

Životni vijek PET-ambalaže

Kisić, Matej

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:235:975667>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Matej Kisić

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Irena Žmak

Student:

Matej Kisić

Zagreb, 2024.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem profesorici Ireni Žmak i asistentu Janu Karlu Ormužu na pomoći za pokazivanje kako doći do sigurnih informacija, te davanju ideja vezanih za ovaj rad.

Isto tako se zahvaljujem roditeljima i sestrama na pomoći tijekom studija.

Matej Kisić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite

Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika



Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 – 04 / 24 – 06 / 1	
Ur.broj: 15 – 24 –	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Matej Kisić**

JMBAG: **0035233176**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Životni vijek PET-ambalaže**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Life cycle of PET packaging**

Opis zadatka:

Polietilen tereftalat, poznat pod kraticom PET, polimerni je materijal koji se vrlo često koristi za pakiranje proizvoda. Zbog brojnih izvrsnih svojstava (kemijske postojanosti u različitim medijima, mehaničkih svojstava, tehnološkičnosti i estetičnosti), on se u najvećoj mjeri koristi u prehrambenoj industriji, ali i u medicini i za pakiranje proizvoda široke potrošnje. S obzirom na njegovu odličnu recikličnost i veliku potrošnju, PET je polimer koji se u praksi i vrlo uspješno reciklira.

U okviru ovog završnog rada potrebno je prikazati povijest razvoja polietilen tereftalata, opisati postupak polimerizacije i strukturu materijala, relevantna kemijska i fizikalna svojstva materijala, primjenjive postupke preoblikovanja te postupke, koji se koriste i koji se tek razvijaju, za zbrinjavanje PET-a na kraju životnog vijeka. S obzirom na to da je ovih dana, konkretno 15. 11. 2023. donesen Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži, plastičnim proizvodima za jednokratnu uporabu i ribolovnom alatu, u završnom je radu potrebno proučiti novi pravilnik, novosti u njemu u odnosu na stari pravilnik, proučiti poveznicu s europskom legislativom i utjecaj Pravilnika na Republiku Hrvatsku u sljedećim godinama vezano uz PET-ambalažu.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2023.

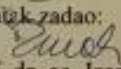
Datum predaje rada:

1. rok: 22. i 23. 2. 2024.
2. rok (izvanredni): 11. 7. 2024.
3. rok: 19. i 20. 9. 2024.

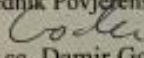
Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 26. 2. – 1. 3. 2024.
2. rok (izvanredni): 15. 7. 2024.
3. rok: 23. 9. – 27. 9. 2024.

Zadatak zadao:


Prof. dr. sc. Irena Žmak

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Damir Godec

POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA	III
POPIS OZNAKA	IV
SAŽETAK	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD	1
2. POLIMERI	3
2.1. Plastomeri	5
2.1.1. Amorfni plastomeri	7
2.1.2. Kristalasti plastomeri	8
2.2. Duromeri	9
2.3. Elastomeri	9
3. POLI(ETILEN-TEREFTALAT)	11
3.1. Polimerizacija PET-a	11
3.2. Primjena i svojstva PET-a	12
4. POSTUPAK STVARANJA PROIZVODA	16
4.1. Praoblikovanje	16
4.1.1. Kalandriranje	17
4.1.2. Prevlačenje	18
4.1.3. Ekstrudiranje	19
4.1.3.1. Problemi ekstrudiranja	20
4.1.4. Prešanje	22
4.1.4.1. Injekcijsko prešanje	24
4.2. Preoblikovanje	26
4.2.1. Toplo oblikovanje	26
4.2.2. Ekstruzijsko puhanje	27
4.2.3. Injekcijsko puhanje	29
4.2.4. Razvlačno puhanje	30
5. ZBRINJAVANJE I ODRŽIVOST PET-A	31
5.1. Reciklirani PET	32
5.2. Utjecaj na okoliš	33
5.3. Utjecaj na okoliš i čovjeka	35
5.4. Ekonomska opstojnost	37
6. ZAKLJUČAK	39
LITERATURA	40

POPIS SLIKA

Slika 1.	Primjeri stvari napravljenih od polimernih materijala	1
Slika 2.	Globalna proizvodnja polimernih materijala [2].....	2
Slika 3.	Godišnji otpad od polimernih materijala prema metodi zbrinjavanja [3]	2
Slika 4.	Primjer monomera (lijevo) i makromolekule polimera (desno) [4].....	3
Slika 5.	Primjeri biopolimera.....	4
Slika 6.	Podjela polimera po postojanosti na povišenim temperaturama [6]	5
Slika 7.	Nadmolekularna struktura plastomera po stupnju uređenosti strukture [7].....	6
Slika 8.	Termomehanička krivulja: T_g – staklište, T_m – talište, T_f – tecište, T_d – razgradilište [8]	6
Slika 9.	Temperaturna ovisnost mehaničkih svojstava amorfnih plastomera [8].....	7
Slika 10.	Temperaturna ovisnost mehaničkih svojstava kristalastih plastomera [8]	8
Slika 11.	Tipovi polimera proizvedenih između 1990. i 2019. godine [9]	10
Slika 12.	Kemijska struktura PET-a [10]	12
Slika 13.	Granulat PET-a [12]	12
Slika 14.	Primjer PET-ambalaže.....	13
Slika 15.	Poredak i broj valjaka u kalandru (lijevo [8]), primjer kalandrata F s 3 valjka (desno: gore [8]) i primjer kalandrata I (dolje[15]).....	17
Slika 16.	Nanošenje polimera na podlogu [8]	18
Slika 17.	Dijelovi ekstrudera [16].....	19
Slika 18.	Primjer pripremake za injekcijsko puhanje nastalih ekstrudiranjem [17]	20
Slika 19.	Odstupanje presjeka ušća mlaznice (a) od presjeka njenog ekstrudata (b) [8]	21
Slika 20.	Primjer proširenja mlaza [8]	21
Slika 21.	Primjer izravnog prešanja [8].....	23
Slika 22.	Primjer posrednog prešanja [8].....	23
Slika 23.	Primjer injekcijskog prešanja [18]	25
Slika 24.	Kalup za injekcijsko prešanje polimernih čepova za PET-boce [19].....	25
Slika 25.	Primjer ekstruzijskog puhanja [20]	28
Slika 26.	Primjer injekcijskog puhanja [21]	29
Slika 27.	Univerzalni simboli recikliranja (lijevo) i kodovi polimernih materijala (desno) [22]	31
Slika 28.	Utrošena energija i emisija stakleničkih plinova spremnika od 500 mL [26]	34
Slika 29.	Postotak vraćene povratne ambalaže (lijevo), te dobit pri povratku (desno) [30]	37
Slika 30.	Čep trajno spojen na bocu.....	38

POPIS TABLICA

Tablica 1. Dodatci polimerima [5]	3
Tablica 2. Tipična vrijednost propusnosti kisika (OPV) i vrijednosti stope prijenosa vodene pare (MVTR) za polimere [13]	14
Tablica 3. Tipovi postupaka praoblikovanja	16
Tablica 4. Energetski troškovi transporta PET-boca [25].....	33

POPIS OZNAKA

ABS	akrilonitril/butadien/stiren
ASA	akrilonitril/stiren/akrilat
EVOH	etilen/vinil-alkohol
HDPE	polietilen visoke gustoće
IBWA	Međunarodna udruga flaširane vode (engl. <i>International bottled water association</i>)
IUCN	Međunarodna udruga za očuvanje prirode (engl. <i>International Union for the Conservation of Nature</i>)
ML	milijuna litara
Mt	milijuna tona
MVTR	vrijednost stope prijenosa vodene pare
n	broj ponavljanja
OPET	orijentirani poli(etilen-tereftalat)
OPV	tipična vrijednost propusnosti kisika
PA	poliamid
PB	polibuten
PC	polikarbonat
PE	polietilen
PE-HD	polietilen visoke gustoće
PE-LD	polietilen niske gustoće
PE-LLD	linearni polietilen niske gustoće
PEN	poli(etilen-naftalat)
PET	poli(etilen-tereftalat)
PET-G	poli(etilen-tereftalat) modificiran glikolom
PFAS	perfluoroalkilni kemijski spojevi
PHA	poli(hidroksi-alkanoat)
PMMA	poli(metil-metakrilat)

PP	polipropilen
PS	polistiren
PS-E	ekspandirani polistiren
PUR	poliuretan
PVC	poli(vinil-klorid)
PVC-P	omekšani poli(vinil-klorid)
PVC-U	neomekšani poli(vinil-klorid)
PVDC	poli(viniliden-klorid)
PVOH	poli(vinil-alkohol)
rPET	reciklirani poli(etilen-tereftalat)
SAN	stiren/akrilonitril
T _d	temperatura razgradnje
T _f	temperatura tečišta
T _g	temperatura staklišta
T _m	temperatura tališta
TR	područje razgradnje
TS	područje staklastog prijelaza
TT	područje tečenja

SAŽETAK

U završnom radu su istraženi različiti aspekti primjene poli(etilen-tereftalata), skraćeno PET, fokusirajući se na inovacije u njenoj proizvodnji, trenutne izazove i mjere poduzete radi postizanja održivije upotrebe ovog polimernog materijala. U radu je dan osvrt na Novi Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži, objavljen u Narodnim novinama 137/2023, u kojem su unesene promjene o recikliranju i skladištenju otpadne ambalaže.

Rad također analizira utjecaj PET-a na okoliš, uzimajući u obzir faktore poput emisije stakleničkih plinova, potrošnje resursa te mehaničke, kemijske i biološke degradacije primjene poli(etilen-tereftalata).

Ključne riječi: PET, Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži, biološka, mehanička, kemijska degradacija, održivost

SUMMARY

In the Bachelor thesis, various aspects of polyethylene terephthalate (PET) application were explored, with a focus on innovations in its production, current challenges, and measures taken to achieve a more sustainable use of this polymeric material. The new Regulation on Packaging and Packaging Waste, that was published in the Croatian official gazette Narodne novine 137/2023, introducing changes related to the recycling and storage of packaging waste, is reviewed in the thesis.

The thesis also analyzes the environmental impact of PET, considering factors such as greenhouse gas emissions, resource consumption, and the mechanical, chemical, and biological degradation of the polyethylene terephthalate.

Keywords: PET, Regulation on Packaging and Packaging Waste, biological, mechanical, chemical degradation, sustainability

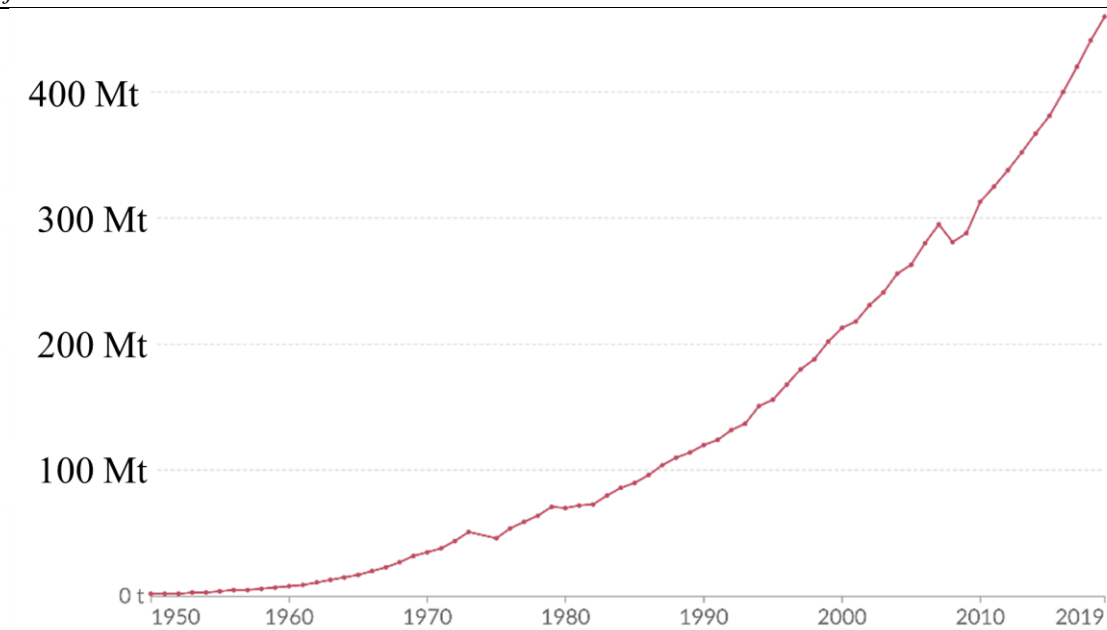
1. UVOD

Polimerni materijali su nezamjenjivi materijali današnjice, te će se sve više primjenjivati [Slika 1]. Počeli su se primjenjivati u drugoj polovici dvadesetog stoljeća od kad su postali nezamjenjivi. Prema provedenim istraživanjima 19 % polimernih materijala je nemoguće zamijeniti alternativnim materijalima [1].



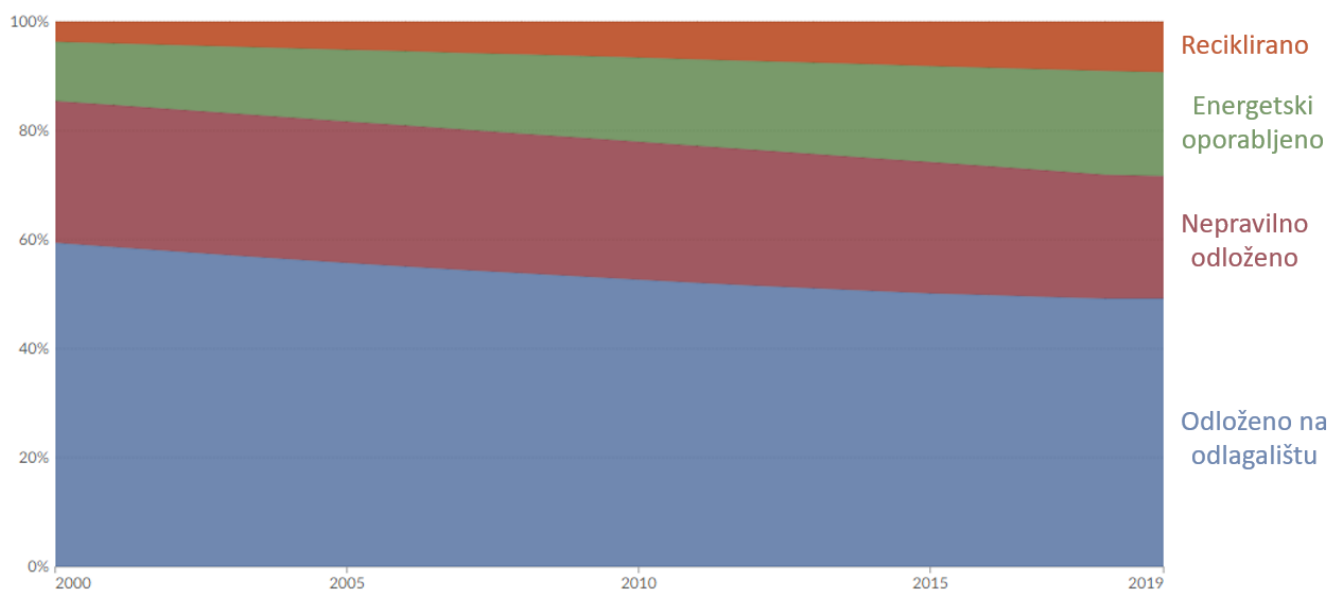
Slika 1. Primjeri stvari napravljenih od polimernih materijala

Svjetska proizvodnja polimernih materijala 2004. premašila je ~250 milijuna tona. Ako se ta količina izrazi volumenom možemo vidjeti da se radi gotovo o dvostrukoj većoj proizvodnji od proizvodnje čelika. Proizvodnja polimernih materijala eksponencijalno raste od 1960. godine, uz par padova prirasta koji su uzrok više faktora [Slika 2]. Najveći padovi proizvodnje su radi Prvog naftnog šoka (1974. – 1976.) i Velike recesije (2008. – 2009.), budući da većina polimera nastaje iz ugljikovodika, odnosno nafte.



Slika 2. Globalna proizvodnja polimernih materijala [2]

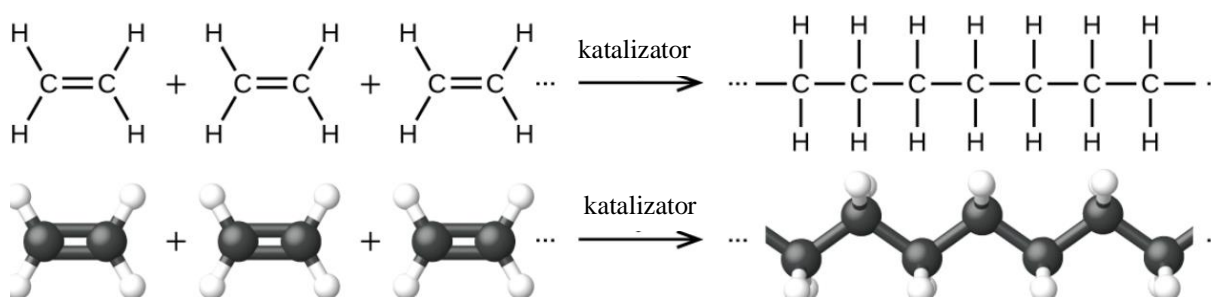
Važno je naglasiti da je potrebno odgovorno postupati s proizvedenim polimernim materijalom i maksimalno ga reciklirati. Međutim, suočavamo se s izazovom jer smo do početka 20. stoljeća nedovoljno pažnje posvetili ovoj problematici. Iako se može primijetiti povećana svijest o ovom problemu u posljednjih godina, još uvijek postoji prostor za poboljšanja glede recikliranja [Slika 3].



Slika 3. Godišnji otpad od polimernih materijala prema metodi zbrinjavanja [3]

2. POLIMERI

Riječ polimer potječe iz grčkih riječi *poly* – mnogo i *meros* – čestica. Polimeri su tvari građene od makromolekula, golemih molekula sastavljenih od velikog broja ponavljanih strukturnih jedinica koji se nazivaju meri. Polimeri se dobivaju kemijskom reakcijom polimerizacije iz molekulo malih, jednostavnih spojeva, koji se nazivaju monomeri.



Slika 4. Primjer monomera (lijevo) i makromolekule polimera (desno) [4]

Pojam „plastika“ u praksi često koristi umjesto izraza polimerni materijal, a polimerni materijal je polimer s dodatcima (aditivima).

Dodatci se po svojoj funkciji mogu svrstati u nekoliko skupina [Tablica 1].

Tablica 1. Dodatci polimerima [5]

<p>dodatci za preradbu</p>	<p>toplinski stabilizatori, maziva, odjeljivači, regulatori viskoznosti, tiksotropni dodatci, dodatci za umrežavanje</p>
<p>modifikatori mehaničkih svojstava</p>	<p>plastifikatori, dodatci za povećanje žilavosti, punila, ojačala, prianjala</p>
<p>modifikatori površinskih svojstava</p>	<p>vanjska maziva, regulatori adhezivnosti, antistatici, dodatci za smanjenje blokiranja</p>
<p>modifikatori optičkih svojstava</p>	<p>pigmenti i bojila, strukturizatori</p>
<p>dodatci za povećanje trajnosti (postojanosti)</p>	<p>svjetlosni stabilizatori, antioksidansi, biocidi</p>
<p>ostali dodatci</p>	<p>gorivosti, pjenila</p>

Postoji više podjela polimera, ali glavne su po podrijetlu i ponašanju na povišenim temperaturama. Prema podrijetlu se polimeri dijele na prirodne i sintetske.

Prirodni polimeri su pretežito biopolimeri od kojih su građeni svi živi organizmi (bjelančevine, nukleinske kiseline). U tu skupinu se još ubrajaju pamuk, kaučuk, celuloza, svila i vuna [Slika 5].



Slika 5. Primjeri biopolimera

U zadnje vrijeme pokušavaju se što više primijeniti prirodni polimeri radi lakše razgradljivosti, ali je problem budući da nisu postojani pri povišenim temperaturama i prisustvu raznih medija. Osim organskih polimera koji su već navedeni, u ovu skupinu spadaju i anorganski polimeri, kao temeljni sastojci Zemljine kore, od kojih su najviše zastupljeni alumosilikati.

Sintetski polimeri se dobivaju polimerizacijom monomera i zastupaju polimerne materijale. Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj se velik broj monomera povezuje kovalentnim vezama u polimere [Slika 4].

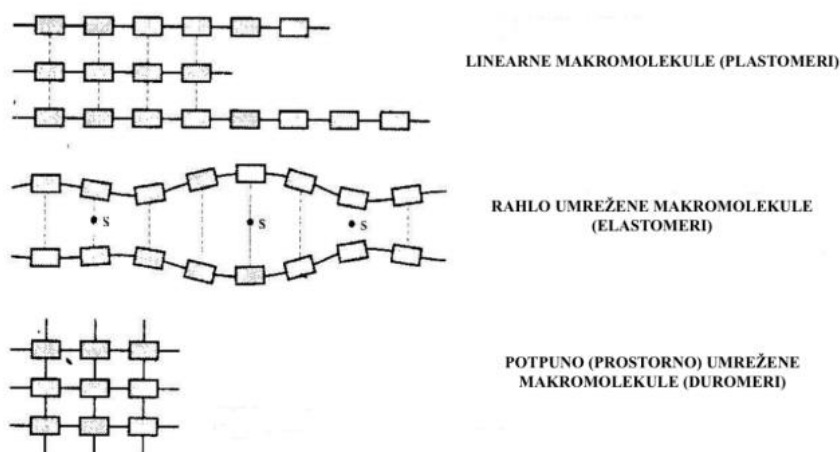
Sintetski polimeri imaju brojne prednosti ispred prirodnih materijala:

- dobri su toplinski i električki izolatori
- otporni su na vodu

- otporni su na kiseline i lužine
- nisu osjetljivi na koroziju
- lako se oblikuju
- dobro upijaju vibracije i
- imaju nizak faktor trenja i otporni su na trošenje.

Njihov problem je da imaju biološku nerazgradivost, ali o tome će biti više riječi u idućim poglavljima.

Svaki polimer se ponaša drugačije pri povišenim temperaturama, te se dijele na: plastomere, elastomere, elastoplastomere i duromere. Bitna razlika između njih je jačina veza između makromolekula [Slika 6].



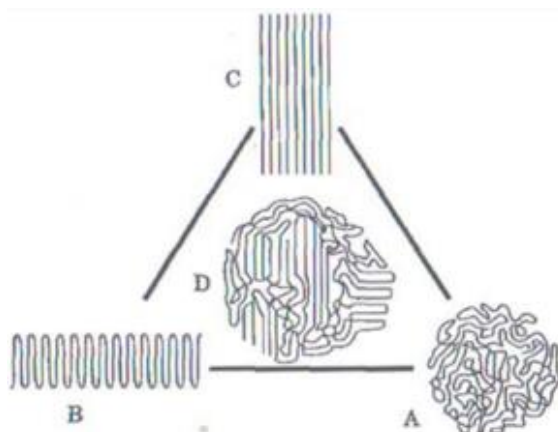
Slika 6. Podjela polimera po postojanosti na povišenim temperaturama [6]

2.1. Plastomeri

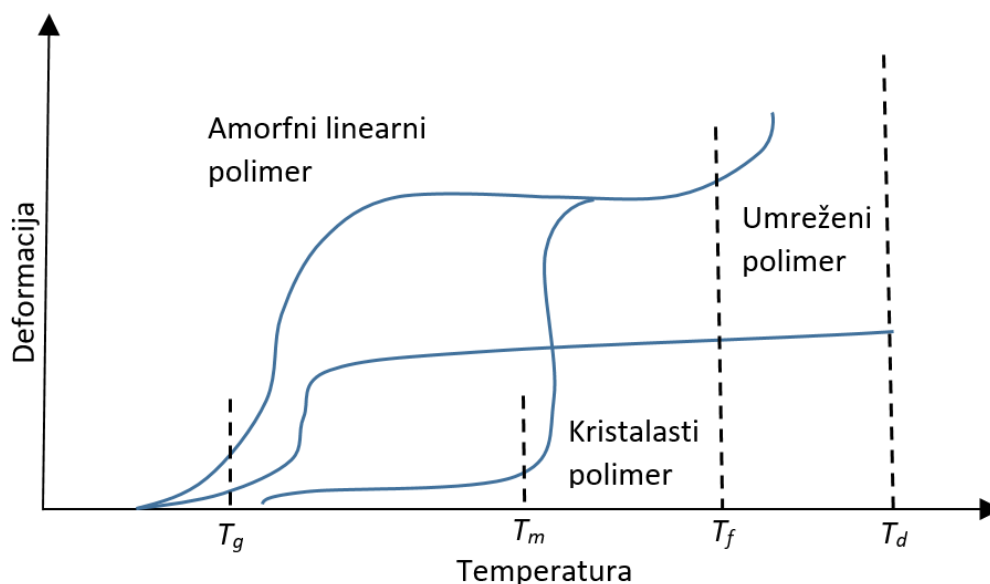
Plastomeri su polimerni materijali čija se struktura sastoji od makromolekula koje su ili linearno ili granatno povezane, a karakterizira ih sposobnost taljenja. Pod utjecajem topline, ovi materijali mekšaju, a daljnjim zagrijavanjem dolazi do taljenja.

Kada je riječ o potrošnji, plastomeri predstavljaju najrasprostranjeniju skupinu polimernih materijala. Njihova raznolikost dolazi do izražaja kroz različita uporabna i preradbena svojstva, a varijacije u strukturi često proizlaze iz različitih stupnjeva uređenosti. Po stupnju uređenosti se dijele na amorfne, kristalne (koji se rjeđe koriste) i kristalaste. Sama uređenost strukture mijenja njihova svojstva, te zapravo svaki plastomer ima amorfnu strukturu dok je u obliku taline. Konačna struktura ovisi o brzini hlađenja proizvoda.

Po građi razlikujemo amorfne (A), kristalne (B i C) i kristalaste (D) polimere [Slika 7].



Slika 7. Nadmolekularna struktura plastomera po stupnju uređenosti strukture [7]



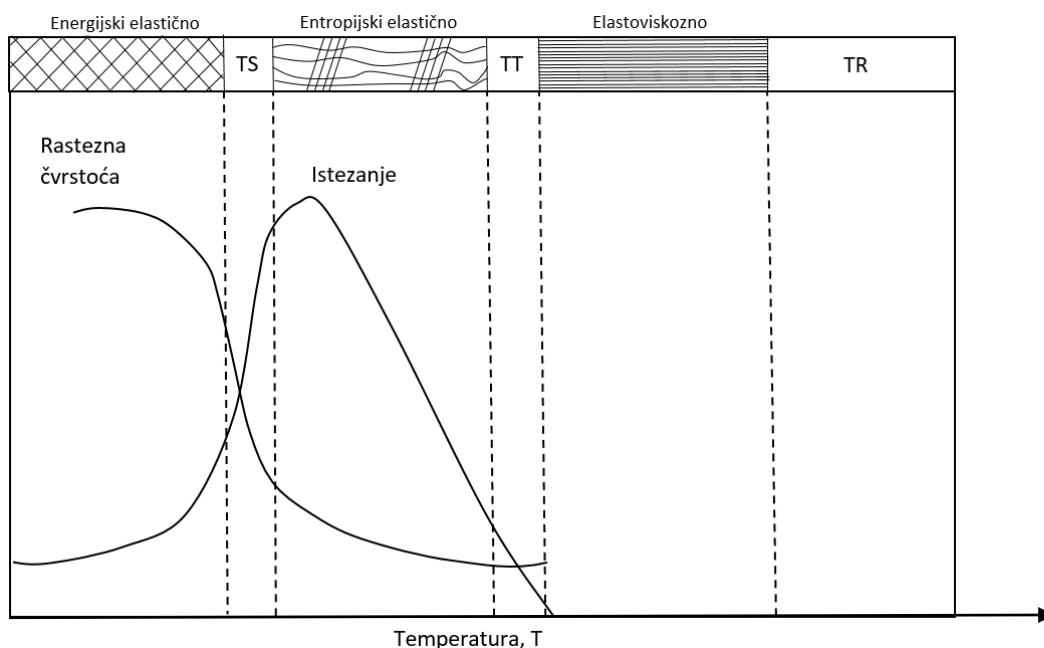
Slika 8. Termomehanička krivulja: T_g – staklište, T_m – talište, T_f – tecište, T_d – razgradilište [8]

Kao što je već navedeno, deformacija polimernog materijala ne ovisi samo o naprežanju već i o temperaturi, vremenu primjene i brzini kojom se vanjska sila mijenja. Najbitnije je znati za polimer njegova tri izričito različita stanja [Slika 8], to su: staklasto, gumasto i kapljevito stanje. Sami prijelazi nisu tako uočljivi kao kod taljenja metalnih materijala (npr. alotropska modifikacija željeza iz gama u alfa dešava se na temperaturi od 911 °C) pa se prema dogovoru određuju rasponom temperatura.

Na temperaturi staklišta materijal prelazi iz svojeg staklastog (čvrstog) stanja u gumasto stanje, na što se mora obratiti pozornost pri korištenju polimera u konstrukcijske svrhe, odnosno kada koristimo polimerne smole za kompozite u industriji. Problem nastaje u slučaju požara, budući da materijal izgubi svoja svojstva radi prijelaza u gumasto stanje, pa su tu postavljeni zahtjevi sa strane državnih tijela koji se moraju poštivati.

2.1.1. Amorfni plastomeri

Plastomeri u amorfnom stanju često pokazuju prozirnost. Njihova mehanička svojstva značajno se mijenjaju kada dosegnu temperaturu staklišta [Slika 8, Slika 9]. Prijelaz između elastičnog i tečnog stanja naglašava se temperaturom tecišta [Slika 8], [8].

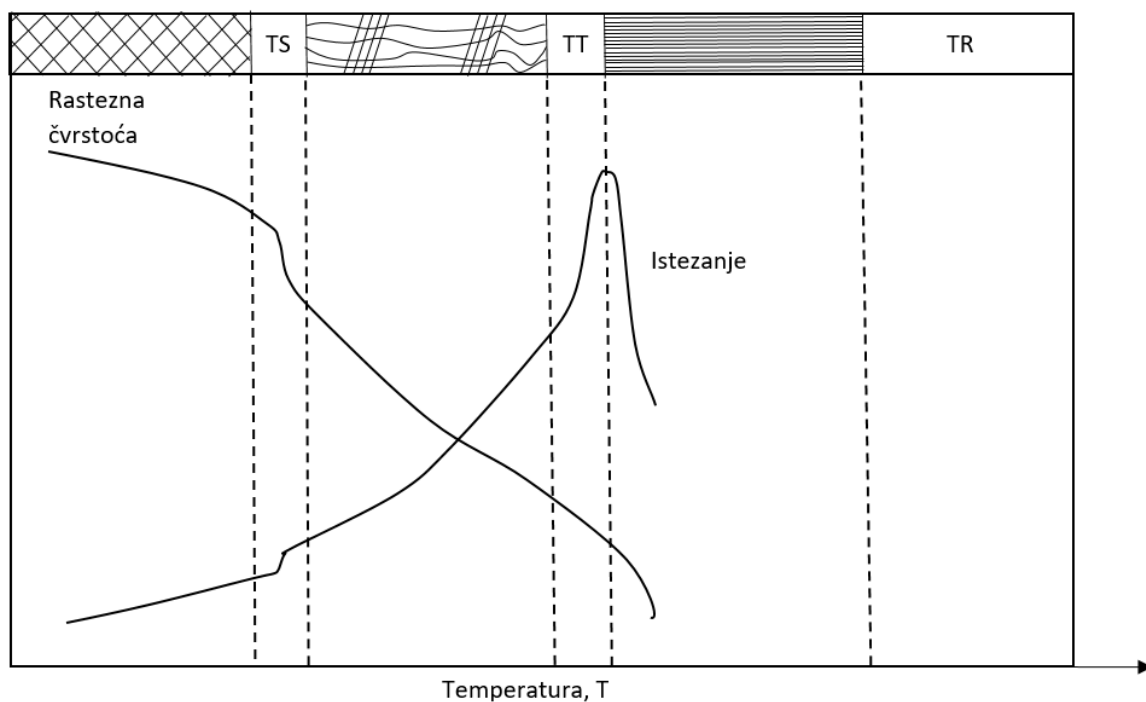


Slika 9. Temperaturna ovisnost mehaničkih svojstava amornih plastomera [8]

Najpoznatiji predstavnici amorfni plastomera su npr. poli(vinil-klorid) (PVC), polistiren (PS), akrilonitril/butadien/stiren (ABS), stiren/akrilonitril (SAN), poli(metil-metakrilat) (PMMA), poliamid (PA) i polikarbonat (PC).

2.1.2. Kristalasti plastomeri

Kristalasti plastomeri imaju mutan i neproziran izgled zbog loma svjetlosti na granicama zrna. Temperatura staklišta ovih plastomera, ovisno o njihovoj vrsti, može biti ispod ili iznad sobnih temperatura, no u većini slučajeva su značajno niža od sobne temperature. Stoga se praktično područje primjene kristalnih plastomera ograničava na gumasto stanje. U tom stanju, amorfna područja su već omekšana, dok su kristalna i dalje ukrućena [8].



Slika 10. Temperaturna ovisnost mehaničkih svojstava kristalastih plastomera [8]

Predstavnici kristalastih polimera su: polietilen niske gustoće (PE-LD), polietilen visoke gustoće (PE-HD), poli(etilen-tereftalat) (PET), polipropilen (PP) i poliamid (PA).

2.2. Duromeri

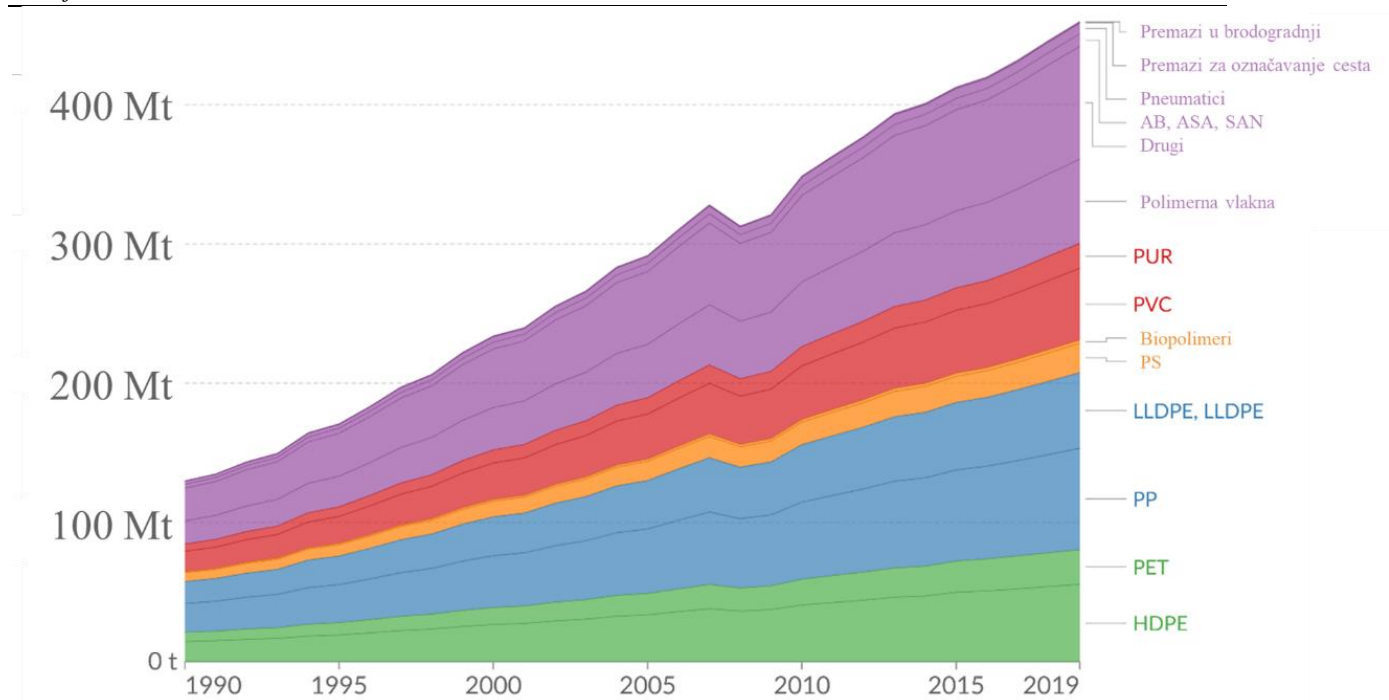
Duromeri su polimerni materijali koji su netaljivi, a njihova struktura sastoji se od prostorno gusto umreženih makromolekula. Zbog ove prostorno gusto umrežene strukture, mehanička svojstva duromera tipično ovise o temperaturi.

Za razliku od plastomera, u strukturi duromera prevladava gusta prostorna umreženost makromolekula putem primarnih (kemijskih) veza, stvarajući tako amorfnu nadmolekulnu strukturu. Stoga su duromeri pri sobnim temperaturama čvrsti i slabo podložni deformaciji. Ove karakteristike zadržavaju tijekom cijelog područja primjene, koje se praktički proteže do temperature razgradnje.

Jednom kada duromerna polimerna smjesa postigne prostorno umreženu strukturu tijekom procesa prerade, više je nije moguće mijenjati. Za razliku od plastomera, duromeri zagrijavanjem ne mekšaju, te ih nije moguće rastaliti.

2.3. Elastomeri

Elastomeri su polimerni materijali čija se struktura sastoji od makromolekula koje su djelomično umrežene, bilo kemijski ili fizikalno. Oni imaju sposobnost bubrenja u otapalima, a karakteristična svojstva uključuju vrlo visoke vrijednosti mehaničkih deformacija koje su povratljive. Kemijski umreženi elastomeri su netaljivi, dok se fizikalno umreženi elastomeri mogu rastaliti. Ova kategorija polimernih materijala obuhvaća kemijski umrežene elastomere, poznate kao gume, te fizikalno umrežene elastomere, koji su također poznati kao elastoplastomeri. Primjena elastomera se u najvećoj količini odnosi na proizvodnju pneumatika, a količina njihove proizvodnje je relativno niska u odnosu na ostale polimere koji se najviše koriste [Slika 11].



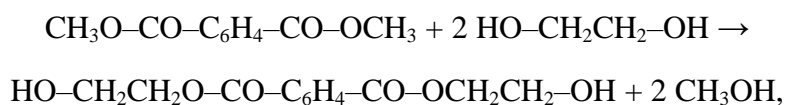
Slika 11. Tipovi polimera proizvedenih između 1990. i 2019. godine [9]

3. POLI(ETILEN-TEREFTALAT)

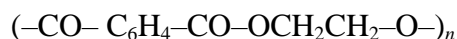
Poli(etilen-tereftalat), poznatiji pod kraticom PET, predstavlja izuzetno bitan polimer u današnjem svijetu te se može naći svugdje oko nas, od boca za napitke, deterdžente, ambalaže za pakiranja, odjeće, itd.

3.1. Polimerizacija PET-a

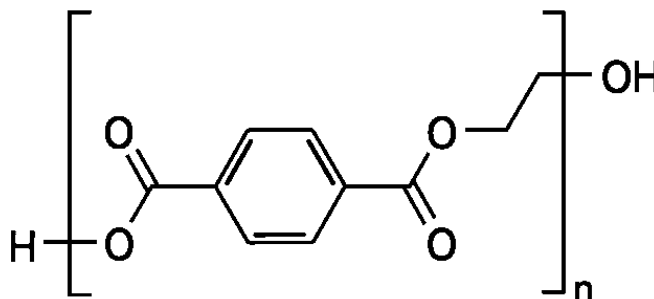
U prvom stupnju polimerizacije, sa suviškom etilen-glikola reagira dimetil-tereftalat (ili vrlo čista tereftalna kiselina), uz nastanak di(2-hidroksietil)-tereftalata:



a potom njegovom polikondenzacijom, uz izdvajanje etilen-glikola, nastaje poli(etilen-tereftalat) vrlo velikih relativnih molekularnih masa:



i složene kemijske strukture [Slika 12].



Slika 12. Kemijska struktura PET-a [10]

Reakcija polimerizacije se izvodi u kapljevitoj fazi bez otapala, koristeći bazične katalizatore pri temperaturi od 250 °C. Nakon provedene reakcije, dobivena polimerna taljevina se ekstrudira u oblik granula ili vlakana.

Poli(etilen-tereftalat) je proziran, amorfan, tvrd, ima visoku temperaturu tališta (265 °C), sjajnu površinu te je nepropustan za plinove i pare. Također, postojan je u atmosferi. Danas je ovo polimerni materijal s najznačajnijim godišnjim porastom proizvodnje i na njega otpada više od 15 % ukupne proizvodnje polimernih materijala. [11]



Slika 13. Granulat PET-a [12]

3.2. Primjena i svojstva PET-a

Poli(etilen-tereftalat) je ključna komponenta industrije ambalaže zbog svojih svojstava (mehaničkih i kemijskih) i mogućnosti recikliranja.

Koristi se i za proizvodnju raznovrsne ambalaže, tekstila, folija i drugih proizvoda [Slika 14].



Slika 14. Primjer PET-ambalaže

PET ima umjerenu propusnost (barijeru) prema kisiku, dok orijentirani poli(etilen-tereftalat) (OPET) ima nižu propusnost, ali i dalje nije dovoljno dobar za mnoge primjene kod kojih je potrebna visoka barijera. Postoje načini kako možemo dobiti OPET s visokom barijerom, npr. premazom od poli(viniliden-klorida) (PVDC) ili poli(vinil-alkohola) (PVOH), ili upotrebom druge inačice PET-a, koji se naziva poli(etilen-naftalat) (PEN) i koji ima tri puta veću propusnost prema kisiku nego PET, što je dosta skuplje i ima problem dobavljalivosti. [13]

Od gore navedenih verzija kako možemo dobiti PET niske propusnosti najbolje i najjeftiniji način dobivanja ambalaže namijenjenu za jednokratnu uporabu je da materijal prevučemo s etilen/vinil-alkoholom (EVOH) (engl. *Ethylene Vinyl Alcohol*). Omjer etilena i vinil-alkohola utječe na svojstva materijala, kao što su fleksibilnost i propusnost ovisno o primjeni.

Etilen/vinil-alkohol povećava otpor propuštanju plinova do tri puta naprema PET-u, što nam otvara vrata novim tržištima (npr. boce za pivo, manje boce za gazirane napitke), iako su tu troškovi najbitniji jer se različite tehnologije natječu međusobno.

Tablica 2. Tipična vrijednost propusnosti kisika (OPV) i vrijednosti stope prijenosa vodene pare (MVTR) za polimere [13]

Polimer	OPV	MVTR
	23 °C/0 % RH cc-mil/m ² -d-atm	38 °C/90 % RH g-mil/m ² -d
PE-LD	6500 – 7800	12 – 19
PET	55 – 70	20 – 50
EVOH (32 mol% etilen)	0,3	60
EVOH (44 mol% etilen)	1,2	23

Opis oznaka [Tablica 2]:

- EVOH (32 mol% etilen)

EVOH s 32 % mol etilena znači da je 32 % ukupnih molekula u EVOH kopolimeru etilen, a preostalih 68 % čine vinil-alkohol i ostali dijelovi molekule,

- EVOH (44 mol% etilen)

EVOH s 44 % mol etilena znači da je 44 % ukupnih molekula u EVOH kopolimeru etilen, a preostalih 56 % čine vinil-alkohol i ostali dijelovi molekule,

- 23 °C/0 % RH cc-mil/m² -d-atm

Volumen kisika (u kubnim centimetrima) koji prolazi kroz jedinicu površine (kvadratni metar) materijala debljine jednog milimetra tijekom jednog dana pod uvjetima specifične relativne vlažnosti i temperature, pri tlaku jedne atmosfere,

- 38 °C/90 % RH g-mil/m² -d

Masa vodene pare (u gramima) koja prolazi kroz jedinicu površine (kvadratni metar) materijala debljine jednog milimetra tijekom jednog dana pod uvjetima specifične relativne vlažnosti i temperature.

Zbog problema propuštanja plinova se polimerna ambalaža namijenjena za gazirana pića ne tvori od čistog PET-a, nego kompozita nastalog koekstrudiranjem (prije puhanja [Slika 26]), kojem su slojevi: PET, EVOH i PET-G.

Poli(etilen-tereftalat) modificiran glikolom (PET-G) je plastomerni poliester koji pruža značajnu kemijsku postojanost, trajnost i oblikovnost za proizvodnju. PET-G je varijanta PET-a kojemu je dodan glikol na molekularnoj razini kako bi pružio različite kemijske osobnosti i veću otpornost na udarce od PET-a. Lako ga je reciklirati kao i PET te se koristi za spremnike hrane i za boce. Može se naći i u medicini, budući da je njegova otpornost na koroziju i udarce optimalna za taj tip materijala i jer može izdržati rigorozne postupke sterilizacije. Koristi se za implantate, ali i za pakiranje farmaceutskih proizvoda i medicinskih uređaja. [14]

Naravno, takva ambalaža zahtjeva više energije utrošene za tvorenje, o čemu će više biti riječi u drugom dijelu završnog rada [Slika 28], ali ima odličnu nepropusnost plinova, što nam pomaže u upravljanju sljedećim čimbenicima:

- unosu vlage i kisika
- prijenosu aroma, hranjivih tvari i ulja iz proizvoda u ambalažu ili vanjsko okruženje
- izlazu ugljičnog dioksida i
- prenošenju neželjenih okusa.

4. POSTUPAK STVARANJA PROIZVODA

Postupak stvaranja proizvoda dolazi iz prvobitno praoblikovanja te naknadnog preoblikovanja.

U rijetkim slučajevima možemo dobiti odmah gotov proizvod iz praoblikovanja, ali više o tome u idućim poglavljima.

4.1. Praoblikovanje

Praoblikovanje je stvaranje praoblika i prastrukture, to jest pravljenje čvrstog tijela od bezobličnih tvari pri čemu se postiže povezanost među česticama i stvara se građa materijala. Praoblikovanjem nastaju poluproizvodi (na primjer: ekstrudirane cijevi, čašice za puhanje) ili izradci (otpresci ili odljevci).

Praoblikovanje se dijeli po tipu postupka, te postoje kontinuirani i ciklički. Kontinuirani je onaj koji se provodi bez prekida, dok kod cikličkog praoblikovanja trebamo otvoriti kalup, što prekida kontinuiranost.

Tablica 3. Tipovi postupaka praoblikovanja

Kontinuirani	Ciklički
Kalandriranje	Lijevanje
Prevlačenje	Istiskivanje
Kontinuirano lijevanje	Sraščivanje (sinteriranje)
Ekstrudiranje	Prešanje

4.1.1. Kalandriranje

Kalandriranje je kontinuirano provlačenje omekšane polimerne smjese kroz parove valjaka, koja se onda skrućuje u zadani oblik proizvoda (kalandrata).

Kalandriraju se razni materijali od kojih su vodeći:

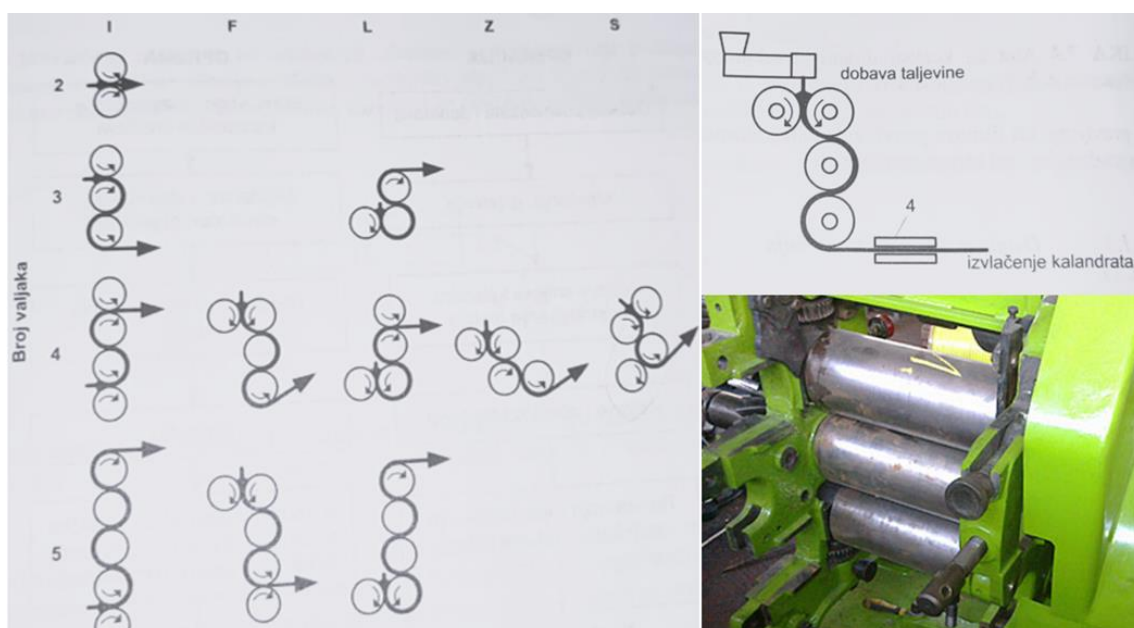
- elastomeri
- PVC i
- PET.

Najbitniji parametri kalandrata su debljina i širina, gdje širina može biti po volji, ali po debljini kalandrirani trakovi se dijele na:

- filmove ($< 0,2$ mm)
- folije (0,2 - 2 mm) i
- ploče (> 2 mm).

Debljina se povećava s razmicanjem valjaka, dok približavanjem valjaka smanjujemo debljinu.

Kod procesa kalandriranja je još bitan položaj i broj valjaka [Slika 15].



Slika 15. Poredak i broj valjaka u kalandru (lijevo [8]), primjer kalandrata F s 3 valjka (desno: gore [8]) i primjer kalandrata I (dolje[15])

4.1.2. Prevlačenje

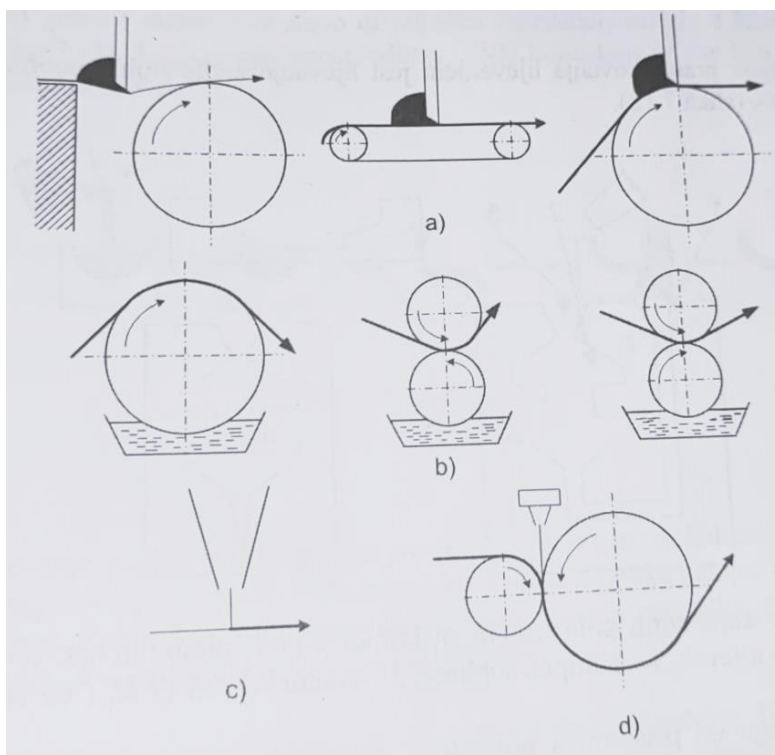
Prevlačenje je neprekidan proces u kojem se polimerna smjesa, omekšana do određenog stupnja, nanosi na podlogu u obliku trake. Ovaj postupak omogućava stvaranje različitih materijala, a polimeri koji se često koriste za prevlačenje mogu biti:

- elastomeri – koriste se za proizvodnju gumenih platana ili materijala s elastičnim svojstvima i
- PVC – često se koristi za prevlačenje kako bi se stvorila umjetna koža, poznata kao „skaj“ ili vinil-koža.

Podloga može biti: papirna, metalna, tekstilno tkanje i tkanje od različitih materijala.

Postoje razni postupci prevlačenja, u pravilu su slični, ali se razlikuju s obzirom na način nanošenja omekšanog polimera na podlogu.

Neki od najkorištenijih postupaka prevlačenja su: nožem (a), uranjanim valjkom (b), lijevanjem (c), ekstrudiranjem (d) i višeslojno [Slika 16].



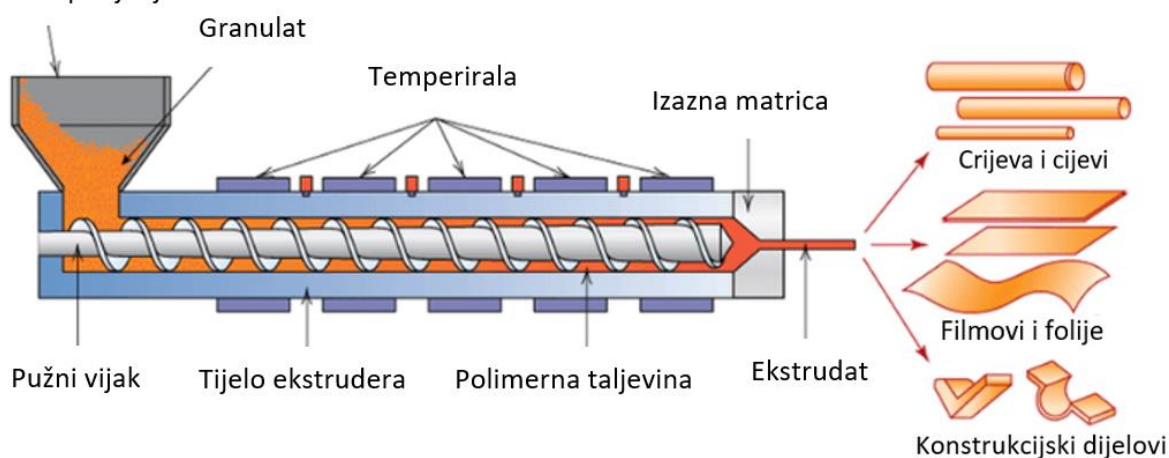
Slika 16. Nanošenje polimera na podlogu [8]

4.1.3. Ekstrudiranje

Ekstrudiranje je najprošireniji postupak prerade polimera. Možemo ga primijeniti za visokotlačno ekstrudiranje u kalup, jednoslojno ili višeslojno prevlačenje itd.

Bitno je naznačiti da možemo ekstrudirati sve polimerne materijale (plastomere, elastomere i duromere), te da se ekstrudiranje sastoji od kontinuiranog protiskivanja polimerne taljevine kroz alat (mlaznicu) i njenog skrućivanja u zadani oblik proizvoda (ekstrudata).

Spremnik za punjenje



Slika 17. Dijelovi ekstrudera [16]

Ekstrudiranje spada u kontinuirane, ali i u cikličke postupke. Kod primjera ekstrudiranja s kalupima postupak je cikličan [Slika 18], dok postoji i način s ekstruzijskom trakom, gdje je nadodan bazen za hlađenje ekstrudata. Taj postupak je visokoučinkovit jer se nakon bazena može nadodati kružna pila, koja se pomiče s obratkom, a kojega guraju pomoćni motori, te ga reže na određenu dužinu ili, ako je proizvod savitljiv, namotava se na kolotur.



Slika 18. Primjer priprema za injekcijsko puhanje nastalih ekstrudiranjem [17]

4.1.3.1. Problemi ekstrudiranja

Problem ekstrudiranja nastaje radi pojava pri tečenju polimernih taljevina, što je posljedica viskoelastičnih svojstava.

Moguće pojave problema ekstrudiranja su:

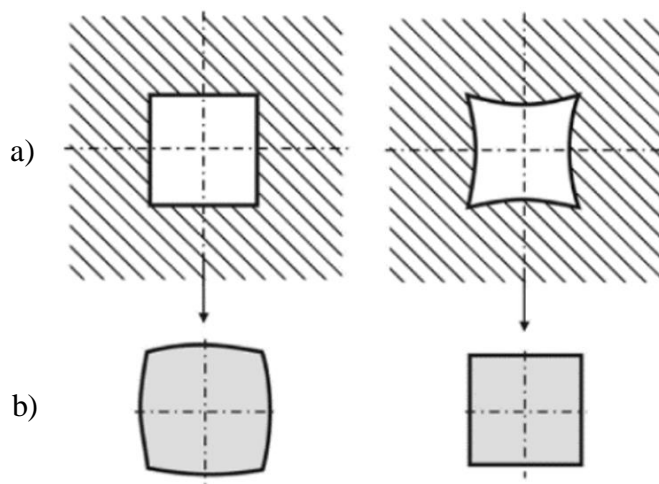
1. Usmjerenost (orijentiranost) makromolekula

Usmjerenost makromolekula nastaje radi naglog hlađenja polimerne taljevine tijekom preradbe, što dovodi do anizotropnih svojstava jer se zadržava orijentirano stanje makromolekula. U smjeru orijentiranja poboljšavaju se mehanička i ostala svojstava, dok se okomito na taj smjer svojstva pogoršavaju.

2. Prisjetljivost

Prisjetljivost je izravna posljedica orijentiranosti makromolekula tijekom preoblikovanja polimernih taljevina, te je temperaturno i vremenski ovisna.

Možemo iskoristiti ovo svojstvo u nekim postupcima proizvodnje, kao na primjer: film za pakiranja i bužir za izolaciju strujnih kablova. Isto tako, prisjetljivost kod ekstrudiranja radi veliki problem, koji se da riješiti tako da promijenimo glavu ekstrudera [Slika 19].



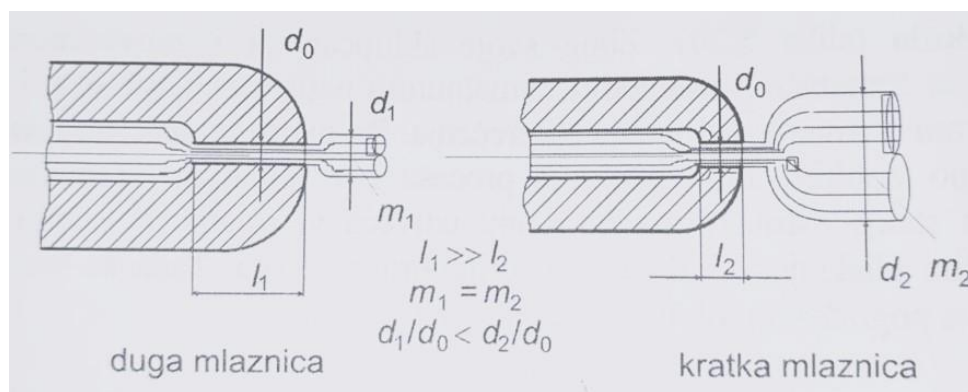
Slika 19. Odstupanje presjeka ušća mlaznice (a) od presjeka njenog ekstrudata (b) [8]

3. Proširenje mlaza

Tijekom izlaza polimerne taljevine iz mlaznice zbog svojstva prisjetljivosti mlaz se želi širiti, tj. imati veći poprečni presjek nego kada izlazi iz glave ekstrudera.

Proširenje mlaza se može smanjiti: ekstrudiranjem pri višim temperaturama, smanjenjem brzine ekstrudiranja i izborom pogodnih materijala.

Proširenje mlaza može se smanjiti tako da taljevina dulje teče kroz glavu ekstrudera [Slika 20]. To je zato što polimerna taljevina ima više vremena da se relaksira.



Slika 20. Primjer proširenja mlaza [8]

4. Lom taljevine

Pri izlazu iz mlaznice dolazi u većini slučajeva do loma taljevine radi nemogućnosti prigušenja visokih oscilacija elastične taljevine polimernih materijala. Lom taljevine visi o: temperaturi, vrsti polimera i tlaku ekstrudiranja. Posljedica loma taljevine je hrapava površina, što može biti i korisno kada nam je zadano da površina treba biti hrapava.

5. Ostali utjecaji

Postoji još par pojava koje nisu toliko problematične, ali i dalje treba pripaziti na njih. Pod ostale utjecaje spadaju: temperatura i tlak taljevine, tip polimera, brzina ekstrudiranja itd.

4.1.4. Prešanje

Prešanje je ciklički postupak praoblikovanja gdje se polimer u obliku praha ili granulata stavlja u otvorenu, temperiranu kalupnu šupljinu. Zatim se kalup zatvara, što omogućuje istodobno djelovanje tlaka i topline na prerađivanu tvar. Ta tvar mora postići potrebnu smičnu viskoznost koja je nužna radi postizanja oblika kalupne šupljine. Ako prerađivana tvar ne postigne dovoljnu smičnu viskoznost, dobivamo škart. Tvorevina tada očvrstne polireakcijom i umreživanjem ili hlađenjem, te tako postaje podobna za vađenje iz kalupne šupljine.

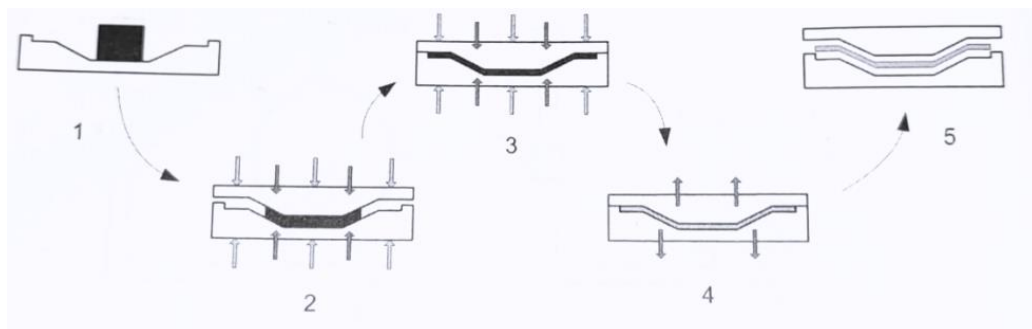
Postoje razne vrste prešanja: izravno, posredno i injekcijsko.

Posredno prešanje je bolje od izravnog [Slika 21] jer je: poboljšano doziranje, moguće otplinjavanje kalupne šupljine, te bolja kakvoća i dimenzijska stabilnost otpreska.

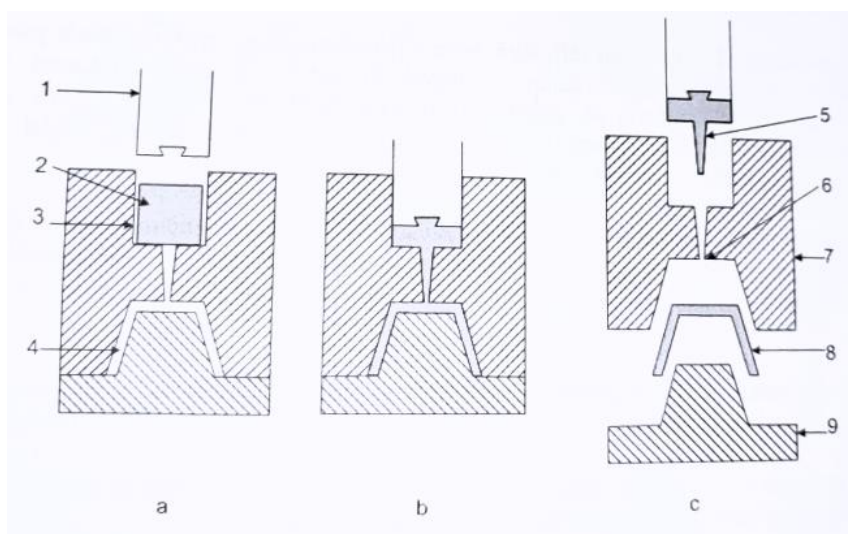
Samim otplinjavanjem kalupne šupljine uklanjamo mogućnost za stvaranje poroznosti unutar proizvoda i deformacija na površini. Otplinjavanje kalupne šupljine se radi tako da kalup ima posebne kanale ili otvore koji omogućuju zraku i plinovima da izađu iz kalupne šupljine tijekom procesa prešanja.

Otplinjavanje bi bilo moguće i napraviti s vakuumskim sustavima, što se rjeđe koristi jer su dosta skuplji i uzimaju vrijeme koje je jedan od bitnijih parametara u industriji.

Još jedna pozitivna značajka kod posrednog prešanja je što trebamo manje dodatnog materijala naknadno odstraniti, odnosno samo trebamo odstraniti uljevak [Slika 22].



Slika 21. Primjer izravnog prešanja [8]



Slika 22. Primjer posrednog prešanja [8]

4.1.4.1. Injekcijsko prešanje

Injekcijsko prešanje je ciklički postupak praoblikovanja ubrizgavanjem polimerne tvari potrebne smične viskoznosti iz jedinice za pripremu u temperiranu kalupnu šupljinu.

Sama polimerna tvar u kalupnoj šupljini može očvrnuti:

- fizikalno (geliranjem i/ili hlađenjem) i
- kemijski (polimerizacijom i/ili umrežavanjem).

Nakon očvršćenja se kalup otvara, izbacivala izbacuju gotov proizvod van i kalup se ponovno zatvara pomoću povratnika i postupak se ponavlja.

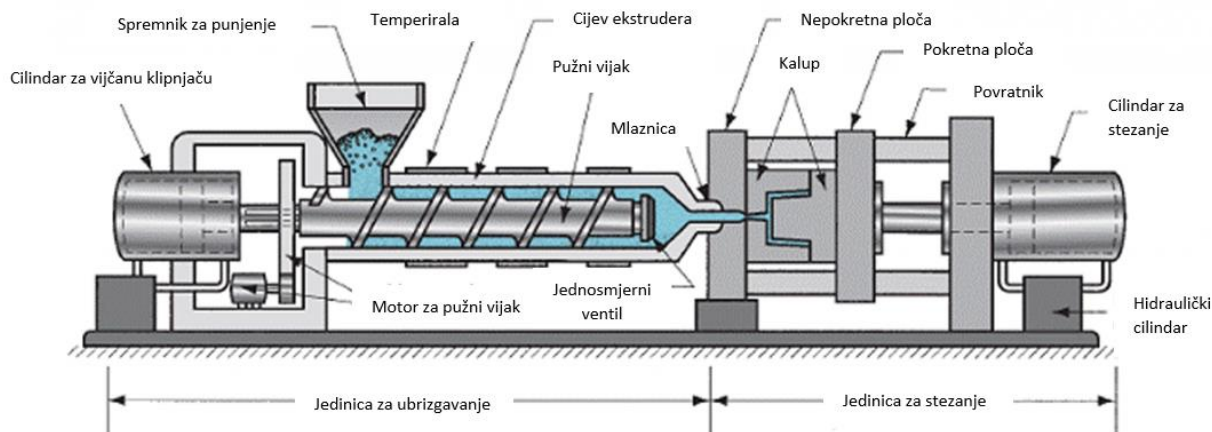
Osnovne značajke postupka:

- prerađuju se gotovo svi materijali
- velika ponovljivost proizvodnje
- raspon otpresaka je vrlo velik (od jednostavnih za široku potrošnju mase manje od 1 mg do kompleksnih, koji su tehnički otpresci mase veće od 25 kg)
- naknadna obrada otpresaka je uglavnom nepotrebna za razliku od izravno ili posredno prešanih polimera
- može se automatizirati i
- prikladan postupak za proizvodnju otpresaka visoke dimenzijske stabilnosti i složenosti oblika.

Injekcijsko prešanje je najvažniji ciklički postupak preradbe polimera, ali ima negativnu stranu u smislu kapitalnog troška. Sama konstrukcija i izrada kalupa je jako skupa, te je zato potrebna informacija kolika je godišnja proizvodnja serije proizvoda da se odredi koliko kalupnih šupljina je potrebno.

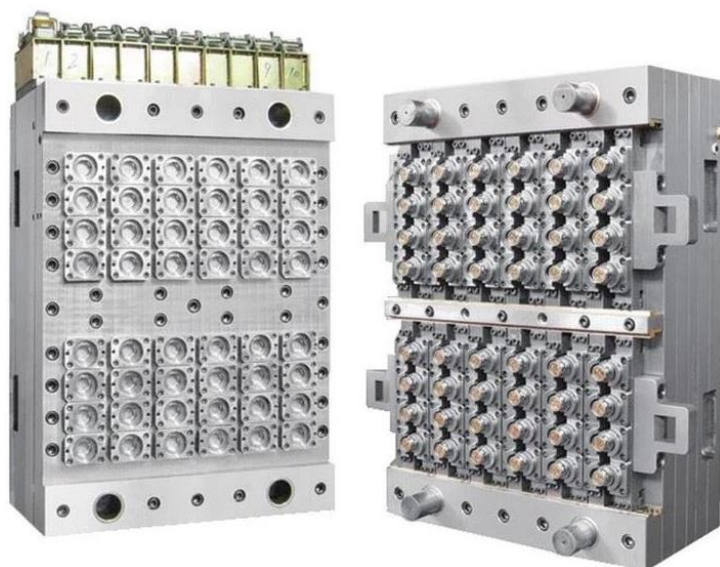
Jedan od bitnijih parametara kod injekcijskog prešanja je potrebno vrijeme za izradu gotovog proizvoda (od punjenja temperirane kalupne šupljine do izbacivanja proizvoda i ponovnog zatvaranja kalupa).

Optimalno nam je kada polimerni materijal mora imati amorfnu strukturu jer u tom slučaju kalupna šupljina može biti brže hladena. Kalupna šupljina se ne smije otvoriti dok se ne postigne temperatura postojanosti oblika, inače dobijemo škart budući da se pri otvaranju kalupa proizvod iskrivi.



Slika 23. Primjer injekcijskog prešanja [18]

Postupkom injekcijskog prešanja se proizvode mnogi proizvodi od kojih su neki: plastične igračke, plastične posude, automobilski dijelovi (kontrolni paneli, ventilacijske rešetke...), medicinski proizvodi (šprice, vijci za laboratorijsku opremu...), držači za mobitele itd. Injekcijskim prešanjem u kalupu izrađuju se čepovi za PET-boce [Slika 24], dok je gotov PET-pripremak, spreman za injekcijsko puhanje, prethodno prikazan [Slika 18]. To su ključni poluproizvodi za izradu PET-ambalaže.



Slika 24. Kalup za injekcijsko prešanje polimernih čepova za PET-boce [19]

4.2. Preoblikovanje

Preoblikovanje je postizanje potrebnog oblika ili povišenje čvrstoće uz poboljšanje nekih drugih svojstava, te su očuvane fizičke veze među molekulama. Nakon preoblikovanja poluproizvoda promjenom oblika dobivamo izratke.

Preoblikovanje dijelimo na oblikovanje polimernog materijala i puhanje.

Oblikovanje polimera se dalje dijeli na:

- toplo oblikovanje → postizanje oblika
- hladno oblikovanje → postizanje oblika i
- istezanje/razvlačenje → smanjenje debljine stijenke te povišenje čvrstoće.

Puhanje je ciklički postupak preoblikovanja priprema djelovanjem stlačenog zraka u pripremak, koji je šuplje tijelo koje očvršćuje svoj oblik hlađenjem.

Ono je vrlo važan obradni proces koji je namijenjen izradbi šupljih tijela ili otvorenih na jednom kraju. Po dimenzijama se mogu puhati i spremnici do par kubnih metara.

Prvi korak za izradbu šupljih predmeta puhanjem je da se pripremak izradi ekstrudiranjem ili injekcijskim prešanjem. U drugom koraku nastaje oblik izratka pri visokom tlaku.

Prema načinu izradbe samog priprema, razlikuju se ekstruzijsko i injekcijsko puhanje. Postoje i postupci razvlačenja kojim smanjujemo debljinu, ali time povisujemo mehanička svojstva.

4.2.1. Toplo oblikovanje

Toplo oblikovanje je ciklički postupak preoblikovanja priprema u gumastom stanju. Pripremak se zagrijava te kada dođe do željene temperature, možemo ga oblikovati. Na kraju dobivamo toplo oblikovani proizvod u kojem je manja vjerojatnost da dođe do pojave pukotina i zaostalih naprezanja kao kod hladnog oblikovanja (koje se rjeđe koristi).

Pod toplim oblikovanjem se podrazumijeva:

- savijanje – savijanje, obrubljivanje i skošavanje
- pritiskivanje – utiskivanje, nasjeckavanje i sabijanje
- razvlačenje i
- mješoviti postupci (od gore navedenih).

Toplo se oblikuju pretežno plastomeri i elastoplastomeri, a osnovni oblici kalupa za toplo oblikovanje su žig (pozitivni oblik kalupa) i matrica (negativni oblik kalupa).

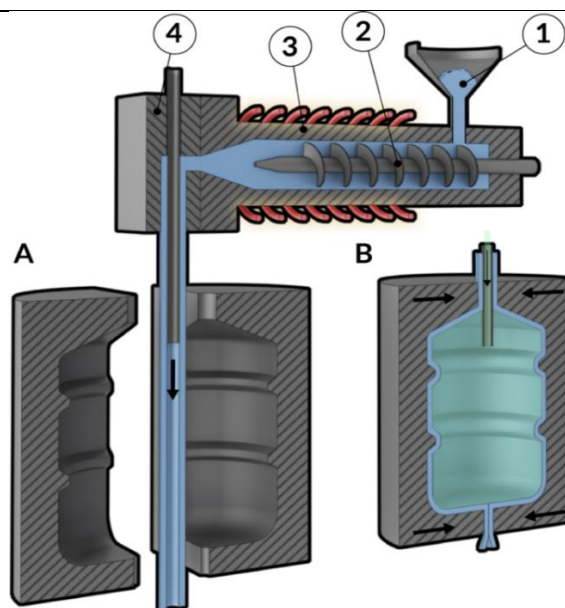
4.2.2. Ekstruzijsko puhanje

Kod postupka ekstruzijskog puhanja se uz pomoć ekstrudera ekstrudira crijevo, koje se održava u zraku dok ga ne prihvati kalup. Kalup zatim presijeca cijev te se umjesto ekstrudera stavlja puhalo koje pod tlakom do 1 MPa raširi ekstrudiranu cijev do stijenki kalupa [Slika 25].

Koriste se: plastomeri (polietilen (PE), PP, PVC, ABS, PA itd.) i elastoplastomeri.

Dobiveni proizvodi su:

- osnosimetrični (boce) i
- nepravilna oblika (pakovanja, spremnici za gorivo u autima, igračke itd.).



Slika 25. Primjer ekstruzijskog puhanja [20]

Opis slike:

Dijelovi: 1 – usipno grlo za granulat, 2 – pužni vijak, 3 - temperirala, 4 – matrica na izlazu ekstrudera.

Koraci:

A → ekstrudirano crijevo formira svoj oblik pri izlazu iz ekstrudera pomoću dijela 4

B → zatvaranje kalupa čime se crijevo odrezuje i pečati, te formiranje grla uvođenjem puhalo.

Za manje proizvode (mase do 1 kg ili obujma do 30 L) talina kod ekstruzijskog puhanja teče kontinuirano. Za veće spremnike se talina prvo ekstrudiranjem dobavlja u spremnik, iz kojeg u kratkom vremenu se istisne u crijevo.

Postupak ekstruzijskog puhanja je najučinkovitiji postupak za izradu proizvoda nepravilnih oblika, te sa sigurnošću možemo reći da je proizvod rađen ovim postupkom ako na dnu postoji takozvani srh koji je nastao pečačenjem radi zatvaranja kalupa [Slika 25].

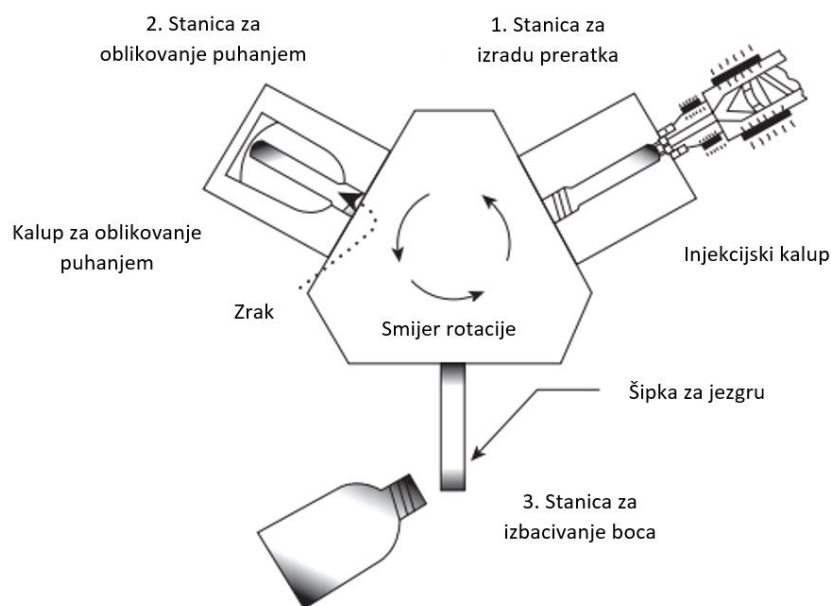
4.2.3. Injekcijsko puhanje

Injekcijsko puhanje je postupak namijenjen izradbi šupljih tijela nepropusnih za plinove i kvalitetne površine. Proizvodi se primjenjuju u pakovanju za prehrambenu i medicinsko-kozmetičku industriju, te se prerađuju: PS, PVC i PC, ali od početka 20. stoljeća najviše PET.

Vrlo je efektivan postupak zato što se više faza događa u isto vrijeme, a to su:

1. pripremak se izrađuje injekcijskim prešanjem, primjer je na [Slika 23] i
2. pripremak se stavi na jezgreno puhalo koji se nalazi unutar kalupa za puhanje.

Nakon završenog postupka injekcijskog prešanja otpresak ostaje na jezgri i prenosi se najčešće zakretanjem jezgre u kalup za puhanje. Kroz jezgru se upuhuje stlačeni zrak i proizvod se oblikuje kao što je opisano iznad za ekstruzijsko puhanje [Slika 26].



Slika 26. Primjer injekcijskog puhanja [21]

Za razliku od ekstruzijskog puhanja, proizvodi napravljeni injekcijskim puhanjem su kvalitetnije površine jer nemaju zavarenih rubova, pa zbog toga nema srha ni otpadnog materijala.

4.2.4. Razvlačno puhanje

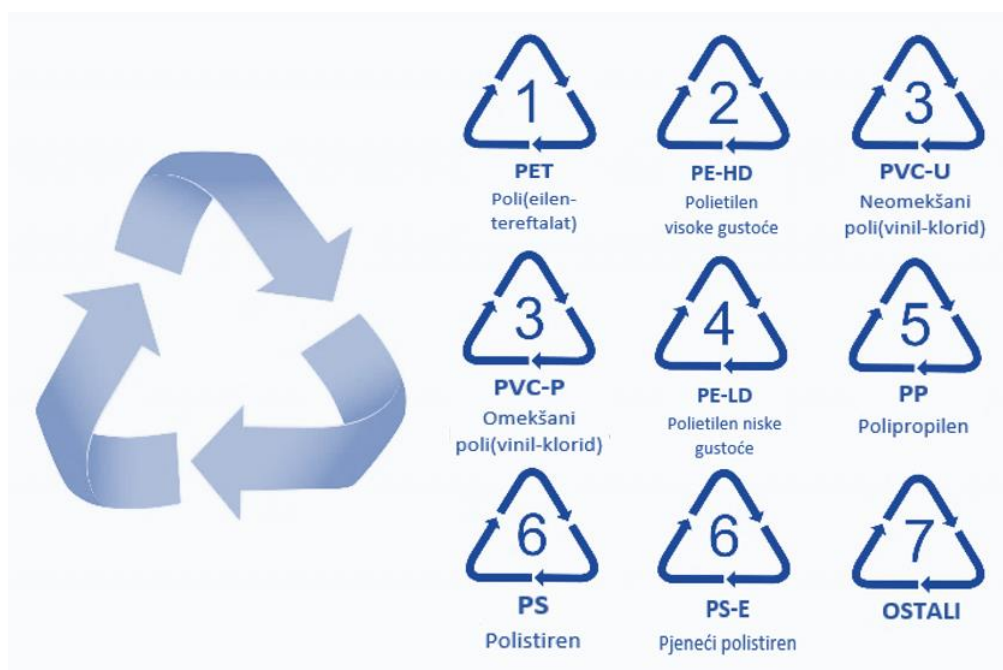
Razvlačno puhanje je postupak tijekom kojeg se jednom napuhano tijelo dvoosno razvlači zbog čega se sklopčane makromolekule djelomično usmjeravaju u smjeru deformacije. Pritom se smanjuje debljina stijenke, ali povisuju mehanička svojstva.

Najpogodniji je proces za izradu boca obujma 500 mL do 2 L, iako se mogu raditi i od 25 L.

Materijali pogodni za razvlačno puhanje su: PET, PC, PP i SAN.

5. ZBRINJAVANJE I ODRŽIVOST PET-A

U sadašnjim vremenima smo suočeni s izazovima održivosti i zaštite okoliša. Jedan od ključnih problema s kojim se susrećemo je zagađenje okoliša polimernim otpadom, a posebno ambalažom od PET-a. U cilju smanjenja negativnih utjecaja na okoliš, recikliranje PET-ambalaže igra ključnu ulogu u očuvanju okoliša.



Slika 27. Univerzalni simboli recikliranja (lijevo) i kodovi polimernih materijala (desno) [22]

S obzirom na to da Republika Hrvatska ima obvezu kontinuiranog usklađivanja zakonodavstva s pravnom stečevinom Europske unije, od 31. srpnja 2021. na snazi je novi Zakon o gospodarenju otpadom (Narodne novine br. 84/2021.). Tim zakonom se Hrvatska uskladila s izmjenama i dopunama europskih direktiva vezanih za gospodarenje otpadom, donesenih tijekom 2018. i 2019. U roku šest mjeseci trebao je biti donesen i novi pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži. Konačno, u studenom 2023. donesen je Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži, plastičnim proizvodima za jednokratnu uporabu i ribolovnom alatu koji sadržava plastiku, koji je u većoj mjeri i stupio na snagu. Pravilnik o ambalaži [23] uvodi nova pravila za proizvodnju PET-proizvoda i njihovo ponovno korištenje. Taj Pravilnik je

ubrzano donesen budući da bi Europska unija tužila Republiku Hrvatsku, zbog neprovođenja prikupljanja plastičnog otpada. [24] Novim pravilnikom, samu obradu otpadne ambalaže koja nastaje na teritoriju Republike Hrvatske osigurava Fond za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost i razne organizacije – pravne osobe koje imaju dodijeljen status da, u ime proizvođača proizvoda upakiranih u ambalažu, osigurava izvršenje aktivnosti upravljanja otpadnom ambalažom kako bi se postigli ciljevi pravilnog postupanja s otpadnom ambalažom. Obrada mora u najvećoj mogućoj mjeri predstavljati doprinos ostvarenju ciljeva. [23]

O pravilniku će biti više u idućim poglavljima.

Samim recikliranjem se smanjuje potreba za proizvodnjom potpuno novog PET-materijala, čime se umanjuje ekološki otisak povezan s ekstrakcijom sirovina i energijom potrebnom za proizvodnju. Recikliranjem se smanjuje i količina PET-otpada na odlagalištima, pridonoseći dugoročnom očuvanju prostora i smanjenju potrebe za otvaranjem novih odlagališta.

Glede recikliranja imamo više opcija, od stvaranja recikliranog poli(etilen-tereftalata) (rPET), korištenja mikroorganizama koji će preraditi sami polimerni materijal, do spaljivanja pri kraju životnog vijeka za energetske uporabu.

5.1. Reciklirani PET

Sami PET se da reciklirati tako da ga izdvojimo od ostalih tvari dok je još u obliku boce, te se on komprimira u blokove u reciklažnim dvorištima koji se dostavljaju na određene lokacije gdje se melju na sitne komadiće (listiće), koji se mogu ponovno u ekstruderu pretaliti i istisnuti u granule, čime se dobiju granule rPET-a, kao što su granule PET-a [Slika 13].

Trošak, onečišćenje i opskrba s PET-om ključni su čimbenici u mogućnosti industrije flaširane vode da koristi rPET. Zato po novom Pravilniku tvrtke su ovlaštene plasirati svoje proizvode na tržište samo ako im sadržaj boce čini najmanje 25 % rPET-a, izračunato kao srednja vrijednost za sve PET-boce koje nude na tržištu. Ova nova uredba stupit će na snagu 2025. godine, a do 2030. godine proizvodi će morati sadržavati najmanje 30 % rPET-a, izračunato kao srednja vrijednost za sve boce plasirane na tržište u Republici Hrvatskoj. [23]

Sami rPET može se pretvoriti u: boce, ladice, šalice, tepihe, odjeću, punjenje vlaknima i mnoge druge materijale.

5.2. Utjecaj na okoliš

Jedan od ključnih aspekata recikliranja PET-a je smanjenje emisija stakleničkih plinova koji nastaju pri proizvodnji PET-granulata. PET se dobiva iz nafte ili prirodnog plina, te zahtijeva značajne količine energije. Smanjenje emisija stakleničkih plinova igra ključnu ulogu u globalnim naporima za suzbijanje i ublažavanje klimatskih promjena.

Životni ciklus koji je procijenjen od strane Međunarodne udruge flaširane vode (IBWA) (engl. *International bottled water association*) je otkrio da proizvodnja PET-boce od 500 mL zahtijeva 0,96 MJ energije. Ta vrijednost je znatno manja od drugih spremnika za jednostruku uporabu, kao što su aluminijski, tetrapak-spremnici ili staklene boce [Slika 28].

Prema Pravilniku, od 2025. godine na tržište će se smjeti staviti samo PET-boce koje sadrže minimalno 25 % recikliranog polimera, u odnosu na prosjek svih PET-boca za napitke stavljenih na tržište Republike Hrvatske. Od 2030. godine, zahtijevat će se minimalno 30 % [23].

Jedan od vodećih energetske troškova je transport koji se dijeli na:

- transport proizvoda od proizvođača ambalaže do punionice, što je u većini slučajeva punjenja PET-boca na istoj lokaciji
- transport gotovog proizvoda do tržišta [Tablica 4].

Tablica 4. Energetski troškovi transporta PET-boca [25]

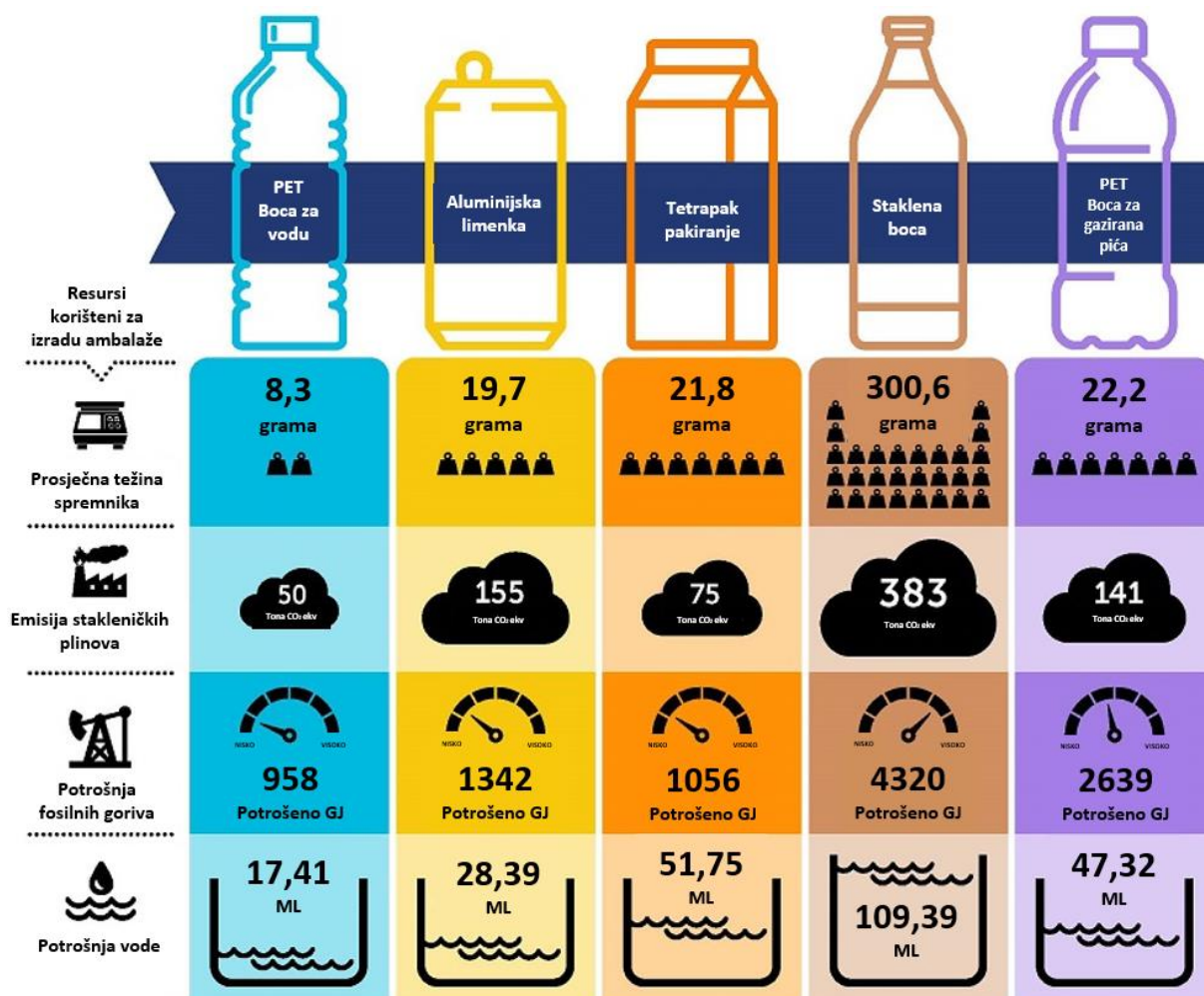
Teretni brod $\left[\frac{\text{MJ}}{\text{tkm}} \right]$	Zrakoplov $\left[\frac{\text{MJ}}{\text{tkm}} \right]$	Vlak $\left[\frac{\text{MJ}}{\text{tkm}} \right]$	Teški kamion $\left[\frac{\text{MJ}}{\text{tkm}} \right]$	Laki kamion $\left[\frac{\text{MJ}}{\text{tkm}} \right]$
0,37	15,9	0,23	3,5	6,8

Opis jedinica:

- $\frac{\text{MJ}}{\text{tkm}}$ → omjer količine energije (izražene u megadžulima) potrebne za prijeđenu udaljenost (izražene u kilometrima) i mase tereta (izražene u tonama).

Za prijevoz gotovog proizvoda na kratke udaljenosti, energetska potreba za izradu ambalaže je manja od one za transport [Tablica 4], [Slika 28].

Kod transporta na daleke udaljenosti moramo paziti jer energija koja je potrošena u transportu prerasta potrošenu energiju za izrade boce, te samim time više i zagađujemo i okoliš.



Slika 28. Utrošena energija i emisija stakleničkih plinova spremnika od 500 mL [26]

Utjecaj na okoliš različitih pakovanja za tekućine može se promotriti kroz podatke koliko je energije i vode utrošeno za njihovu proizvodnju iz primarnih sirovina [Slika 28]. Mase su specificirane za svaki od navedenih proizvoda [Slika 28, prvi redak], dok su preostale

vrijednosti dane za referentnih jedan milijun proizvoda [Slika 28, redak drugi do četvrti], npr. potrošnja vode za milijun staklenih boca je 109,385 milijuna litara, 4320 GJ energije, a proizvodnja milijun staklenih boca emitira 383 tona stakleničkih plinova, izraženih preko CO₂-ekvivalenta.

Po emisiji plinova i korištenoj energiji mogli bi reći da su limenke i tetrapak bolja rješenja od PET-boca za gazirana pića, što je i istina samo je problem recikliranja tih proizvoda.

Problem aluminijske limenke je sličan kao i kod rPET-a, a to je da ih treba odvojiti od ostalih vrsta limenki, očistiti, osušiti, usitniti, rastaliti, pročistiti i ponovno oblikovati. Kod tetrapaka je najveći problem što je sastavljen od više slojeva (kartonski sloj, polimerni sloj, aluminijski sloj i ponovo polimerni sloj za unutrašnje oblaganje) koje je teško razdvojiti. Nažalost, Republika Hrvatska još nema načina kako ga reciklirati. Najlakše je reciklirati zapravo staklene boce koje se samo pretale i ponovno pušu, te se u njima ne mogu naći perfluoroalkilne kemikalije (PFAS).

5.3. Utjecaj na okoliš i čovjeka

Jedna od važnijih prednosti recikliranja PET-ambalaže je smanjenje onečišćenja mora i oceana. Velike količine polimera završavaju u vodama, što ima katastrofalne posljedice po život u rijekama, morima i oceanima, a posljedično i za čovjeka. Recikliranjem PET-ambalaže smanjuje se količina polimera koja dospjeva u oceane, čime se štiti morski život.

Minimalno svake godine završava 14 milijuna tona polimernih materijala (plastike) u oceanima, što čini te ona stvara 80 % morskog otpada koji se nalazi od površinskih voda do dubokih morskih segmenata. Samim time što se polimeri nalaze u morskim vodama dovodi do toga da se te unutar gotovo svih komercijalnih kuhinjskih morskih soli pronalazi tzv. mikroplastika, kao i unutar riba i morskih plodova. Navedeno dovodi do pitanja je li zdravo jesti ribu i školjke s lokacija gdje se nalazi i mikroplastika. Time se problemom bavila Međunarodna udruga za očuvanje prirode (IUCN) (engl. *International Union for the Conservation of Nature*), te navode da nakon što se proguta, mikroplastika dospjeva u gastrointestinalni trakt i može se apsorbirati uzrokujući oksidativni stres, citotoksičnost i translokaciju u druga tkiva. Nadalje, mikroplastika može ispuštati kemijske tvari (organske i

anorganske) prisutne u svojoj strukturi ili prethodno apsorbirane iz okoliša, te može djelovati i kao prijenosnik štetnih mikroorganizama. Međutim, do danas podaci kojima raspolažemo nisu dostatni za pouzdanu procjenu rizika za zdravlje ljudi. Potrebna su daljnja istraživanja toksikokinetike i toksičnosti mikroplastike kod ljudi. [27]

Kao što je navedeno na početku ovog poglavlja, korištenjem rPET-a, smanjujemo onečišćenje mora i oceana. Problem je što učiniti s onim koji je već u njemu i na odlagalištima otpada.

Samom polimernom materijalu da se razgradi u potpunosti treba do 100 godina. Problem kod PET-a je što je težak za razgradnju jer je aromatski poliester, te poteškoće dolaze pri razgradnji nehidrolizirajućih kovalentnih veza koje imaju podjedinicu supstrata nazvanu dietilen-glikol-tereftalat. Isto tako je i problem visok omjer aromatskih tereftalatnih jedinica koje smanjuju pokretljivost lanca, te je time PET teško hidrolizirati [28].

Jedna od uspješnijih metoda razvili su francuski znanstvenici, koji su uspjeli napraviti poboljšani enzim za hidrolizu PET-a, koji uspijeva postići minimalno 90 % depolimerizacije PET-a u monomere tijekom 10 sati. Produktivnost samog ovog procesa je 16,7 grama tereftalata po litri na sat (200 grama po kilogramu PET-suspenzije i pri koncentraciji enzima od 3 miligrama po gramu PET-a). Za gore navedeni enzim koordinate atoma i strukturalni faktori su pohranjeni u Protein Data Bank pod pristupnim kodom 6THS za LCC-S165A i 6THT za ICCG-S165A [29].

Također, teži se traženju alternativnih biorazgradivih polimernih materijala, poput poli(hidroksi-alkanoata) (PHA), koji su netoksični i sigurni biopolimerni materijali proizvedeni od strane različitih mikroorganizama, kako bi se olakšali procesi biodegradacije i recikliranja.

Jedini problem biorazgradnje je da zahtjeva dosta vremena s obzirom na mehaničku i kemijsku razgradnju, ali je ekološki osviještenija i najjeftinija (~63 € po toni PET-materijala) metoda. Pozitivna stvar kod biorazgradnje je da degradacijom polimerne materijale možemo primijeniti za druge svrhe. [28]

5.4. Ekonomska opstojnost

Međutim, iako je recikliranje PET-ambalaže ključna praksa u očuvanju okoliša, suočavamo se s izazovima koji uključuju nedovoljnu svijest među potrošačima, neefikasne sustave prikupljanja i recikliranja te tehničke izazove u samom procesu recikliranja. Edukacija potrošača o važnosti recikliranja i pravilnom odlaganju PET-ambalaže ključna je kako bi se potaknulo odgovorno ponašanje i potaknulo svijest o dugoročnim posljedicama zagađenja plastikom. Republika Hrvatska je jedna od članica EU koja ima najmanje naknade za povrat ambalaže iako je jedna od prvih zemalja koje su uvele naknadu za povrat ambalaže. Može se zaključiti da što je veća dobit pri povratu, to se građani više brinu da vrate ambalažu [Slika 29].



Slika 29. Postotak vraćene povratne ambalaže (lijevo), te dobit pri povratku (desno) [30]

Još jedan vodeći problem otpadnih PET-boca za napitke su i sami čepovi na PET-ambalaži koji su najčešće napravljeni od HD-PE, a ponekad i od PP, budući da se bacaju u smeće ili u okoliš. Gore naveden Pravilnik zahtjeva da od 1. 1. 2024. godine svi čepovi budu stalno spojeni na bocu u cilju smanjenja zagađivanja okoliša.

Ova inovacija ima ključnu ulogu u promicanju održivosti i odgovornog gospodarenja ambalažnim otpadom.



Slika 30. Čep trajno spojen na bocu

6. ZAKLJUČAK

Samim recikliranjem PET-ambalaže se smanjuje potreba za proizvodnjom potpuno novog PET-materijala, čime se umanjuje ekološki otisak povezan s ekstrakcijom sirovina i energijom potrebnom za proizvodnju. Recikliranjem se smanjuje i količina PET-otpada na odlagalištima, pridonoseći dugoročnom očuvanju prostora i smanjenju potrebe za otvaranjem novih odlagališta. Time dobivamo ključnu strategiju u očuvanju okoliša i održivog razvoja. Kroz smanjenje potrebe za proizvodnjom novog materijala, smanjenje emisija stakleničkih plinova te zaštitu mora i oceana od otpada, recikliranje PET-a ima ključnu ulogu u gradnji održivije budućnosti. Globalna suradnja, holistički (interdisciplinarni) pristup, unapređenje postupaka recikliranja, te edukacija javnosti ključni su alati u postizanju uspješne tranzicije prema društvu koje se brine o okolišu. Recikliranje PET-ambalaže također potiče inovacije u tehnologijama recikliranja i pronalasku novih načina upotrebe recikliranog materijala. Kroz kontinuirano ulaganje u istraživanje i razvoj, mogu se pronaći efikasniji i ekološki prihvatljiviji načini za preradu PET-a, što dalje unaprjeđuje održivost procesa recikliranja. Dodatno, edukacija javnosti o važnosti recikliranja PET-ambalaže i poticanje na odgovorno postupanje s otpadom ključni su za promicanje održivih praksi u društvu. Osiguravanje pristupa informacijama o recikliranju i njegovim koristima potiče ljude da aktivno sudjeluju u procesu recikliranja i promovira svijest o očuvanju okoliša. Ukupno gledano, recikliranje PET-ambalaže predstavlja sveobuhvatan pristup očuvanju okoliša i održivog razvoja, čija je važnost sve veća u svijetu koji se suočava s izazovima klimatskih promjena i potrebom za zaštitom prirodnih resursa. Ovaj proces nije samo ekološki nužan, već i ekonomski isplativ te doprinosi izgradnji bolje budućnosti za sve nas.

LITERATURA

- [1] Polimeri: časopis za plastiku i gumu , Vol. 26 No. 1, 2005.
- [2] Global plastics production [Internet]. (pristupljeno: 27. 12. 2023.). Dostupno na: <https://ourworldindata.org/grapher/global-plastics-production>
- [3] Annual plastic waste by disposal method, World, 2000 to 2019 [Internet]. (pristupljeno: 24. 1. 2024.). Dostupno na: <https://ourworldindata.org/grapher/plastic-fate>
- [4] Chemistry of Energetically Activated Cumulenes—From Allene (H₂CCCH₂) to Hexapentaene (H₂CCCCCCH₂) - Gu - 2008 - ChemPhysChem - Wiley Online Library [Internet]. (pristupljeno: 27. 12. 2023.). Dostupno na: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cphc.200700609>
- [5] Tehnička enciklopedija 1963–97. In (pristupljeno: 19. 12. 2023.). Dostupno na: https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni_materijali_sve.pdf
- [6] Indof J, Čatić Igor. Inženjerski priručnik IP 4. Školska knjiga; 1999.
- [7] Kajiwara K, Ohta Y. Synthetic textile fibers: structure, characteristics and identification. In: Identification of Textile Fibers. Elsevier; 2009. p. 68–87. doi: 10.1533/9781845695651.1.68
- [8] Čatić I. Proizvodnja polimernih tvorevina. Čatić R, urednik. Društvo za plastiku i gumu; 2006.
- [9] Global primary plastic production by polymer, 1990 to 2019 [Internet]. (pristupljeno: 27. 12. 2023.). Dostupno na: <https://ourworldindata.org/grapher/plastic-production-polymer>
- [10] What Is Polyethylene-Terephthalate (PET) & Is It Safe_ – millionmarker [Internet]. (pristupljeno: 28. 12. 2023.). Dostupno na: <https://millionmarker.com/pages/the-science-chemical-glossary-polyethylene-terephthalate-pet>
- [11] poli(etilen-tereftalat). Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. (pristupljeno: 16. 12. 2023.); Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49147>
- [12] PET Resin – Perimeter General Trading FZCO [Internet]. (pristupljeno: 28. 12. 2023.). Dostupno na: <https://perimeterfzco.com/pet-resin/>

- [13] Morris BA. Barrier. In: *The Science and Technology of Flexible Packaging*. Elsevier; 2017. p. 259–308. doi: 10.1016/B978-0-323-24273-8.00008-3
- [14] What is PETG Plastic_ Information on PETG _ Acme Plastics [Internet]. (pristupljeno: 21. 1. 2024.). Dostupno na: <https://www.acmeplastics.com/what-is-petg#:~:text=Polyethylene terephthalate glyco1%2C commonly known,to its low forming temperatures.>
- [15] Gumi Hungária GmbH - Kalandrieren [Internet]. (pristupljeno: 28. 12. 2023.). Dostupno na: <https://www.gumihungaria.eu/de/technologie-kalanderezes.php>
- [16] Britti Bacalhau J, Múmic Cunha T, Afonso CRM. Effect of Ni content on the Hardenability of a Bainitic Steel for Processing of Plastics. In: *Proceedings of the 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering*. ABCM; 2017. doi: 10.26678/ABCM.COBEM2017.COB17-1174
- [17] A easy way to find PET preform defects with a strain viewer - Suzhou PTC Optical Instrument [Internet]. (pristupljeno: 20. 1. 2024.). Dostupno na: <https://www.ptc-stress.com/strain-viewer/>
- [18] Injection Molding Process _ Xcentric Mold & Engineering [Internet]. (pristupljeno: 21. 1. 2024.). Dostupno na: <https://xcentricmold.com/injection-molding-process/>
- [19] China Auto Mould, Bucket Mould, Industrial Mould Suppliers, Manufacturers, Factory - SEACO MOULD [Internet]. (pristupljeno: 19. 1. 2024.). Dostupno na: <https://www.plasticmoldcn.com>
- [20] Extrusion blow molding _ Find suppliers, processes & material [Internet]. (pristupljeno: 20. 1. 2024.). Dostupno na: <https://www.manufacturingguide.com/en/extrusion-blow-molding>
- [21] Ebnesajjad S. Other Molding Techniques. In: *Fluoroplastics*. Elsevier; 2015. p. 370–411. doi: 10.1016/B978-1-4557-3197-8.00013-4
- [22] Plastic identification codes. What are they and what are they for_ _ SPG [Internet]. (pristupljeno: 21. 1. 2024.). Dostupno na: <https://www.spg-pack.com/en/blog/plastic-identification-codes-what-are-they-and-what-are-they-for/>
- [23] Republika Hrvatska. Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži, plastičnim proizvodima za jednokratnu uporabu i ribolovnom alatu koji sadržava plastiku [Internet]. (pristupljeno: 20. 12. 2023.). Dostupno na: <https://narodne->

-
- novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2023_11_137_1864.html
- [24] Fišić L. Jutarnji list - Europska komisija tuži Hrvatsku. Ministarstvo gospodarstva_ Sve je riješeno, nema razloga za sud. (pristupljeno: 20. 12. 2023.); Dostupno na: <https://novac.jutarnji.hr/novac/aktualno/europska-komisija-tuzi-hrvatsku-ministarstvo-gospodarstva-sve-je-rijeseno-nema-razloga-za-sud-15395061>
- [25] Gleick PH, Cooley HS. Energy implications of bottled water. *Environ Res Lett.* 2009 Jan;4(1):014009. doi: 10.1088/1748-9326/4/1/014009
- [26] Environmental Footprint – Bottled Water _ IBWA _ Bottled Water [Internet]. (pristupljeno: 16. 1. 2024.). Dostupno na: <https://bottledwater.org/environmental-footprint/>
- [27] International Union for Conservation of Nature. MARINE PLASTIC POLLUTION. (pristupljeno: 20. 12. 2023.); Dostupno na: https://www.iucn.org/sites/default/files/2023-11/marine-plastic-pollution-issues-brief_nov21-nov-2023-correction.pdf
- [28] Samak NA, Jia Y, Sharshar MM, Mu T, Yang M, Peh S, et al. Recent advances in biocatalysts engineering for polyethylene terephthalate plastic waste green recycling. *Environ Int.* 2020 Dec;145:106144. doi: 10.1016/j.envint.2020.106144
- [29] Tournier V, Topham CM, Gilles A, David B, Folgoas C, Moya-Leclair E, et al. An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles. *Nature.* 2020, 580, 216–219, doi:10.1038/s41586-020-2149-4
- [30] Reloop Platform - Working on building a world free of waste [Internet]. (pristupljeno: 29. 12. 2023.). Dostupno na: <https://www.reloopplatform.org/>