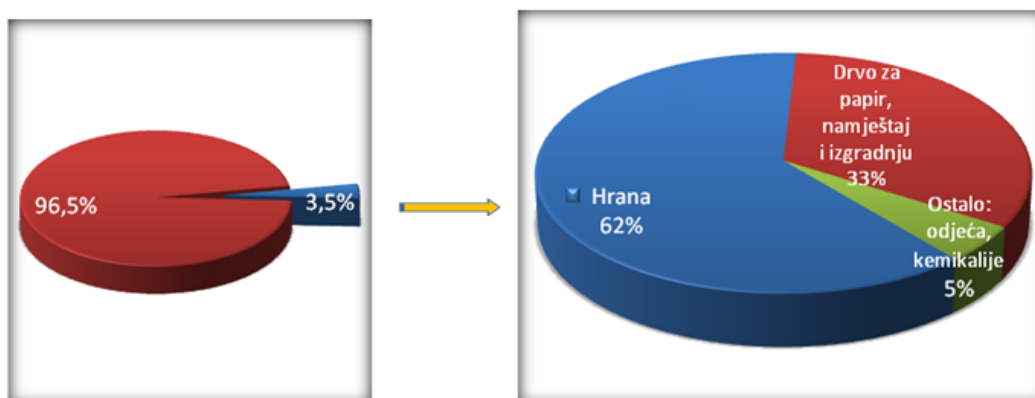


Slika 1.1. Sistematizacija biopolimera.

2. BIOPLASTIKA

Svake godine oko 170 milijardi tona biomase dobiva se iz prirode, od čega samo 3,5 % iskorištavaju ljudi za svakodnevne potrebe. Veći dio od tih 3,5 % odlazi na hranu, jedna trećina ide na energiju, papir, namještaj, a samo 5 % se rabi za ostale neprehrambene svrhe poput kemikalija i odjeće. [1]

Slika 2.1 prikazuje svjetsku proizvodnju biomase i iskorištenje biomase za potrebe ljudi kao što su namještaj i odjeća.



Slika 2.1. Svjetska proizvodnja biomase i iskorištenje biomase za potrebe ljudi [1]

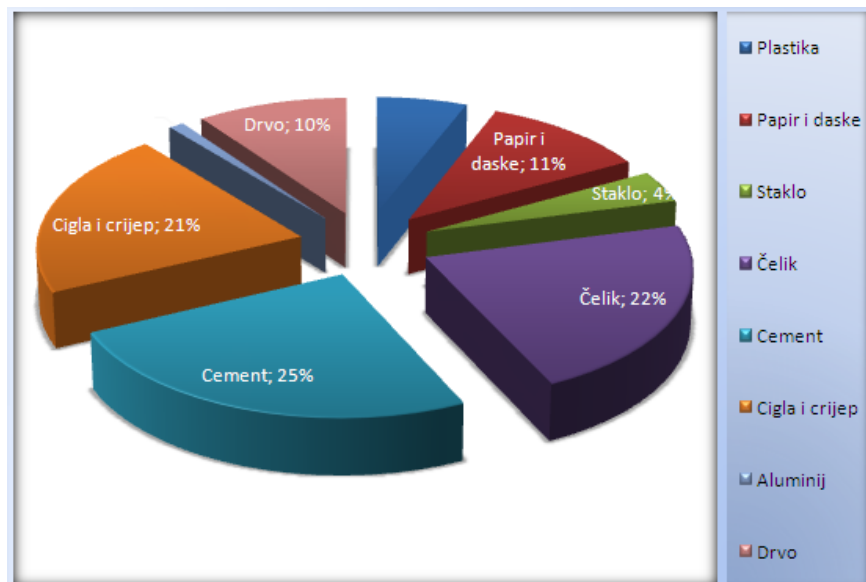
Jedan od pokretača u 90-tim godinama 20. stoljeća bila je potreba da se tržište opskrbi plastikom koja je biorazgradiva kako bi se riješio problem sve većeg onečišćenja okoliša. Plastika onečišćuje okoliš, ugrožava floru i faunu posebice mora gdje se nagomilava otpad urbaniziranih središta, primjer za to je takozvani *Great Pacific Garbage Patch* u sjevernom djelu Pacifika gdje se godinama nagomilavao otpad. Odbačena plastika s brodova, primjerice mreže, užad uzrokuju gušenja morskih sisavaca, morskih kornjača i ostalih životinja pod vodom. Iz tih je razloga iznikla potreba u razvijenim zemljama da se poduzme nešto za očuvanje prirode. [1]

Biorazgradiva plastika može se proizvesti ne samo iz materijala temeljenih na bioosnovi već i petrokemijskih materijala, no veću pozornost dobivaju biorazgradivi polimeri na bioosnovi zbog smanjenja sirovina kao što je nafta. Također je sve jača svijest o potrebi smanjenja zagađenja u

svijetu, a time i raste potreba za proizvodnjom biorazgradive plastike, posebno ambalaže i ostalih proizvoda namijenjenih jednokratnoj uporabi.

U usporedbi plastike s ostalim materijalima ona je relativno noviji materijal koji se primjenjuje tek 6 do 7 desetljeća. U usporedbi s time drvo se rabi od početka čovječanstva, staklo 5500 godina, čelik 3500 godina, papir 1900, cement 180, a čisti aluminij 120 godina. Plastika je u visoko razvijenim zemljama pretekla aluminij i staklo u uporabi i sad čini 6 % iskorištenosti među ostalim materijalima. Tržište je u zadnjih nekoliko desetljeća preplavljeno plastikom, staklo je zamijenjeno plastikom primjerice kod računalnih ekrana, zamijenila je metal i komponente potrošnih dobara primjerice kod kamera ili okvira prozora. [1]

Slika 2.3 prikazuje postotak proizvodnje određenog materijala.



Slika 2.3. Proizvodnja materijala [1]

Posebno svojstvo nekih vrsta bioplastičnih materijala je mogućnost njihove razgradnje, no valja napomenuti da nije svaka bioplastika i biorazgradiva. Biopolimeri poliamidi i polietileni nisu razgradivi jer imaju veoma duge lance molekula koji su preveliki i previše međusobno povezani da bi bili razgradivi od strane mikroorganizama. Za razliku od njih, polimeri napravljeni od prirodnih biljnih tvari imaju molekule koje su razgradive od strane mikroorganizama. Postoje različite norme za mjerenje biorazgradivosti tvari, pri čemu svaka država ima svoje norme. Zahtjevi variraju od 90 do 60 % razgradnje tvari u vremenskom razdoblju od 60 do 180 dana od trenutka stavljanja tvari u sredinu pogodnu za kompostiranje.[1]

Biopolimeri mogu biti dobiveni iz fosilnih i iz obnovljivih izvora. Za razliku od uobičajenih polimera, koji se proizvode iz neobnovljivih izvora (nafta, ugljen, prirodni plin), biopolimeri se dobivaju najčešće od biljnih sirovina, a u zadnje vrijeme postoje i oni životinjskog porijekla. Proizvodnja iz obnovljivih izvora može imati značajan doprinos u pogledu smanjenja potrošnje energije i zagađenja okoliša, iako treba imati na umu kako i uzgoj biljaka troši znatne količine fosilnih goriva.

Slika 2.4 prikazuje primjenu bioplastike u jednokratnoj ambalaži.



Slika 2.4. Primjena bioplastike u ambalaži [2]

Kvaliteta proizvoda od bioplastike se ne ocjenjuje samo biorazgradivošću nego i funkcionalnošću proizvoda. Biorazgradiv proizvod je beskoristan ako ne može zadovoljiti zahtjeve koji se postavljaju pred njega u vidu mehaničke i kemijske postojanosti.

Biopolimeri se mogu podijeliti u tri osnovne kategorije prema njihovom porijeklu i načinu proizvodnje:

- polimeri ekstrahirani direktno iz biomase

Ova skupina biopolimera je najprisutnija na tržištu. Polimeri iz ove skupine dobivaju se od biljaka, morskih i domaćih životinja. Primjeri su polisaharidi, celuloza, škrob, bjelančevine sirutke, kolagen i mnogi drugi. Ovi materijali imaju dobra svojstva jer ne propuštaju plinove, ali su vrlo hidrofilni.

- polimeri proizvedeni klasičnim kemijskim sintezama od biomonomera
Kemijskom sintezom moguće je dobiti veliki broj biopoliestera. Najpoznatiji iz ove skupine je PLA.
- polimeri dobiveni izravno iz prirodnih ili genski modificiranih mikroorganizama
Ove polimere akumuliraju mnoge bakterije kao izvor energije i kao rezervu ugljika. U ovu skupinu spada PHA i bakterijska celuloza. [1]

Za postizanje 100 % biorazgradive ambalaže potrebno je razviti i biorazgradive dodatke. Za sada se primjenjuju omekšavači, stabilizatori, boje i adhezivi, kao i za polimere.

Biološki polimerni derivati mogu se koristiti za stvaranje svih vrsta i oblika ambalaže, primjenjujući opremu za proizvodnju uobičajenih materijala. Od biomaterijala proizvode se koekstrudirani filmovi, folije za toplinsko oblikovanje posudica i čaša te ekstrudirane folije namijenjene oplemenjivanju papira, kartona i drugih folija.

Ukupna svjetska proizvodnja biorazgradive i kompostabilne plastike u svijetu u 2008. godini, procijenjena je na 600 tisuća tona. Na obnovljive biopolimere na bioosnovi kao što su kukuruzni škrob i poliestar mliječne kiseline otpada oko 85 % ukupne svjetske proizvodnje. [3]

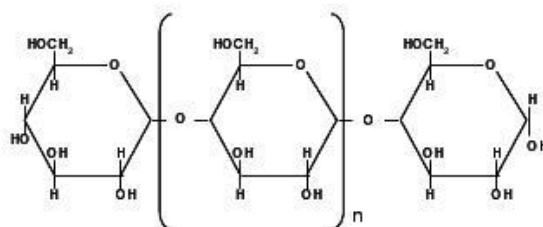
3. BIORAZGRADIVI POLIMERI NA BIOOSNOVI

3.1. Škrobna plastika

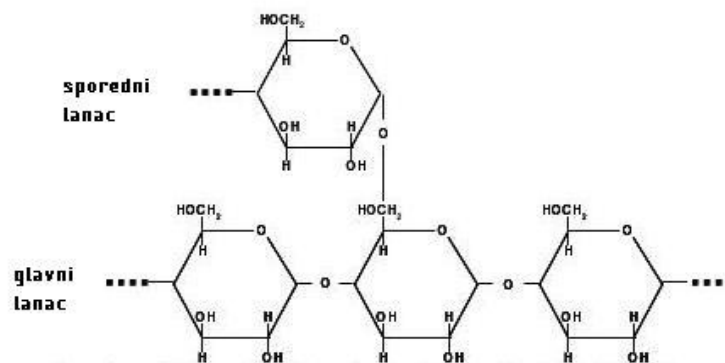
Škrob je polisaharid raširen kao rezervna hrana u biljkama, to je fini prah bijele ili žućkasto bijele boje koji se sastoji od sitnih zrnaca. Sastavljen je od mješavina dvaju polimera, esencijalnog linearnog polisaharida – amiloze i visokorazgranatog polisaharida – amilopektina, a sadržava čak i nešto fosfatne kiseline. Pod djelovanjem enzima škrob se može potpuno razgraditi u glukozu. [4]

Škrob je uz celulozu najvažniji produkt asimilacije u biljkama: gomila se kao rezerva u njihovim plodovima, sjemenkama i deblu. Čisti izolirani škrob dobiva se iz krumpira ili iz žitarica ispiranjem vodom, a upotrebljava se kao ljepilo, u prehrambenoj industriji, kozmetici i tekstilnoj industriji.

Slika 3.1 prikazuje ponovljenu jedinicu molekule amiloze, a slika 3.1. dio molekule amilopektina na kojemu se mogu vidjeti glavni i sporedni lanac.



Slika 3.1. Prikaz ponovljene jedinice molekule amiloze [1]



Slika 3.2. Dio molekule amilopektina na kojoj se vidi dvije različite vrste lanaca [1]

3.1.1. Primjena škrobne plastike

Škrobni polimeri koji nisu namijenjeni prehrambenoj industriji i koji služe za neplastičnu primjenu doživjeli su veliki porast u proizvodnji. U Europi se 17 % od ukupne potrošnje škroba rabi za proizvodnju bioetanola, 33 % posvećeno je ostaloj proizvodnji koja nije vezana uz prehranu, a 50 % se primjenjuje za hranu. Unutar područja koji nije vezan za hranu, škrob se najčešće koristi u neplastične svrhe i tako predstavlja 90 % primjene, a škrob za plastične materijale manje od 10 %. [1]

Najvažnija neplastična primjena škroba je kod proizvodnje kartona i papira i čini preko 70 % ukupne proizvodnje u Europi. Važna primjena škroba i škrobnih derivata je za poboljšanje raznih parametara u proizvodnji, npr. za bolju apsorpciju tekućine, sposobnost pisanja i tiskanja, povećanje hidrofobnosti, dimenzijske stabilnosti. Druga važna primjena je kod proizvodnje lijekova i kemikalija, za proizvodnju ljepila i oplemenjivanje kozmetičkih sastojaka.

Slika 3.3. prikazuje pribor za jelo od škrobne plastike.



Slika 4.3. Pribor za jelo od škrobne plastike [5]

Film na osnovi škroba zadržava optimalnu vlažnost za svježe upakirano voće i povrće. Biorazgradiva ambalaža primjenjuje se za pakiranje brze hrane i proizvodnju čaša za jednokratnu uporabu.

3.1.2. Svojstva škrobne plastike

Škrobna plastika je najzastupljenija od svih biopolimera na tržištu plastike u posljednjih 20 godina. Primjenjuje se najčešće za pakiranje robe široke potrošnje. Ova vrsta materijala doživjela je vrlo bitan porast i inovaciju u tehnologiji. Plastomerni škrob je biorazgradiv, zapaljiv i mogu se izraditi gotovi proizvodi poput filmova. [1] Zbog relativno niske cijene škrobna bi plastika jednog dana možda mogla zamijeniti petrokemijsku. U kombinaciji s ostalim kopolimerima moguće je dobiti široki spektar materijala s različitim svojstvima namijenjenih različitim primjenama. Međutim prirodni škrob je neprikladan za većinu primjena zbog raznih nedostataka, primjerice krtoš i hidrofilnost. Štoviše, talište škroba je više od temperature toplinske razgradnje te uzrokuje lošiju toplinsku postojanost. Kako bi se prevladali ovi nedostaci, prirodni škrob se obrađuje kemijski, toplinski i mehanički. Većina škrobne plastike se rabi za pakiranje uključujući i filmove za industrijsko pakiranje i prevlačenje.

Slika 3.4 prikazuje ambalažu od škrobne plastike.



Slika 3.4. Ambalaža od škrobne plastike [6]

Primjenjuje se kod komponenata u automobilskoj industriji (npr. punila kod guma), za elektroničke uređaje te kućanske aparate. Vodeći europski proizvođači biopolimera prisutni na tržištu su *Novamont*, *BIOTEC*, *Rodenburg*, *BIOP*, *Limagrain* i *PaperFoam*. Te tvrtke rabe sirovine od kukuruza, pšenice, krumpira, manioke, tapioke i riže. Neke tvrtke koriste otpad kao

sirovinu, npr. *Rodenburg* u Nizozemskoj rabi koru i ostatke krumpira koji ostaju u proizvodnji krumpirića za pečenje.[1] Tvrtka *Rodenburg* ima najekološkiji pristup dobivanja škrobne plastike, iskorištavanjem otpada iz industrije uspijeva učiniti krumpir 100 % iskoristivom sirovinom i time pridonosi očuvanju prirode. Uzgoj krumpira i žitarica za dobivanje plastike zahtjeva velike obradive površine, korištenje umjetnih gnojiva, pesticida, energije za preradu i radi navedenih razloga plastika na biosnovi nije u puno većoj prednosti od petrokemijski dobivene plastike. Bioplastika je još uvijek skuplja od petrokemijske ali tvrtka *Rodenburg* mogla bi pokazati dobar put i svojom inovativnošću pridonijeti većoj ekološkoj prednosti nad drugim načinima dobivanja bioplastike.

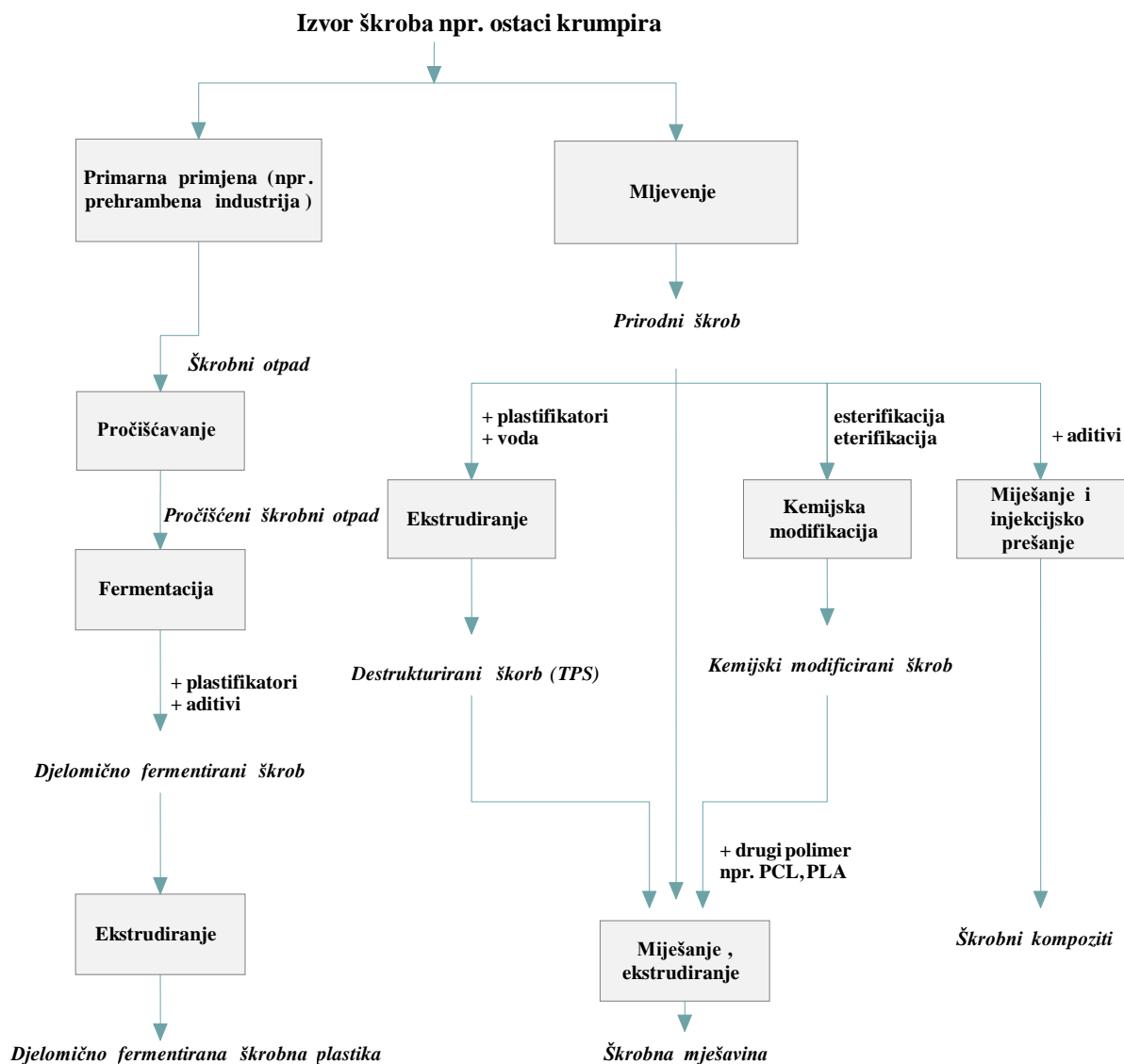
Na slici 3.5 prikazana je ambalaža od škrobne plastike.



Slika 3.5. Ambalaža od škrobne plastike [7]

3.1.3. Dobivanje škrobne plastike

Na slici 3.6 prikazana je shema proizvodnje škrobne plastike.



Slika 3.6. Shema proizvodnje škrobne plastike [1]

Postoji pet glavnih skupina škroba koji se koriste kao sirovina za proizvodnju biopolimera:

- djelomično fermentirani škrob
- destrukturirani škrob ili termoplastični škrob (TPS)
- kemijski modificirani škrob
- mješavine škroba
- škrobni kompoziti.

Ove kategorije ne isključuju jedna drugu pa se tako primjerice TPS i destrukturirani škrob primjenjuju za proizvodnju škrobnih mješavina i kompozita. U proizvodnji djelomično fermentirani škrob nastaje iz sirovine koja je otpad krumpira porijeklom iz prehrambene industrije (npr. proizvodnja čipsa). [1]

3.1.4. Djelomično fermentirani škrob [1]

Otpad iz prehrambene industrije primjerice kora krumpira sastoji se od škroba (72 % suhe tvari), a ostatak su bjelančevine (12 %), masti i ulja (3 %), anorganske komponente (10 %) i celuloza (3 %). Otpad se pročišćava kako bi se uklonile bjelančevine, masti i ulja. Tako pročišćeni krumpir se tada suši i djelomično fermentira. Tijekom fermentiranja ostaci krumpira se čuvaju u silosima oko dva tjedna kako bi se odvila djelomična fermentacija. Ondje se dio škroba pretvara u mliječnu kiselinu uz pomoć bakterija mliječne kiseline koje su prirodno prisutne u sirovini.

Proizvod se kasnije suši (10 % je konačan sadržaj vode) i ekstrudira za dobivanje svojstava sličnih svojstvima polimera. Za poboljšavanje svojstava u koraku ekstrudiranja dodaje se olein¹. Dobiveni materijal se na kraju stabilizira te slijedi još jedno sušenje.

3.1.5. Prirodni škrob [1]

Proizvodnja prirodnog škroba sastoji se od mljevenja i ne uključuje proces fermentiranja. Sama proizvodnja započinje izdvajanjem škroba iz škrobnih sirovina. Primjerice kod kukuruza se škrob izdvaja iz samog zrna kukuruza mljevenjem. Zrno se prvo namače u razrijeđenoj kiselini te slijedi grubo mljevenje pri čemu se izdvaja ulje koje zrno sadrži. Finije mljevenje odvaja vlakno od endosperma² koje se zatim centrifugira. Nastala škrobna kaša se zatim suši prije ekstrudiranja ili granuliranja. Prirodni škrob se nadalje obrađuje miješanjem i ekstrudiranjem za dobivanje kompozita ili modificiranjem za dobivanje ostalih škrobnih derivata.

¹ Monozasićena masna kiselina koja sadrži 18 atoma ugljika.

² Endosperm - nalazi se unutar sjemene ljuske. Služi sjemenki kao rezervoar hrane (ulje, škrob, bjelančevine, mineralne tvari), koja daje energiju potrebnu za klijanje embrija i početni razvoj biljčice.

3.1.6. *Destrukturirani škrob [1]*

Destrukturirani škrob se proizvodi u ekstruderu pod određenim uvjetima tlaka i temperature. Kristalna i granulirana struktura amilopektina i amiloze je potpuno uništena. Porast temperature tijekom ekstrudiranja povećava mobilnost granula škroba i topi se kristalna struktura. Proizvodi destrukturiranog škroba su molekulski homogeni, nisu krhki i imaju izvrsna mehanička svojstva. Aditivi, primjerice punila mogu se dodati tijekom ekstrudiranja kao i omekšavala (npr. glicerol) koji stabiliziraju svojstva proizvoda. Destrukturirani škrob ima ograničenu iskoristivost zbog hidrofilnosti i loših mehaničkih svojstava. Primjer komercijalnog proizvoda je *Bioplast TPS* kojeg proizvodi *BIOTEC*.

3.1.7. *Kemijski modificirani škrob [1]*

Kemijski modificirani škrob dobiven je kako bi se smanjili nedostaci škrobne plastike, a to su hidrofilnost i sklonost raspadanju u prisutnosti vode. Kemijski modificirani škrob proizvodi se dodavanjem kemikalija prirodnom škrobu kako bi se zamijenile neke hidroksilne skupine sa skupinom etera. Umrežavanje molekula škroba sa hidroksilnim skupinama koje su vezane u škorbu kemijskim vezama daju postojanost na kiseline, toplinsku obradu i smicanje. Vrlo niska razina modifikacije može znatno promijeniti reološka, fizička i kemijska svojstva. S obzirom na složenu preradu tog polimera, kemijski modificirani škrob je skup i zato nije često primjenjivan. Primjenjuje se u proizvodnji automobilskih guma gdje se rabi kao biopolimerno punilo koje djelomično zamjenjuje čađu u gumama. Ova tehnologija je zajednički razvijena od strane *BMW-a*, *Goodyeara* i *Novamonta*.

3.1.8. *Škrobne mješavine*

Škrobne mješavine proizvode se kao kombinacija prirodnog škroba s petrokemijskim, polimera temeljenog na biosnovi ili anorganskim spojevima. Stapanje se obično provodi tijekom ekstrudiranja gdje škrob u mješavini varira maseno od 30 do 80 %. Neki kopolimeri mogu biti načinjeni od biosnove umjesto petrokemijskih sirovina (npr. sukcijska kiselina u poli(butadienstirenskom) kaučuku (PBS)). Razvoj tehnologije omogućio je korištenje petrokemijskih polimera kao što je poliuretan (PUR) ili polipropilen (PP) kao kopolimera u škrobnoj mješavini, zbog njihovog prisustva ova se vrsta škrobne plastike djelomično temelji na biosnovi, ali nije biorazgradiva. Cilj proizvođača je zamjena petrokemijske plastike na tržištu u područjima gdje je

potrebna izdrživa plastika (npr. automobilska industrija). Primjeri komercijalnih proizvoda su *Cereplast Hybrid*TM ili *Biopropilen*TM koji sadrže 50 % škroba i 50 % polipropilena. [1]

*Biopropilen*TM se dobija iz šećerne trske. Prednost mu je visoka prozirnost, dobra otpornost na niske temperature i manja gustoća. Polipropilen na biosnovi ima ista svojstva kao i polipropilen načinjen od fosilnih goriva te iako je načinjen od biomaterijala nije biorazgradiv. Primjenjuje se u izradi plastičnih boca. [8]

3.1.9. Škrobni kompoziti

Škrobni kompoziti načinjeni su od prirodnog škroba i jednog ili više sastojaka s bitno različitim fizičkim i kemijskim svojstvima. Komercijalno dostupni proizvod koji spada u ovu skupinu je *PaperFoam*. Proizvodi se od krumpirovog škroba pomiješanog s papirnim vlaknima (celuloza) i dodacima. Proizvodi *PaperFoam* su biorazgradivi i mogu se reciklirati u ljepenke i kartone. [1]

Slika 3.7 prikazuje proizvod tvrtke *PaperFoam* etui za CD-e.

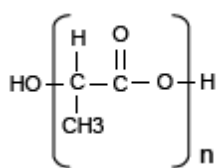


Slika 3.7. Proizvod tvrtke *PaperFoam*, etui za CD-e [8]

3.2. Polimer mliječne kiseline, polilaktid (PLA)

Alifatski poliester, PLA proizveden je polimerizacijom iz proizvoda fermentacije mliječne kiseline. Dobra mehanička i fizikalna svojstva učinila su PLA dobrim kandidatom u zamjeni petrokemijskih plastomera u pojedinim područjima primjene, primjenjiv je u medicini te za izradu ambalaže (boca, spremnika). Današnja tehnologija omogućila je da se PLA proizvodi u sve većim količinama.

Na slici 3.8 prikazana je molekula PLA.



Slika 3.8. Molekula PLA [1]

Mliječna kiselina je najjednostavnija hidroksikarboksilna kiselina s asimetričnim atomom ugljika. Mliječna kiselina se može proizvesti anaerobnom fermentacijom ugljičnih supstrata, čistih (glukoze) ili nečistih (škroba), pri čemu se koriste mikroorganizmi poput gljivica i bakterija. Spektar sirovina pogodnih za fermentaciju mliječne kiseline uključuje heksoze³ zajedno s velikim brojem spojeva koji se mogu podijeliti na heksoze šećera, šećerne repe, melase, sirutke, riže, pšenice, krumpira i škroba. U budućnosti je za očekivati da će se uz pomoć hidrolize lignoceluloze⁴ pronaći dobar put prema tehnološkom napretku.[1]

PLA je prvi put sintetiziran prije više od 150 godina, no zbog gospodarskih i tehnoloških razloga njegova proizvodnja nije zaživjela. Razvoj PLA za tehničku primjenu započeo je 1994. godine i proizvela ga je tvrtka *Cargill*. Po prvi put je započela proizvodnja PLA 2001. godine. S obzirom na veliku potražnju tržišta za PLA i druge tvrtke su krenule u proizvodnju tog polimera. *PURAC* je tvrtka sa više od 70 godina iskustva u proizvodnji mliječne kiseline za medicinske svrhe, a najavila je svoj plan proširenja proizvodnje mliječne kiseline i za tehničke svrhe. [1]

³ Heksoze su ugljikohidrati, šećeri koji sadrže 6 atoma ugljika, a najzačajniji predstavnik je glukoza

⁴ Drvena ili zeljasta biomasa podrijetlom od drva, kukuruza ili slame

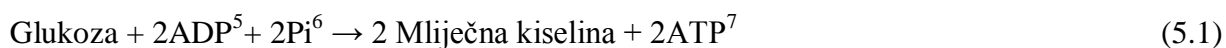
Slika 3.9. prikazuje ambalažu od PLA.



Slika 3.9. Ambalaža načinjena od PLA [9]

3.2.1. Dobivanje polimera mliječne kiseline [1]

Prvi korak u procesu dobivanja PLA je ekstrakcija šećera i škroba. To se obično postiže mljevenjem biomase primjerice, šećerne trske, repe, mljevenjem kukuruza ili tapioke. U slučaju mljevenja tapioke ili kukuruza škrob se pretvara u šećer uz pomoć enzima ili kiselinske hidrolize. Šećerna se otopina fermentira uz prisutnost mikroorganizama. Mliječna kiselina se proizvodi od glukoze pod ograničenim dotokom kisika uz pomoć enzima laktata dehidrogenaze prema jednadžbi:



Učinkovitost pretvorbe je viša od 95 % ako se reakcija odvija na ugljikovoj podlozi. Budući da većina mikroorganizama ne može podnijeti niske Ph uvjete fermentacija se obično neutralizira dodavanjem vapna. Mliječna kiselina dobiva se dodavanjem kiseline (acidifikacijom). Acidifikacija se odvija dodavanjem sumporne kiseline kalcijevom laktatu kako bi se proizvela slobodna kiselina uz nastajanje velike količine gipsa ($\text{C}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) kao nusproizvoda.

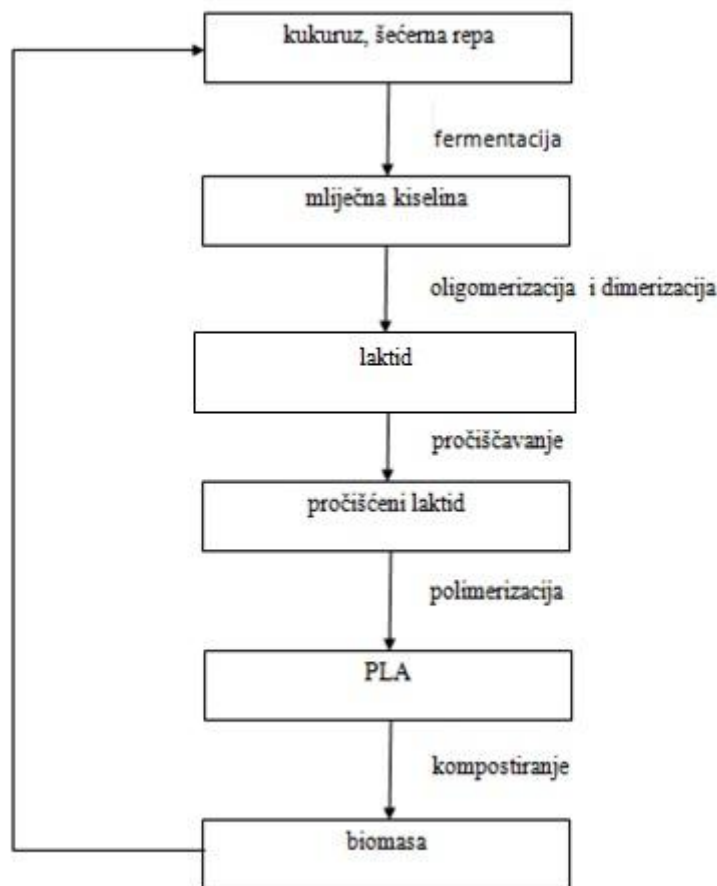
⁵ Adenozin di-fosfat

⁶ Pi- anorganski fosfat

⁷ Adenozin (III) fosfat

Dobivena slobodna kiselina se zatim pročišćava do određenog stupnja potrebnog za kemijsku sintezu. Mliječna kiselina se može proizvesti i iz petrokemijskih i kemijskih sirovina kao što su aceten i etilen.

Slika 3.10 prikazuje životni ciklus PLA.



Slika 3.10. Životni ciklus PLA [3]

3.2.2. Svojstva polimera mliječne kiseline

Primjeri osnovnih proizvoda PLA mogu biti injekcijski prešani proizvodi, dvoosno orijentirani filmovi, umjetna vlakna koja se rabe za izradu odjeće. PLA ima širok spektar primjene, primjenjuje se za pakiranje (čaše, boce, filmovi), tekstil (majice, namještaj), netkani tekstil (pelene), u elektronici i kao pribor za jelo.

Ekstrudiranje je prvi korak u proizvodnji filmova i folija, to je proces u kojem se sirovina (granulat) transformira u foliju. Linije za ekstruziju mogu imati različite konfiguracije pa

primjerice mogu proizvesti ravnu foliju, dvostruku ravnu foliju ili presavijenu foliju. Mogu se dodavati razni aditivi primjerice antistatički aditivi ili usporivači sagorijevanja.

Noviji razvoj PLA i razvoj njegove postojanosti na toplinu omogućit će PLA proširenje na tržištu. Primjerice proizvodnja toplinski postojane tkanine koja se može prati pri povišenim temperaturama ili kao čaše za topla pića.

Slika 3.11 prikazuje primjenu PLA kao čaše za tople napitke.



Slika 3.11. Primjena PLA [10]

U sektoru elektronike postoji nekoliko uspješnih primjena PLA. Npr. Tvrtka *Fujitsu* proizvodi injekcijski prešane tipke za računala. Proizvode se kućišta od PLA mješavina. Tvrtka *Sony* je počela primjenjivati 15 % PLA na biosnovi za kućišta *walkmana*. [1]

PLA je biorazgradivi materijal i već je neko vrijeme poznat na tržištu u Europi. Tvrtka *Hoshino* predstavila je USB memoriju model FD-300, koja je načinjena od PLA. Biorazgradiva je te se može razgraditi na ugljični dioksid i vodu uz pomoć mikroorganizama i time ne šteti okolišu. [11] Iako je ova USB memorija biorazgradiva prije kompostacije potrebno je odvojiti metalne dijelove od plastičnih te tek tada odložiti u kompostište gdje bi se razgrađivala pod određenim uvjetima temperature i prisutnosti mikroorganizama. Ukoliko bi se ova USB memorija odlagala

u nestvrstani otpad nebi moglo doći do biološke razgradnje jer se proizvod ne bi nalazio u kontroliranim uvjetima te bi tako svejedno štetio okolišu.

Slika 3.12 prikazuje biorazgradivu USB memoriju.



Slika 3.12.. Biorazgradiva USB memorija načinjena od PLA [11]

Komercijalnu primjenu PLA zahvaljuje:

- proizvodnji iz obnovljivih izvora (npr. kukuruz, šećer)
- mehaničkim svojstvima usporedivim sa svojstvima PS
- preradbi na opremi za preradu konvencionalnih plastomera
- razgradivosti u okolišu i ljudskom organizmu
- netoksičnosti razgradnih produkata [3]

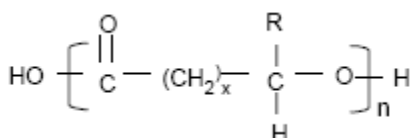
PLA se može uporabiti na sve prije navedene načine dakle može se reciklirati, kemijski uporabiti tako da je glavni mehanizam neenzimatska hidroliza od polilaktida do oligomeraa i mliječne kiseline, koje onda rabe određeni mikroorganizmi u svome organizmu. Oporabljuje se i energijski i kompostiranjem i razgrađuje u okolišu. Najprihvatljiviji od tih načina je kemijska hidroliza jer ona ponovno stvara mliječnu kiselinu od koje se mogu ponovno načiniti proizvodi od PLA, najneprihvatljivija uporaba za PLA je kompostiranje jer tako taj materijal najviše gubi, energijskom uporabom se od PLA može dobiti toplinska energija a od kompostiranja humus, što je premala cijena za mogućnosti koje taj materijal ima. [12]

3.3. Polihidroksialkanoat (PHA)

PHA sadrže bioosnovu poliestera koja je pogodna za toplinsku obradu. Prvo postrojenje pokrenuto je u Brazilu *PHB Industrial* 2000. godine. Kasnije je proizvodnju započela tvrtka *Tianan* u Kini, u Europi je to bio *DSM* u Nizozemskoj. [1]

Poput PLA, PHA su alifatski poliesteri proizvedeni fermentacijom obnovljivih izvora sirovine. Dok PLA ima dvije faze fermentacije (prvo fermentacija monomera zatim slijedi konvencionalna polimerizacija), PHA se proizvodi izravno putem fermentacije na ugljikovoj podlozi pomoću mikroorganizama. Ima kristalastu strukturu sa stupnjem kristalnosti 40 do 80 %. [1]

Na slici 3.13. prikazana je molekula PHA.



Slika 3.13. Molekula PHA [1]

Slika prikazuje formulu za generičke PHA-ove gdje je x najčešće 1 za sve komercijalno relevantne polimere, a R može biti vodikov ili ugljikovodični lanac. Proizveden je širok spektar homopolimera, kopolimera i terpolimera. [1]

3.3.1. Dobivanje polihidroksialkanoata

3.3.1.1. Dobivanje polihidroksialkanoata fermentacijom [1]

Proizvodnja PHA pomoću bakterijske fermentacije sadrži tri osnovna koraka: fermentaciju, izolaciju i miješanje. Nakon fermentacije uz prisutnost bakterija, velika fermentacijska posuda ispunjena je mineralima pomiješanim sa fermentiranim sjemenjem (koje sadrži mikrobe i bakterije). Hrane se izvorom ugljika sve dok ne počnu rasti stanice i akumulacija PHA je završena. Bakterije se mogu hraniti različitim izvorima ugljika npr. *E Coli* se hrani raznim uljima

(lipidi, saharidi itd.) i tako stvara različite sastave P(3HB-ko-HHx). *R.Eutropha* se hrani s kombinacijom glukoze i propionata te stvara P(3HB-ko-HV). Cijeli proces fermentacije traje od 38 do 48 sati.

3.3.1.2. Dobivanje PHA od usjeva [1]

Razvijena je tehnologija za proizvodnju PHA pomoću biljnog tkiva, poput sjemena ili listova, izravno fotosintezom uz pomoć ugljikovog dioksida i vode. Najveći je izazov u proizvodnji poboljšati proizvodnju PHA u biljkama uz željeni sastav monomera. Proizvodnja PHA iz biljaka je ekonomski isplativija ako postoje koproizvodi koji se mogu dobiti iz tog procesa. Osim teškoća u genskom inženjeringu, ekstrakcija PHA iz biljnog tkiva još uvijek zahtijeva znatna istraživanja.

3.3.1.3. Sadašnje i buduće sirovine za proizvodnju polihidroksialkanoata [1]

Trenutno vrsta sirovine ovisi o vrsti željenog proizvoda i o mikroorganizmima koji se primjenjuje u fermentaciji. Izvori ugljika za dobivanje PHA su:

- ugljikohidrati: glukoza, fruktoza, saharoza
- alkoholi: glicerol, metanol
- alkani: od heksana do dodekana
- organske kiseline: butirat.

Kako bi proizvodnja PHA na bioosnovi postala održiva na tržištu i isplativa, proizvodnja samog polimera mora biti jeftinija od dobivanja sirovina za taj polimer u koje se ubrajaju:

- ugljikohidrati: melasa, škrob, sirutka, laktoza iz sirutke
- alkoholi: otpad iz proizvodnje biodizela, glicerol + metanol, glicerol
- masti i ulja: masti iz biljnog i životinjskog otpada
- organske kiseline: mliječna kiselina iz mliječne industrije.

3.3.2. Svojstva i primjena polihidroksialkanoata

Danas se komercijalno dostupni PHA oblikuje injekcijskim prešanjem, ekstrudiranjem te rabi kao premaz za papir. Injekcijski prešani i ekstrudirani proizvodi PHA pokrivaju širok raspon primjene kao što su pribor za jelo, ambalažu (vreće, sanduci, pjene), proizvode za osobnu njegu (drške četkica za zube), uredski materijal (olovke), igračke i druge kućanske potrepštine. PHA se

može ekstrudirati u vlakna npr. *Biocycle* nudi PHA vlakna koja se mogu primjenjivati za proizvodnju automobilskih tepiha, zubnih konaca, filtera cigareta itd.

Danas je primjena u pakiranju najrasprostranjenije tržište za PHA. U budućnosti će se to promijeniti te će postojati raznolikiji proizvodi na tržištu. Osim za jednokratnu uporabu proizvođači PHA trude se proizvesti trajne proizvode (npr. kupaonski pribor). PHA je obećavajući materijal za primjenu gdje se od materijala očekuje da bude biorazgradiv i da je načinjen od obnovljivih izvora te da ima svojstva koja sintetski polimeri ne mogu zadovoljiti. Zbog dobrih svojstava PHA se može primjenjivati u medicini zbog biokompatibilnosti, kod zarastanja rana u ortopediji te proizvodnji lijekova. [1] Također proizvodi se kao konac za šivanje u medicini što omogućuje zarastanje rane i ujedno razgradnju konca te nije potrebno naknadno vaditi konac, te za stvaranje umjetnog jednjaka ili krvnih žila.

Slika 3.14. prikazuje primjenu PHA za sanitarni pribor.

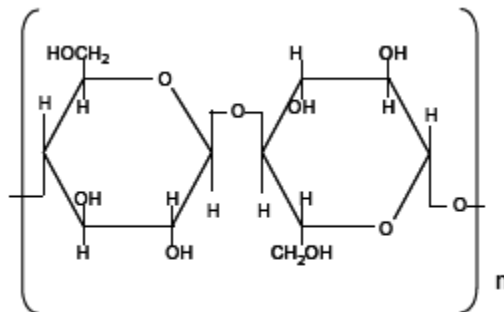


Slika 3.14. Primjena PHA [13]

3.4. Celulozni polimeri

Celuloza je vlaknasta tvar bijele boje, bez okusa i mirisa. Netopiva je u vodi i organskim otapalima, gradivni dio je staničnih stijenki biljaka te najrašireniji organski spoj u prirodi. Celuloza je polisaharid $(C_6H_{10}O_5)_n$ sastavljen od dugih nizova međusobno povezanih molekula monosaharida glukoze, a kemijski se razlikuje od škroba i ostalih polisaharida. U gotovo čistom stanju nalazi se u pamuku (95 %), a u drvu je ima 40 % do 50 %. Također je pronađena u stanicama zelene alge i u membranama većine gljivica. [14]

Na slici 3.15. prikazana je struktura celuloze.



Slika 3.15. Struktura celuloze [1]

Celuloza je kompleksni polisaharid s kristalnom strukturom i kemijski je vrlo slična škrobu. Ima dugu povijest u plastičnoj i neplastičnoj primjeni. Povećani interes za takve polimere u posljednjih nekoliko godina povezan je s razvojem industrije posebice u Kini, i potrebom za obnovljivim izvorima te ekološki prihvatljivim proizvodima.

Celulozni polimeri proizvode se izdvajanjem ili kemijskom modifikacijom prirodne celuloze.

Najvažnije skupine celuloznih polimera su:

- celulozni esteri - razlikuju se neorganski celulozni esteri (posebno celulozni nitrat) i organski celulozni esteri (celulozni acetat)
- celulozni eteri (karboksimetilna celuloza) i
- regenerirana celuloza (celofan i celulozna vlakna)

Regenerirana celuloza je zasad najprimjenjivija od te tri skupine, slijede celulozni esteri te celulozni eteri. Neorganski celulozni esteri i celulozni eteri mogu se svrstati u skupinu celuloznih polimera za neplastičnu primjenu dok ostale tvorevine spadaju u celuloznu plastiku.

3.4.1. Celulozni polimeri za neplastičnu primjenu

3.4.1.1. Neorganski celulozni esteri [1]

Celuloza se prvo primjenjivala kao osnova za polimere sredinom 19. stoljeća. Prvotno su to bile prevlake i vlakna. Jedna od celuloznih prevlaka je celulozni nitrat koji se koristi kao glavni materijal za fotografske emulzije. Danas je celulozni nitrat najvažniji i jedini industrijski proizvedeni neorganski celulozni ester. Ostali celulozni esteri, primjerice celulozni sulfati i fosfati, nisu od tolike ekonomske i industrijske važnosti. Celulozni nitrat se i danas primjenjuje za eksplozive i lakove.

3.4.1.2. Celulozni eteri

Celulozni eteri počeli su se razvijati 1920. i 1930. godina, a i danas su od velike važnosti. Najznačajniji celulozni proizvodi prisutni na tržištu su karboksimetilna celuloza, hidroksietilna celuloza i hidroksipropilna celuloza. Tržište celuloznim eterima još uvijek raste. Primjenjuju se za hranu, osobnu njegu, u farmaciji, u proizvodnji boja. [1]

Slika 3.16 prikazuje *Vegokol* cementni proizvod izrađen od celulozних etera. Koristi se za ljepljenje zidnih, podnih i fasadnih keramičkih pločica, kao i betonskih elemenata.



Slika 3.16. *Vegokol* [15]

3.4.2. *Celulozna plastika*

3.4.2.1. *Organski celulozni esteri [1]*

Tijekom 20-tih i 30-tih godina prošlog stoljeća intenzivna istraživanja na područjima polimera na bioosnovi iznijela su organske celulozne estere kojima je bila namjena zamijeniti celulozne nitratre. Primjenjuju se i dan danas nakon 70 godina a najvažniji su celulozni acetat (CA), celulozni acetat propionat (CAP) i celulozni acetat butirat (CAB). Primjenjuju se za filtere cigareta, kao tekstilna vlakna u farmaciji.

3.4.2.2. *Regenerirana celuloza [1]*

Danas je regenerirana celuloza najprimjenjiviji polimer na bioosnovi. Primjenjuje se u proizvodnji vlakana i prevlaka. Umjetnim putem stvorena celulozna vlakna predstavljaju najvažniju primjenu regenerirane celuloze. Ne samo da su ta vlakna najvažniji komercijalni proizvod nego premašuju proizvodnju bilo koje druge proizvodnje plastike temeljene na bioosnovi.

3.4.2.3. Umjetno stvorene celulozne prevlake [1]

Umjetno stvorene celulozne prevlake dobivaju se iz regenerirane celuloze (celuloznog hidrata, tzv. celofana) ili od celuloznog estera (celuloznog acetata), a primarna primjena su bile prevlake za omotavanje.

Celofan je po prvi put stupio u uporabu 1924. godine. Prednost celofana bila je njegova prozirnost i sjaj. Za vrijeme II. svjetskog rata celulozni je acetat imao primjenu kao zamjena za celulozni nitrat zbog njegove eksplozivne prirode. Tijekom istog razdoblja prevlake, tekstil i ostali proizvodi izrađivali su se od celuloznih acetata. Danas se celulozni acetat primjenjuje kod fotografskih filmova i dekorativnih materijala.

3.4.3. Dobivanje celulozne plastike (uključujući vlakna) [1]

Celulozni polimeri prvenstveno se proizvode od drva, a ponekad i od pamučnih vlakna. Pamučna vlakna sadrže 95 % čiste celuloze i malu količinu proteina, pektina i neorganskih nečistoća. Postoje dva načina da se odvoji celuloza od ostatka drvnih sastojaka. Obje metode, sulfitna pretvorba i prehidrolizijska pretvorba, rabe visoke tlakove i mnoge kemikalije za razdvajanje celuloze od lignina i hemiceluloze kako bi se postigla 97 % celulozna čistoća. Proizvodnja proizvoda od regenerirane celuloze, primjerice viskozna vlakna i celofan, započinje izdvajanjem celuloze iz drveta te tretiranjem s jakim alkalijama (kaustična soda). Nakon zrenja tijekom kojeg se pojavljuje depolimerizacija dodaje se ugljični disulfid. Dolazi do oblikovanja u žutu kuglicu koja se naziva celulozni ksantat koji se lako otapa u kaustičnoj sodi. Od toga nastaje viskozna žuta otopina poznata kao *viskoza*. *Viskoza* se tada ekstrudira u kiseloj kupki kako bi se regenerirala u vlakna i filmove.

3.4.4. Svojstva celulozne plastike

Svojstva celulozne plastike slična su pamučnim vlaknima, lako se bojaju i biorazgradiva su. Celulozni biopolimeri imaju dobra mehanička svojstva ali su osjetljivi na vlagu. Celofan bez primjesa je bez mirisa, bez okusa i proziran. Celofan s prevlakom je niske propusnosti na vodene pare i kisik i može se primijeniti za brtvljenje. Taj film celofana je premaz nitroceluloze ili poli(viniliden-klorida) (PVDC) koji poboljšavaju postojanost na vlagu i povišene temperature. Celulozni esteri i eteri sadrže 25 % plastifikatora i pogodni su za plastomernu obradu. Mnogi

drugi celulozni derivati pogodni su za stvaranje filmova ali su jednostavno preskupi za uporabu. Celulozni acetat, celulozni butirat i celulozni propionat su tvrdi, otporni na abraziju i pucanje ali nisu otporni na vremenske utjecaje.[1]

Filmovi od celuloznog acetata rabe se kao podloga za fotografske filmove, kao dekorativni materijal te kao električni izolatori. Celuloza nastala uz pomoć bakterija je kemijski čista, bez lignina i hemiceluloze i ima visoku kristalnost i visok stupanj polimerizacije koja je izdvaja od drugih oblika celuloze. Može se primijeniti za proizvodnju materijala relativno visoke čvrstoće. Međutim visoki troškovi i niski prinosi predstavljaju veliku prepreku u primjeni.

Slika 3.16 prikazuje ljepljivu traku od celuloznog acetata.



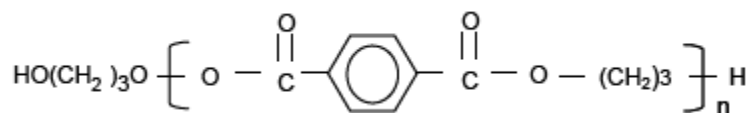
Slika 3.16. Celulozni acetat [16]

4. NERAZGRADIVI POLIMERI NA BIOOSNOVI

4.1. Poli(trimetilen-tereftala) (PTT)

Poli(trimetilen-tereftalat) (PTT) je linearni aromatski poliester proizveden polikondenzacijom 1,3-propandiola (trimetilen glikol ili PDO) s pročišćenom tereftalatnom kiselinom (PTA) ili dimetil-tereftalatom (DMT). Prema tijeku proizvodnje oba monomera, diacil⁸ i diol⁹, dobiveni su iz petrokemijskih sirovina. Proizvodnju PDO na biosnovi razvila je i komercijalizirala tvrtka *DuPont Tate & Lyle LCC. DuPontov bio-PDO™* Proizveden je aerobnom fermentacijom glukoze iz škroba kukuruza. [1]

Slika 4.1 prikazuje molekulu poli(trimetilen-tereftalata).



Slika 4.1. Molekula poli(trimetilen-tereftalata) [1]

PTT ima vrlo dobra svojstva, sadržava kombinaciju krutosti, čvrstoće i postojanosti na toplinu. Može se upotrijebiti za proizvodnju vlakana za tepihe i industrijske tkanine gdje se traži elastičnost, trajnost, statička te toplinska postojanost. Kada je pomiješan s drugim polimernim materijalima mogu mu se poboljšati fleksibilnost i preradljivost ekstrudiranjem.

PTT je po prvi puta sintetiziran 1941. U kasnim 60-tim godinama 20. stoljeća *Shell* je pokušao komercijalizirati PTT ali bezuspješno zbog njegove visoke cijene. PTT je komercijalizirala tvrtka *Revisited* 1990. [1]

⁸ Diacili su organski spojevi sa dvije acilne skupine

⁹ Dioli su organski spojevi koji sadrže dvije hidroksilne skupine (-OH skupine)

Slika 4.2 prikazuje tkanje tepiha čija su vlakna načinjena od PTT-a.



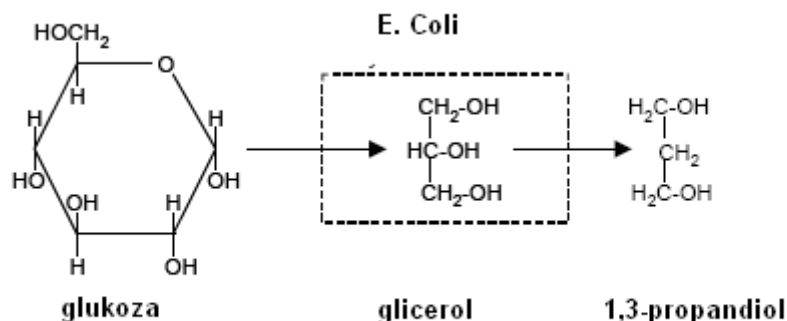
Slika 4.2. Tepih od PTT vlakana [17]

4.1.1. Dobivanje poli(trimetilen-tereftalata)

4.1.1.1. Od biomase do 1,3-propandiola [1]

PDO na biosnovi proizvodi *DuPont Tate & Lyle Join Venture* putem fermentacije glukoze. Fermentacija se odvija djelomično u prirodi, a sastoji se od dva koraka; prirodni kvasci prvi fermentiraju glukožu u glicerol, nakon toga mikrobi fermentiraju glicerol u 1,3-propandiol. U patentiranom procesu kojeg je razvio *Dupont s Genercorom*, glukoza dobivena mljevenjem kukuruza metabolizirana je od genetski manipuliranog mikroorganizma *E.Coli 12*. Ovaj mikroorganizam pretvara glukožu u 1,3-propandiol.

Slika 4.3 prikazuje tijek fermentacije glukoze sve do nastajanja PDO.



Slika 4.3. Tijek fermentiranja glukoze sve do nastajanja PDO [1]

*E. Coli*2 smještena je u spremniku za fermentaciju zajedno s vodom, glukozom, vitaminima, mineralima i kisikom. Nakon što mikroorganizam obuhvati glukozu, stvaraju se 3 molekule ugljika. 1,3-PDO se tada izdvaja iz fermentirane smjese filtriranjem i isparavanjem. Nakon toga slijedi pročišćavanje destilacijom. 1,3-PDO se pojavljuje kao bistra, viskozna kapljevina.

4.1.1.2. Od 1,3-propandiola do poli(trimetilen-tereftalata) [1]

PTT se može proizvesti bilo transesterifikacijom dimetil-tereftalata (DMT) s PDO ili putem esterifikacije počevši s pročišćenom tereftaltnom kiselinom (PTA). Polimerizacija se odvija kontinuirano i slična je proizvodnji PET-a. U prvoj fazi polimerizacije snizuje se molekulska masa uz prisutnost viška PDO. U drugoj fazi polimerizacije lanac raste zbog izdvajanja PDO. Pucanje lanca može se pojaviti u svakom trenutku tako da oba monomera moraju biti čista. Kako reakcija napreduje sve je teže ukloniti tragove PDO. To se tada odvija na način da niz reaktora radi pod postupno sve višim temperaturama i sve nižim tlakovima. U posljednjem koraku nastaje vrlo viskozna smjesa koja je rastaljena i pomiješana s aditivima.

Budući da je proizvodnja PTT-a slična proizvodnji PET-a moguće je prenamijeniti postrojenja PET-a u ona za proizvodnju PTT-a. Troškovi za pretvorbu pogona PET u PTT iznose između 10 % i 20 % troškova gradnje novog pogona. To ukazuje na mogući rast proizvodnje PTT-a u narednih nekoliko godina.

4.1.2. Svojstva i primjena poli(trimetilen-tereftalata)

U prvih nekoliko godina proizvodnja PTT-a bila je usmjerena na proizvodnju vlakana (tepiha, tekstila). To područje primjene proširilo se na automobilski sektor električne i elektroničke sustave, na industrijske i potrošačke proizvode. Od PTT-a se očekuje da će zamijeniti PET no još uvijek je cijena PET-a niža. Također, mogao bi zamijeniti PET u proizvodnji plastičnih boca, naljepnica, flastera, itd. [1]

PTT ima svojstva slična PET-u (čvrstoću, krutost, toplinsku postojanost) sa svojstvima PBT (nisko talište, brza kristalizacija), također slična su svojstvima poliamida (PA6 i PA6,6) i polipropilenskih vlakna (PP).

Polimer na slici 5.4 razvila je tvrtka *DuPont*TM, taj se polimer dobiva iz 1,3-PDO na bioosnovi, a komercijalni naziv mu je *Sorona*[®]. *Sorona*[®] je dobila nadimak „pametna“ polimer jer zadržava kombinaciju svojstava poliester i poliamida. Ova vlakna otporna su na UV zračenje, zadržava postojanost boja te je zbog toga pogodan za izradu kupaćih kostima i sportske opreme. Dobiva se od 1,3-PDO na bioosnovi iz procesa fermentacije šećerne trske. [26]



Slika 5.4.. Primjena PTT-a [18]

4.2. Poliamid (PA)

Poliamid je općeniti naziv za dugolančani poliamid koji ima skupinu amida [-CONH] kao dio glavnog polimernog lanca. Proizvodnja poliamidnih vlakana preplavila je tržište 1939. sa sveprisutnim najlonskim čarapama, prodano je više od 64 milijuna primjeraka i do danas većina ljudi poistovjećuje *najlon* s tim vlaknima. Komercijalno dostupan poliamid na biosnovi je PA11. [1]

Poliamidi se primjenjuju u mnogim područjima primjene. U Europi najveće i najbrže rastuće tržište za poliamide je automobilski sektor koji ima godišnji rast od 4 %.

4.2.1. Dobivanje poliamida na biosnovi

Poliamidi se dobivaju reakcijom kondenzacije između diamina¹⁰ i diacila. Poliamidi su polimeri kojima su ponavljajuće jedinice vezane amidnim vezama. Različite poliamidne skupine razlikuju se po broju atoma ugljika u monomeru. Komercijalno se poliamidi dobivaju izravno iz dikarboksilne kiseline i diamina, ε-aminokiseline ili laktama. [1]

4.2.2. Svojstva i primjena poliamida

Kvaliteta PA temelji se na kombinaciji njegovih svojstava. Ključna svojstva su postojanost na ulja i otapala, žilavost, otpornost na umor i otpornost na abraziju, otpornost na slabije trenje i puzanje, postojanost pri povišenim temperaturama i dobar izgled.

PA6 je amorfan polimer s visokim talištem od 228 °C. Ima izvrsna mehanička svojstva, dobru žilavost i visoku dinamičku izdržljivost. Poliamid 6 je najisplativiji poliamid, lako se prerađuje i posjeduje izvrsnu žilavost. Nije postojan na jake kiseline, mekši je od drugih poliamida te nije otporan na oksidaciju. Primjenjuje se za izratke otporne na trošenje, u elektroindustriji, brtve, spojnice, dijelove strojeva u tekstilnoj industriji.

¹⁰ Diamini su organski spojevi sa dvije amino skupine.

Slika 4.5 prikazuje granulat PA6.



Slika 4.5. Granulat PA6 [19]

PA11 na bioosnovi dobiva se od ricinusovog ulja. Kao materijal ima odličnu dimenzijsku stabilnost i ima manju otpornost na lom zbog nižeg tališta. Primjenjuje se za izradu fleksibilnih kemijski postojanih cijevi koje su opterećene visokim tlakovima (npr. hidraulične cijevi). Ima široku primjenu, npr. cijevi za naftu, hidraulička crijeva za vozila, električne i optičke kabele, medicinske šprice, za pakiranje hrane, potplate sportske obuće. U prahu se primjenjuje kao antikorozivni premaz. PA11 se primjenjuje kao zamjena za PE-HD (polietilen visoke gustoće) cijevi i metalne cijevi. PA11 je dostupan u prahu gdje se primjenjuje u elektrostatskom prskanju. Ne upijaju vodu kao ostali poliamidi. PA 11 je najsavjetljiviji i najmekši poliamid i posjeduje dobru postojanost prema većem broju kemikalija. Primjenjuje se za opterećene dijelove u industriji strojeva; zupčanike, valjke pumpe i brtve.

PA610 ima dobru postojanost pri nižim temperaturama, slabo je higroskopan, ima dobru dimenzijsku stabilnost i nisku gustoću. Primjena ovog materijala slična je kao i za poliamid 6. Ima izvanredna mehanička svojstva, nizak faktor trenja, visoko talište, dobru žilavost i lako se oblikuje.

PA66 ima visoko talište od 269 °C, primjenjuje se u automobilskoj industriji, električnim i elektronskim sklopovima. Ima slična svojstva kao i poliamid 6. Ima dobru otpornost na trošenje. Primjenjuje se kao spremnik za gorivo, na dijelovima gdje se zahtijeva velika otpornost na

trošenje i gdje se traži krutost i tvrdoća, primjenjuje se za komplicirane dijelove kućanskih uređaja.

Poliamid na biosnovi je teorijski 100 %-tna zamjena za sintetski proizveden PA. [1]

Slika 4.6 prikazuje primjenu PA.

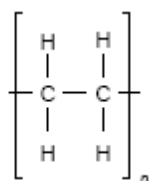


Slika 4.6. Primjena PA [20]

4.3. Polietilen (PE)

Pojava polietilena na biosnovi na tržištu nije novost. Mala, ali značajna količina etanola se rabila 1970. za dobivanje etilena i proizvodnju PE-a, PVC-a i stirena. Proizvodnja plastike na biosnovi prestala je kad je cijena nafte pala početkom 90-tih godina 20. stoljeća i polietilen na biosnovi opet je zamijenjen petrokemijskim. S obzirom na stalan porast cijene nafte proizvodnja polietilena na biosnovi opet je postala atraktivna. [1]

Na slici 4.7. prikazan je gradivni blok polietilena.



Slika 4.7. Gradivni blok PE [1]

4.3.1. Dobivanje polietilena [1]

Od 2010. nadalje polietilen na biosnovi proizvodi se u Brazilu od bioetanola koji se dobiva od šećerne trske. Polietilen na biosnovi može se proizvesti od šećerne trske ili od kukuruznog škroba, pšenice ili drugih žitarica. Proces proizvodnje PE-a od šećerne trske započinje čišćenjem, rezanjem i mljevenjem; nusproizvod su vlakna šećerne trske koja su zapravo otpaci šećerne trske. Taj otpad se često primjenjuje kao primarni izvor goriva za mlinove koji služe za mljevenje šećerne trske. Izgaranje tog otpada proizvodi dovoljno topline da pokrije potrebe proizvodnje mljevenja šećerne trske. Ovisno o postrojenju višak toplinske i/ili električne energije može se generirati i prodavati korisnicima na mrežu. Sok proizveden mljevenjem šećerne trske ima u prosjeku 12 do 13 % saharoze i anaerobno se fermentira u etanol prema reakciji:

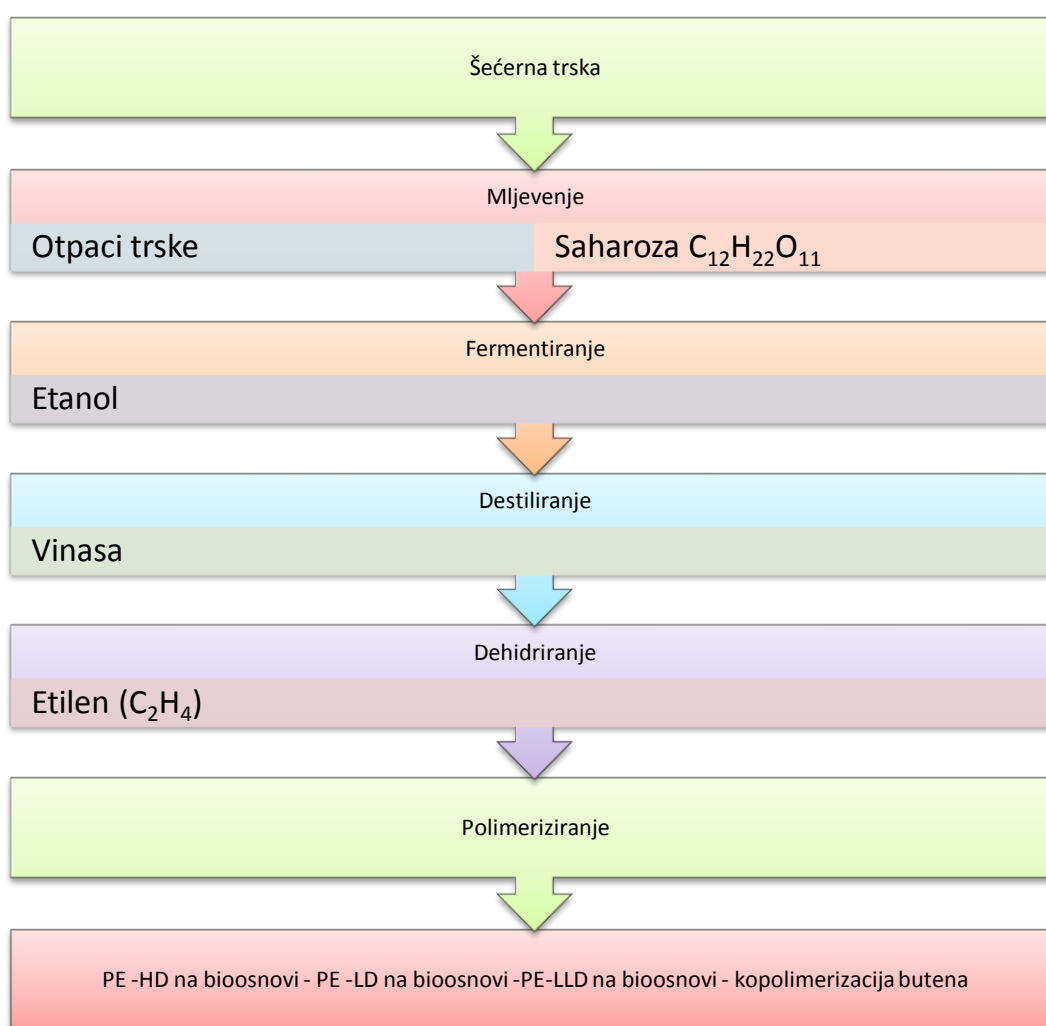


Etanol se destilira kako bi se iz njega uklonila voda i dovelo do mješavine hidroetanola. Destilacija stvara drugi proizvod koji se zove *vinasa* koji se najčešće primjenjuje kao gnojivo. Etanol se tada dehidrira pri visokim temperaturama pomoću jakih katalizatora kako bi se proizveo etilen.



Polietilen je daleko najvažniji proizvod nakon etilena. Postoje različite vrste polietilena od kojih su najvažniji polietilen visoke gustoće (PE-HD), polietilen niske gustoće (PE-LD) i linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD). PE-LLD je kopolimer etilena i butena, heksana ili oktana. Osim tih polimera, etilen se koristi u velikim količinama za proizvodnju poli(vinil-klorida) (PVC-a), poli(etilen-tereftalata) (PET-a), polistirena i poliola za poliuretane.

Slika 4.8 prikazuje shematski pregled proizvodnje polietilena na bioosnovi.



Slika 4.8. Shematski pregled proizvodnje PE na bioosnovi [1]

4.3.2. *Svojstva i primjena polietilena*

PE na biosnovi ima ista kemijska, fizikalna i mehanička svojstva kao i petrokemijski polietilen. Zbog svojih plastomernih svojstava PE na biosnovi je pogodan za mehaničko recikliranje. Kao i petrokemijski polietilen i polietilen na biosnovi nije biorazgradiv. Zbog svojih svojstava jednakih petrokemijskom polietilenu potencijalno je moguće prenamijeniti petrokemijsku proizvodnju PE u onu za proizvodnju PE na biosnovi. Za preradu PE mogu se primjenjivati isti strojevi kao i za petrokemijski proizvedeni PE. Primjenjuju se kao prozirne vrećice različitih dimenzija, za zamatanje proizvoda, cijevi.

Slika 4.9 prikazuje primjenu polietilena.



Slika 4.9. Polietilen [21]

4.4. Poliuretan (PUR)

Poliuretani su polimeri koji imaju ponavljajuću uretansku skupinu [-NH-CO-O] u glavnom lancu, uvedeni su komercijalno 1954. Imaju vrlo široku primjenu i dostupni su u različitim oblicima, od fleksibilnih ili krutih pjena do elastomera, premaza, ljepila, brtvila. PUR se nalazi na 6. mjestu najprodavanijeg plastičnog materijala u svijetu nakon PE-HD, PE-LD, PP, PVC i PE-LLD. PUR se dobiva reakcijom dvaju sastojaka; poliola¹¹ i izocijanata¹². Do sada je izocijanat bio načinjen isključivo iz petrokemijskih sirovina. Međutim polioliol se može proizvesti i iz obnovljivih izvora kao što su sojino ulje, ricinusovo ulje, suncokretovo ulje i repičino ulje. [1]

4.4.1. Dobivanje poliuretana [1]

PUR se proizvodi poliadiციjskom reakcijom izocijanata koja može biti difunkcionalna ili polifunkcionalna s diolom ili polioliolom (alkohol sa više od dvije reaktivne hidroksilne skupine) koji stvara linearne, razgranate ili umrežene polimere. Ostali reagensi niskomolekulnih masa kao što su punila mogu se dodavati tijekom poliadiციjskog procesa isto kao i aditivi, katalizatori, punila.

Izocijanat može biti aromatski ili alifatski. Više od 90 % PUR-a proizvodi se od aromatskih izocijanata.

Tipični industrijski pokretači su etilen-glikol (EG), 1,2-propandiol (PG), bisfenol (BPA), trimetil-propan (TMP), sorbitol, saharoza, pentaeritritol, voda, etilendiamin (EDA) i diamin-toluen (TDA). Dugi lanac polieteskog poliola uglavnom se primjenjuje za dobivanje fleksibilne pjene. Kratki lanci polieter poliola se uglavnom koriste za dobivanje krutih pjena. Poliesterski polioli nastaju polikondenzacijom od glikol poliola s dikarboksilnom kiselinom. Često primjenjivani glikoli su etilen glikol (EG), dietilen glikol, 1,2-propandiol (PG), 1,4-butandiol i trimetil-propan (TMP). Obično se primjenjuju sukcińska, adipińska i ftalna kiselina te tereftalatna kiselina. PUR proizveden od poliesterskog poliola se uglavnom se primjenjuje kao elastomer te za boje ili premaze.

¹¹ Polioliol je alkohol koji sadrži više hidroksilnih skupina.

¹² Izocijanat je funkcionalna skupna atoma $-N=C=O$ (1 dušik, 1 ugljik, 1 kisik), može sadržavati više izocijanatnih skupina. Izocijanat koji ima dvije izocijanatne skupine se naziva diizocijanat. Diizocijanati se proizvode za stvaranje reakcija s polioliolima u proizvodnji poliuretana. [22]

4.4.2. Svojstva i primjena poliuretana

Fizička i kemijska svojstva PUR-a variraju u širokom rasponu i ovise o konstitutivnim monomerima i uvjetima reakcije. U usporedbi s PUR-om od poliesterskog poliola, poliester PUR je otporniji na ulja, masti, otapala i oksidaciju. Ima bolja svojstva vezana uz naprezanja i kidanje, postojanost na koroziju, abraziju, adheziju te dimenzijsku stabilnost. S druge strane poliesterski PUR je osjetljiv na mikrobiološku razgradnju. Korištenje dugih lanaca poliola u proizvodnji poliesterskog poliola rezultira da PUR ima veću fleksibilnost i hidrolitičku stabilnost. Iako su većina poliuretana duromeri, neke vrste PUR-a su elastomeri ili plastomeri te mogu biti injekcijski prešani, ekstrudirani ili kalandrirani.[1] Poliuretanski proizvodi poput tvrdih pjena primjenjuju se kod izolacije zidova, krovova i ugrađuju se u klima uređaje. Poliuretanski elastomeri primjenjuju se u proizvodnji potplata sportske obuće, kao pjene za jastuke, tepihe i automobilska sjedala.

Slika 4.10. prikazuje tvrdu pjenu PUR-a koja se primjenjuje kao izolacija.



Slika 4.10. Primjena PUR-a [23]

5. RAZGRADNJA POLIMERA NA BIOOSNOVI

Posljedice razgradnje polimera na bioosnovi su smanjenje molekulne mase, povećava se krutost i dolazi do otvrdnjavanja. Mehanička, električna i reološka svojstva se pogoršavaju. Polimeri na bioosnovi koji nisu biorazgradivi mogu sadržavati dodatke koji se izlučuju u okoliš tijekom dugotrajnih odlaganja. Najbolje rješenje bilo bi stvoriti biorazgradive dodatke.

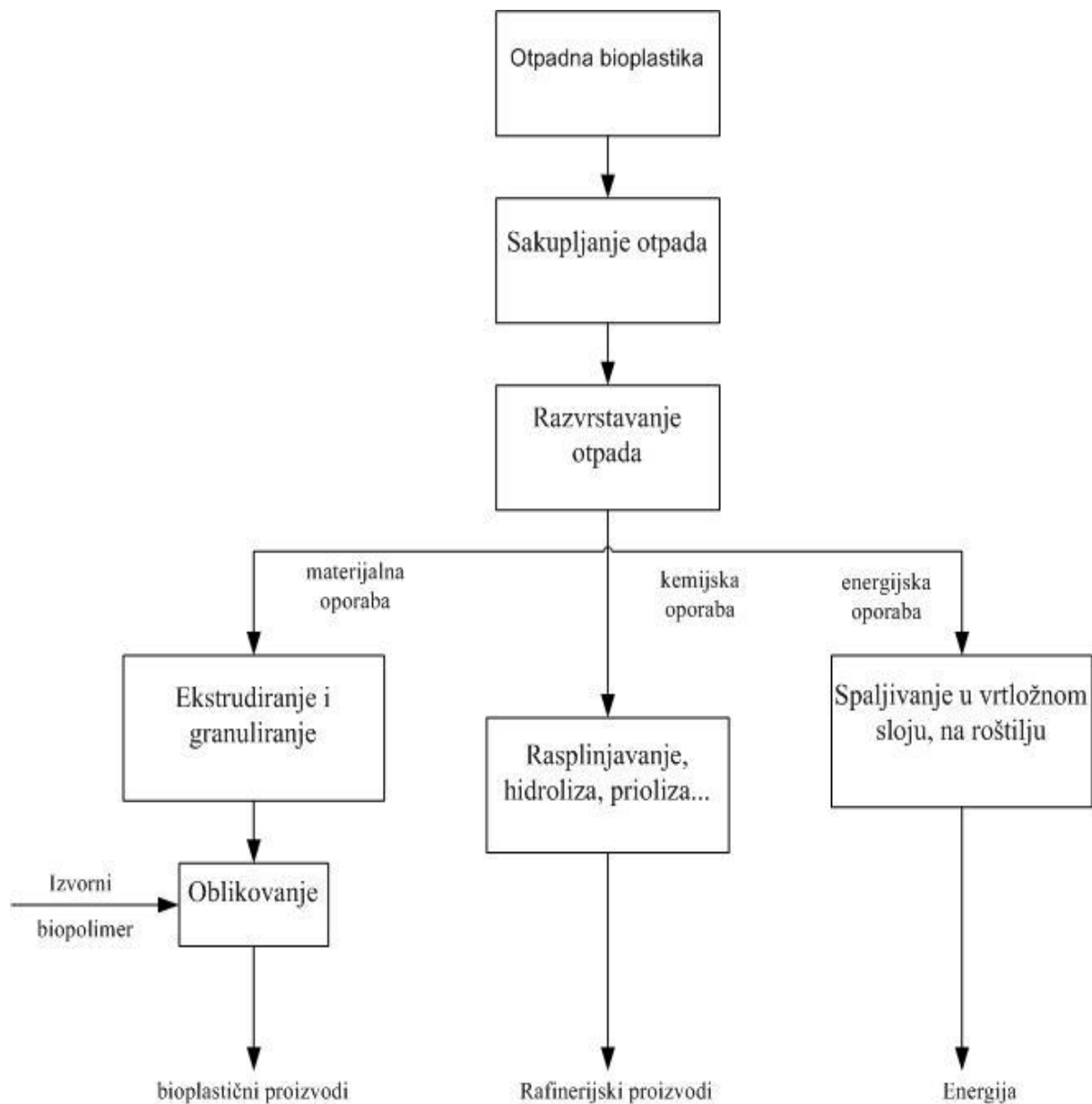
Većina polimera na bioosnovi može se oporabiti na načine kao i petrokemijski polimeri, problem je što nema dovoljno adekvatnih sakupljališta kao što to ima za petrokemijski dobivene polimere. Taj se nedostatak javlja zbog neupućenosti ljudi i slabih ili gotovo nikakvih poticaja od strane države za oporabom takve plastike.

Izvori plastičnog otpada na bioosnovi su različiti pa postoje i različiti sustavi razvrstavanja. Iz miješanog otpada najteže je razvrstati plastiku na bioosnovi koju treba odvojiti od ostalih materijala i razvrstati u pojedine skupine. Razvrstavanje otpada može se vršiti ručno ili automatizirano. Automatizirano razvrstavanje zahtijeva veće količine otpada jer su velika kapitalna ulaganja, dok ručno razvrstavanje zahtijeva manja kapitalna ulaganja ali je visoka cijena rada. [3]

Razvrstavanje je osnovni dio procesa oporabe zbog nekompatibilnosti većine polimera na bioosnovi (1 % nekompatibilnog polimera na bioosnovi degradira svojstva ukupnog reciklata) te zbog toga jer su proizvodi od miješane bioplastike promjenjivih svojstava.

Biopolimeri i plastični materijali mogu se na kraju životnog vijeka zbrinuti na tri načina, mehaničkim recikliranjem, kemijskom oporabom i energijskom oporabom, uz to se biorazgradivi polimeri koji udovoljavaju zahtjevima norme EN 13432 mogu zbrinuti i na još jedan način, kompostiranjem.

Slika 5.1 prikazuje mogućnosti i sistematizaciju uporabe bioplastične ambalaže.



Slika 5.1. Mogućnost uporabe bioplastične ambalaže [3]

5.1. Energijska uporaba

Otpad se može primjenjivati kao nova sirovina nakon završetka životnog vijeka plastičnog, a tako i bioplastičnog proizvoda. Plastični otpad ima veliku kalorijsku vrijednost.

Energijska se uporaba plastičnog otpada provodi u energanama na otpad u svrhu dobivanja topline i električne energije i provodi se spaljivanjem razvrstane plastike ili u termoelektranama gdje zamjenjuju dio goriva. Efikasnost energijske uporabe i emisije u okoliš ovise o vrsti sustava (peći) za spaljivanje. U praksi su najčešća tri tipa spaljivanja spaljivanje na roštilju, spaljivanje u rotacijskoj peći i spaljivanje u vrtložnom sloju. [3]

Prednosti energijske uporabe su:

- drastično smanjenje volumena otpada (~ 90 %)
- kontrolirana detoksikacija (sterilizacija) otpada - na odlagalištima su emisije toksina nekontrolirane
- gotovo cijeli sadržaj ugljika prelazi u CO₂ - na odlagalištima se stvara i metan koji je staklenički plin i šteti okolišu ali se može iskoristiti kao gorivo, nastaje zbog razgradnje organskog otpada.
- emisija dioksina gotovo beznačajna
- anorganske komponente mineraliziraju se u inertne i neutralne mješavine
- to su u stvari energane-toplane na otpad
- energijskom uporabom komunalnog otpada (u kojem plastika ima 30 % kalorijskog udjela) moguće je podmiriti oko 1/3 ogrjevne topline kućanstava u urbaniziranim sredinama
- plastični otpad može se koristiti kao zamjena fosilnih goriva (cementne peći) zbog svoje visoke ogrijevne vrijednosti. [3]

Prednosti energijske uporabe je da se tim načinom može uporabiti sav otpad koji ima visok udio ugljika te se ugljik iz biopolimera vraća u biosferu. Nedostaci su mogućnost onečišćenja ukoliko je postrojenje loše projektirano ili se njime loše upravlja. Spaljivanje otpada je najzastupljenija uporaba otpada u Europi. Biopolimeri koji su načinjeni iz obnovljivih izvora bogatim ugljikom prilikom ovakve uporabe ispuštaju samo CO₂ kojeg rabe biljke od koji je ta plastika načinjena. Ovaj CO₂ ne dovodi do povećanja stakleničkih plinova u atmosferi. Energijska uporaba je ponekad bolja opcija od kompostiranja jer nisu svi biopolimeri i biorazgradivi. [24]

Slika 3.2. prikazuje spalionicu otpada u Beču.



Slika 3.2. Spalionica Spittelau, u Beču, Austrija [3]

5.2. Materijalna uporaba

Materijalna uporaba obuhvaća postupke kojima se zatvara tok materijala i proizvoda zbog gospodarskih i ekoloških ciljeva. Materijalna uporaba ili recikliranje je najpoznatiji oblik uporabe polimera koji se obavlja taljevinskim postupcima. U tom se postupku plastični otpad toplinom prevodi u taljevinu te se od njega oblikuju nove tvorevine.

Materijalnu uporabu se može podijeliti na:

1. Primarno recikliranje – recikliranje homogenog (čistog) plastičnog otpada (npr. otpada s proizvodne linije)
2. Sekundarno recikliranje – recikliranje uporabljenih proizvoda (homogenog i heterogenog plastičnog otpada) [3]

Bioplastika je samo još jedan teret na odlagalištu ukoliko se ne oporabi na neki način. Bez tehnologije i infrastrukture za uporabu ovih materijala, bioplastika najčešće biva prije bačena nego reciklirana ili kompostirana. Kupci bi trebali istražiti sve mogućnosti kako bi smanjili otpad i pridonijeli okolišu, trebali bi istražiti može li se bioplastičan proizvod za jednokratnu uporabu ikako oporabiti. Recikliranje bioplastike u zatvorenom ciklusu recikliranja mogla bi imati veću ekološku prednost od kompostiranja jer na taj način se gubi manje energije i materijala. Kupci mogu pomoći da se ubrza razvoj recikliranja bioplastike ukoliko bi proizvođači na specifikaciji proizvoda ostavili osnovne podatke o ambalaži, primjerice na koje se načine može oporabiti, gdje je odlagati, od kojeg je biopolimera načinjena. Veliki broj bioplastičnih proizvoda danas dostupnih ima oznaku da se mogu kompostirati. Kupci mogu pomoći da se razvije potrebna infrastruktura kako bi se bioplastika kompostirala, dok kritična masa ne počne podupirati i infrastrukturu za recikliranje. Proizvođači su odgovorni za proizvodnju proizvoda koji će i na kraju svog životnog vijeka imati ulogu. Proizvođači, trgovci, korisnici svi moraju raditi zajedno kako bi stvorili i iskoristili najveće mogućnosti koje uporaba bioplastike nudi. Isto tako u slučaju plastičnih vrećica ili ostalih proizvoda, proizvodi na bioosnovi mogu smetati u konvencionalnom recikliranju plastičnih filmova. Filmovi i vrećice od kompostabilne bioplastike trebale bi se odlagati na odgovarajuća mjesta za prikupljanje organskog otpada ili na kompostišta. Prije uvođenja tih potencijalno destabilizirajućih proizvoda, proizvođači i trgovci trebali bi reciklirati proizvode kako bi se razvio ekonomski održiv sustav za uporabu bioplastike. Prijelaz na bioplastiku mogao bi izazvati poremećaje u sadašnjem sustavu, ali cilj je minimizirati te nedostatke za dobrobit okoline. (Primjerice smanjenje energije i proizvodnog otpada) [25]

Biorazgradivi polimeri se najčešće mehanički ne recikliraju, budući da ih je bolje energijski oporabiti ili kompostirati. Prepreke za mehaničko recikliranje poliamida i polietilena na biosnovi ne postoje, budući da su oni istih svojstava kao i konvencionalni PE i PA.

3.3. Kompostiranje

Kompostiranje je biološki proces u kojem u kontroliranim uvjetima povišene temperature i djelovanja određenih mikroorganizama, dolazi do razgradnje polimera na bioosnovi istom brzinom kao i razgradnja ostaloga organskog otpada, čime nastaje voda, ugljikov dioksid te kompost. Tako nastali organski kompost potpuno je ekološki neutralan i u agronomskom smislu ima ista svojstva kao i ostali kompost. Biorazgradivi polimer na bioosnovi može se definirati i kao kompostabilni samo ako udovoljava vrlo strogim zahtjevima Europske norme EN 13432. [26]

Europska norma EN 13432 pod nazivom „Zahtjevi za oporabu ambalaže kompostiranjem i biorazgradnjom. Načini ispitivanja i kriteriji za konačni prihvata ambalaže“ opisuje standardni skup kriterija za određivanje hoće li materijal biti i može li se smatrati kompostabilnim. Ova norma je referentna točka za sve europske proizvođače i potrošače.

EN 13432 je najstroža norma za procjenu biološke razgradivosti i kompostabilnosti. Ostali standardi su ASTM D6400, DN CERTCO 7 P-0199 i mnogi drugi koji uključuju normu EN 13432.

Opseg ispitivanja prema normi 13432 uključuje:

1. Kemijska ispitivanja: objavljivanje svih sastojaka, potrebno je ustanoviti prisutnost teških metala
2. Biorazgradnja u vodenom mediju (potrošnja kisika i proizvodnja CO₂): Potrebno je dokazati da se najmanje 90 % organskog materijala pretvara u CO₂ u roku od 6 mjeseci.
3. Raspadanje u kompost: Nakon 3 mjeseca kompostiranja i uz naknadno filtriranje kroz sito veličine 2 mm, nesmije ostati više od 10 % materijala koji se kompostirao.
4. Praktični test sposobnosti kompostiranja u tvorničkim kompostabilnim uvjetima: Nije dopušten negativan utjecaj na kompostabilni proces.
5. Primjena komposta: Ispitivanje utjecaja komposta na rast biljaka (agronomski test), ekotoksični test.[27]

Svaka od ovih točaka potrebna je da bi se definirala kompostabilnost ali to nije dovoljno. Primjerice biorazgradivi materijal nije nužno kompostabilan jer se mora razlagati tijekom

kompostnog ciklusa, prema tome materijal koji se tijekom kompostiranja raspada na mikroskopske komadiće koji se ne mogu do kraja biorazgraditi nije kompostabilan.

Sva ispitivanja moraju biti provedena na istom materijalu. EN metode ispitivanja temelje se na znanstvenim definicijama ISO norme 14851, 14852 (anaerobna razgradivost u vodi) i 14855 (aerobno kompostiranje). Ispitivanja moraju biti provedena od strane priznatih ispitnih laboratorija.[28]

Plastične vrećice i drugi proizvodi primjerice od polietilena pojavljuju se na tržištu s naznakom da su razgradivi ili bio- ili UV razgradivi ili razgradivi uz pomoć kisika (okso-razgradivi) a ponekad čak i da su kompostabilni što nije istina. Ova tehnologija i proizvodnja nisu nove budući da su se na tržištu pojavile prvi puta 80-ih godina i od tada se postavlja pitanje vrijedi li taj proizvod onoliko koliko obećava. [29]

Kompostabilna bioplastika, primjerice biorazgradive vrećice su prihvatljive za prikupljanje i odlaganje organskog otpada (npr. organski otpad iz kućanstava, vrtova ili poljoprivrede) koji se dalje odlaže na kompostište. Pogon za kompostište mora biti vođen pod određenim uvjetima kako bi razlaganje uspjelo. Stvorene su vrećice koje će se brže i sigurnije razgraditi u vodi kako bi se smanjilo plutanje plastičnih vrećica i time smanjilo onečišćenje podvodnog života. Kompostabilne vrećice proizvode se najčešće iz obnovljivih izvora i to pridonosi većoj ekološkoj prednosti nad konvencionalnom plastikom.[30]

Postoje i neke metode poboljšanja razgradivosti biopolimera, što je veoma važno jer se dodavanjem nerazgradivih dodataka biopolimeri ne mogu kompostirati. Neki biopolimeri nisu biorazgradivi ali ove metode omogućuju biorazgradnju. Razgradnja polimera predstavlja gubitak vrijednih izvora materijala i energije pa je postupak potrebno voditi kontrolirano. [31]

Postoji zabrinutost da se metan ispušta prilikom biorazgradnje materijala u anaerobnom okruženju. Količina metana na odlagalištima otpada rijetko se prikuplja ili iskorištava ali rado odlazi u atmosferu gdje šteti ozonu jer djeluje kao staklenički plin. Kada bi se metan mogao prikupiti sa svih odlagališta mogao bi se primjenjivati za dobivanje energije, a spaljivanje otpada je jedan od načina da se smanji količina metana u atmosferi. Neka odlagališta danas uspijevaju prikupiti metan i iskoristiti ga kao jeftinu energiju. [28]

Tablica 3.2. Metode poboljšanja razgradivosti biopolimera [3]

Metoda	Primjer biopolimera	Karakteristika
Dodatak biorazgradivog punila	Poliester/ škrob	Punilo se razgrađuje pod utjecajem mikroorganizama
Uvođenje fotoaktivnog liganda	Karbonilni ligandi	Ligandi apsorbiraju UV zračenje i iniciraju fotokemijsku razgradnju
Kopolimerizacija sa razgradivim polimerom	polilaktid	Razgradnja kopolimera je brža od pojedinog homopolimera
Ugradnja razgradivog bočnog lanca	Poli(ϵ -kapolakton)	Sadrži estersku vezu koja se cijepa

Biorazgradnja je biokemijski proces konverzije materijala u vodu, biomasu, ugljikov dioksid ili metan u uvjetima djelovanja mikroorganizama. Proces biorazgradnje polimera sastoji se iz dva stupnja. Prvi, je proces smanjivanja polimernog lanca kidanjem ugljikovih veza u uvjetima djelovanja topline, vlage i uz prisutnost mikroorganizama. Drugi, dio procesa biorazgradnje započinje kad molekularni ugljikovi lanci postanu energetski izvori mikroorganizama. Ovaj je proces u punom smislu potvrđen kao biorazgradnja tek onda kad ugljikovi spojevi postanu hrana mikroorganizmima i bivaju pretvoreni u vodu, biomasu ili ugljikov dioksid. [26]

3.4. Kemijska uporaba

Kemijskim postupcima mijenja se molekularna struktura polimera. Struktura se razgrađuje do niskomolekulnih tvari koje se zatim rabe u rafinerijama ili kemijskim postrojenjima.

Kemijska razgradnja PHA je proces koji pretvara PHA u monomere ili u polimere niže molekulske mase koji se mogu primjenjivati za proizvodnju novih proizvoda. PHA je biorazgradiv, ali potrebno je nekoliko mjeseci da se u potpunosti razgradi. Ovaj način depolimerizacije PHA provodi se pirolizom ili hidrolizom. [32]

Proces kemijske uporabe PLA hidrolizom je jednostavan i učinkovit. Njime se može upravljati tako da se dobije mliječna kiselina koja se može ponovno polimerizirati za dobivanje PLA sa jednakim svojstvima prvotnom PLA. Proces hidrolize je učinkovit za taj polimer, ali se može primijeniti i za mješavine i spojeve koji sadržavaju PLA. Prije same kemijske razgradnje potrebno je otpad razvrstati, tako razvrstani PLA zatim očistiti, usitniti i hidrolizirati natrag u mliječnu kiselinu uz 99 %-tnu pretvorbu. Mliječna kiselina se tada odvaja od vode i ponovno pročišćava. Tipične nečistoće poput pijeska, druge plastike ili dodataka uklanjaju se predobradom. [33]

4. EKOLOŠKA VAŽNOST BIOPOLIMERA

Relativno nova skupina materijala zvana bioplastika može ostvariti mogućnosti koje zahtjeva moderno tržište, ti zahtjevi su mogućnost recikliranja, smanjenje zagađenja, smanjenje korištenja fosilnih goriva. [34]

Današnje tržište ima veliki interes u istraživanju ovih materijala. Održivost ima tri dimenzije, socijalnu, ekonomsku i ekološku. Održivost je ciklus kojeg sačinjava proizvodnja proizvoda, njegovo plasiranje na tržište, a u isto vrijeme zahtijeva društvenu dobit i smanjenje onečišćenja okoliša. [34]

Ambalažni otpad je jedan od važnih problema proizvođača hrane. Težnja ka povećanju ekološke kompatibilnosti korištenjem ambalažnih materijala u prehrambenoj industriji, vodi sve široj upotrebi materijala na osnovi biopolimera.

Na slici 5.1 prikazana je gomila plastičnih boca.



5.1. Plastični otpad [24]

Neke od mogućnosti za ekološku prihvatljivost ambalažnog materijala su primjerice korištenje ekološki prihvatljivih sirovina za proizvodnju ambalažnih materijala kako bi se uštedila energija, voda, sirovine i smanjilo onečišćenje, tu spada i zbrinjavanje otpada koje uključuje spaljivanje

otpada, biodrazgradnju ili fotorazgradnju, također povratna ambalaža, recikliranje, kompostiranje, spaljivanje uz prikupljanje oslobođene energije čine se kao idealno rješenje. Sa ciljem da se ispune svi zahtjevi koje suvremeno doba nameće proizvođačima, nastala je biorazgradiva ambalaža. Ona se lako razgrađuje djelovanjem mikroorganizama, enzima i drugih utjecaja okoliša, a pri tome je proizvedena od obnovljivih izvora. Ona podnosi kemijsko, toplinsko i biološko razlaganje tako da se najveći dio materijala o kojeg je sačinjena razlaže na ugljikov dioksid, biomasu i vodu. Bez ove prednosti u odnosu na sintetske nerazgradive polimere, prehrambena industrija ne bi imala razloga za prijelaz s proizvodnje konvencionalnih polimera na biorazgradive koji zahtijevaju posebne načine proizvodnje, uporabe i skladištenja. Zbog sve hitnije potrebe za spašavanjem Zemlje od onečišćenja danas postoje mnogi projekti, radovi i istraživanja na temu bioplastike, kako na njenom poboljšanju tako i na njenom promoviranju.

5.1. Procjena životnog ciklusa bioplastike (LCA)

Zbog navedenih razloga i potrebe za očuvanjem okoliša, LCA (*Life Cycle Assessment*) je ključ današnje proizvodnje. LCA uzima u obzir utjecaje na okoliš u proizvodnji nekog proizvoda pokrivajući sve stadije proizvodnje proizvoda od njegovog izdvajanja iz izvora do njegova zbrinjavanja. LCA je alat koji omogućuje mjerenje i praćenje utjecaja proizvodnje na okoliš i pritom uzima u obzir novosti i napredovanje u proizvodnji. [35]

Definiranje svrhe i opsega je početni i najkritičniji korak LCA u kojem se definira svrha analize i uvezi s tim opseg (širina i dubina) analize.

Svrha mora jednoznačno izražavati:

a) pretpostavljenu primjenu

- dizajn proizvoda

- poboljšavanje proizvoda

- izmjena tehnologije

- strateško planiranje

- stvaranje politike odnosa s javnošću

- marketing

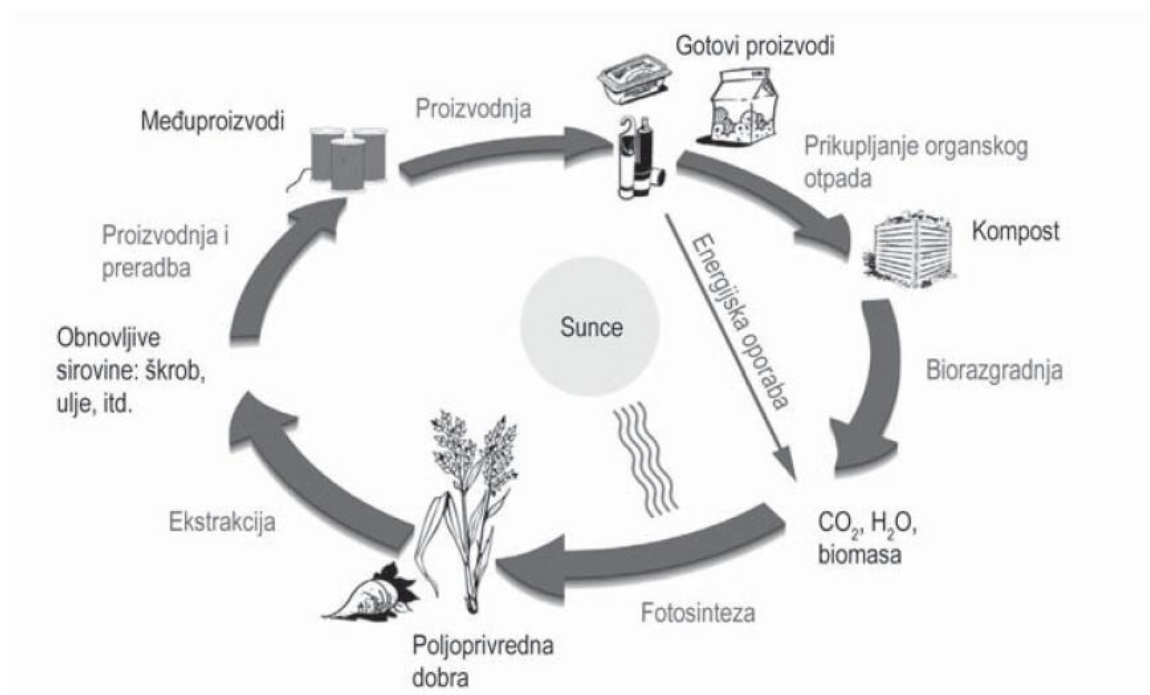
b) razloge za izradu studije

c) ciljane skupine za koje se provodi analiza [3]

Kod definiranja predmeta LCA analize moraju se definirati:

- funkcionalna jedinica
- sustav proizvoda koji se analizira
- granice sustava
- zahtjevi povezani s kvalitetom podataka
- tipovi utjecaja i metodika ocjene utjecaja
- pretpostavke i ograničenja
- kritički osvrt i drugi proceduralni aspekti [3]

Slika 5.2. prikazuje životni ciklus bioplastike od sirovine, gotovog proizvoda pa do njegovog odlaganja.



Slika 5.2. Životni ciklus bioplastike [36]

LCA omogućuje:

- poboljšanje i izmjenu proizvoda tijekom njegovog životnog vijeka
- vođenje evidencije o ekonomskim i okolišnim utjecajima, o odabiru proizvoda, sirovina, količini energije potrebne u proizvodnji, odabiru lokacija za proizvodnju te za odlaganje otpada.
- dobivanje informacija o tržištu i načinu kako plasirati proizvod na tržište
- dostupnost informacija korisnicima
- uvid u ulazne i izlazne podatke koji su važi za identifikaciju i budući razvoj proizvoda
- zbrinjavanje otpada i prilagođavanje zahtjevima okoliša po zakonskim regulativama. [35]

6. ZAKLJUČAK

Uporaba biopolimera nije uvijek opravdana, ponekad je potrebno utrošiti puno više energije za dobivanje sirovina nego što je potrebno za dobivanje petrokemijskih polimera. Prednost biopolimera je u biokompatibilnosti primjerice PHA od kojih se može načiniti umjetni jednjak ili konac za šivanje.

Veliki problem biopolimerima zadaje neupućenost ljudi, mnogi ni ne znaju za takvu vrstu plastike pa se tu javlja problem kod zbrinjavanja otpada. Mnoge udruge poput *Green peace-a* promoviraju biorazgradive proizvode na biosnovi, ali to ne znači nužno da će se predmet od biopolimera bačen u more ili šumu i biološki razgraditi, zato je potrebno educirati ljude i predočiti im načine zbrinjavanja i odvajanja takve plastike. Za realizaciju uporabe takve plastike potreban je i državni poticaj, dakle investicija, potrebno je reorganizirati kućanstva kako bi imala prostor i pribor za razdvajanje otpada.

Mnogi predmeti poput navedene USB memorije sadrže metalne dijelove ili sadržavaju neke druge materijale, prije uporabe potrebno ih je razdvojiti, a to zahtijeva slobodno vrijeme i volju. Naravno, ako bi postojala mogućnost otkupa takve plastike kao šta je slučaj s PET bocama sigurno bi se i ljudi više uključili u taj proces, no biopolimernih proizvoda je mnogo manje nego petrokemijskih i dobivanje njihovih sirovina zahtjeva velike obradive površine koje se tretiraju s raznim pesticidima kako bi usjevi uspjeli. Takva zemlja nakon nekoliko godina postaje jalova i više nije pogodna za uzgoj ostalih kultura što dovodi u pitanje i etičnost, naime znamo koliko ljudi u svijetu gladije, a uzgoj kukuruza, repe i šećerne trske samo za proizvodnju polimera na biosnovi nikako nije u skladu sa drugim dijelovima svijeta. Najbolje rješenje bilo bi da se biopolimeri mogu dobivati iz ostataka prehrambene industrije te bi se time možda riješila dva problema, dobivanja hrane i dobivanja biopolimera.

POPIS KRATICA

PLA:	polimer mliječne kiseline
PHA:	polihidroksialkanoat
TPS:	termoplastični škrob
PCL:	polikaprolakton
PBS:	poli(butadien-stiren)
PUR:	poliuretan
PP:	polipropilen
CA:	celulozni acetat
CAP:	celulozni acetat propionat
CAB:	celulozni acetat butirat
PVCD:	poli(vinilden-klorid)
PTT:	poli(trimetilen-tereftalat)
PDO:	propandiol
PTA:	tereftalatna kiselina
DMT:	dimetil-tereftalat
PET:	poli(etilen-tereftalat)
PA:	poliamid
PE-HD:	polietilen visoke gustoće
PVC:	poli(vinil-klorid)
PE:	polietilen
PE-LLD:	linearni polietilen niske gustoće
PE-LD:	polietilen niske gustoće
BPA:	bisfenol
EG:	etilen glikol
PG:	propan diol
TMP:	trimetil propan
EDA:	etilen diamin
TDA:	diamin toluen
LCA:	„Life cycle assesment“, procjena životnog ciklusa bioplastike

LITERATURA

1. Li Shen, Juliane Haufe, Martin K. Patel „*Product overview and market projection of emerging bio-based plastics*“
2. <http://www.packaging-int.com/suppliers/excellent-packaging-supply-eps.html>, 4.2.2011.
3. http://www.ktf-split.hr/bib/oporaba_plastike.pdf, 9.2.2011.
4. <http://hr.wikipedia.org/wiki/%C5%A0krob>, 10.7.2010.
5. <http://www.grinningplanet.com/2009/07-01/bioplactic-utensils.jpg>, 30.6.2010.
6. <http://www.plantic.com.au/images/Factory-3-mid.jpg>, 10.7.2010
7. http://www.solve.csiro.au/0608/img/p06_BiodegradablePlasticMadeFromCornStarch.jpg, 25.6.2011
8. <http://www.paperfoam.com/Products/Mainstream/54/Examples.html>, 27.1.2011.
9. <http://spcdesignlibrary.org/img/resized/PAC07-2.jpg>, 10.7.2010.
10. http://pacific-edge.info/wp-content/uploads/2010/01/pe-bioplactic_cups.jpg, 30.6.2010.
11. <http://www.itechnews.net/2008/08/10/hoshino-fd-300-bio-degradable-usb-flash-drive/> 23.1.2011
12. http://www.european-bioplastics.org/media/files/docs/en-pub/FactSheets/FactSheet_Feedstock_Recovery.pdf, 4.2.2011.
13. <http://www.awmc.uq.edu.au/index.html?page=115447&pid=0>, 4.2.2011.
14. <http://hr.wikipedia.org/wiki/Celuloza> 06.02.2011.
15. <http://vego.negotin.biz/proizvodi/lepila/lepila.htm> 27.1.2011.
16. http://www.proming-hch.hr/hr/katalog/detaljan_prikaz_proizvoda. 23.1.2011.
17. http://www.ehow.com/how_7613631_identify-pet-ptt.html 23.1.2011.
18. <http://www.tradenote.net/keyword/bisulfide/?type=sell> 4.2.2011.
19. http://jianqiaoplastic.en.alibaba.com/product/215213030-209350623/Polyamide_toughener_Impact_modifier_for_PA_Compatilizer_plastic_additive_for_polyamid_polyamide_modifier_PA_impact.html 4.2.2011.
20. http://www.designnews.com/photo/72/72032-Bioplastics_are_surgin.jpg ,10.7.2010
21. <http://www.tradenote.net/keyword/bisulfide/?type=sell> 2.2.2011.
22. <http://en.wikipedia.org/wiki/Isocyanate> 6.2.2011.
23. <http://www.cargill.com/products/industrial/foam/index.jsp>, 30.6.2010.
24. http://www.fkur.com/fileadmin/user_upload/MediaInfo/Fachartikel/Pages_20-21_from_bioplasticsMAGAZINE_03_2010.pdf, 9.2.2011.
25. <http://www.healthybuilding.net/bioplastics/SustBioplasticGuide.pdf>, 9.2.2011.

26. <http://www.weltplast.com/ecowelt-biorazgradivi-proizvodi.html>, 8.2.2011.
27. <http://www.european-bioplastics.org>, 8.2.2011.
28. http://en.wikipedia.org/wiki/Biodegradable_plastic, 5.2.2011.
29. <http://www.ecocortec.hr>, 7.2.2011.
30. <http://www.weltplast.com/ecowelt-biorazgradivi-proizvodi.html>, 8.2.2011.
31. <http://www.ebgroup.upm.edu.my/research/bioplastic/>, 8.2.2011.
32. http://www.european-bioplastics.org/media/files/docs/en-pub/FactSheets/FactSheet_Feedstock_Recovery.pdf, 8.2.2011.
33. Biodegradable plastics-Developments and Enviromental Impacts
34. <http://danas.net.hr/znanost/page/2010/06/30/0455006.html> 27.1.2011.
35. European bioplastics: Position paper- Life Cycle Assessment of Bioplastics
36. <http://www.fsb.hr/polimeri/fileopen.php?id=956> 8.2.2011.