

Recikliranje otpadnog ambalažnog materijala

Nižić, Matea

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:551756>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

RECIKLIRANJE OTPADNOG AMBALAŽNOG
MATERIJALA

ZAVRŠNI RAD

MATEA NIŽIĆ
Matični broj: 1357

Split, listopad 2024.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA
SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

RECIKLIRANJE OTPADNOG AMBALAŽNOG
MATERIJALA

ZAVRŠNI RAD

MATEA NIŽIĆ
Matični broj: 1357

Split, listopad 2024.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ACADEMIC UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL
TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

RECYCLING OF WASTE PACKAGING
MATERIAL

BACHELOR THESIS

MATEA NIŽIĆ
Parent number: 1357

Split, October 2024.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Studij: Prijediplomski studij Kemijska tehnologija

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Mentor: dr.sc. Krešić Irena, viši asistent

Recikliranje otpadnog ambalažnog materijala

Matea Nižić, 1357

Sažetak:

Mehaničko recikliranje je jedan od najučinkovitijih i najčešće korištenih pristupa za rješavanje problema plastičnog otpada. Iz inženjerske perspektive, izazovi u recikliranju polimera uključuju poteškoće u postizanju ujednačenih svojstava materijala zbog varijabilnosti kvalitete izvora i primijenjenog postupka oporabe. U ovom istraživanju, višestruko je ekstrudiran otpadni reciklirani ambalažni materijal kako bi se ispitali učinci termomehaničkog naprezanja na njegovu strukturu i toplinsku stabilnost. Ispitivanje je provedeno primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) i termogravimetrijskom analizom (TGA). FT-IR spektri analiziranih uzoraka pokazuju da nakon trećeg ciklusa ekstrudiranja dolazi do značajnih promjena u strukturi, koje upućuju na oksidacijske i razgradne procese. TGA rezultati također ukazuju na značajnije pogoršanje toplinske stabilnosti materijala nakon treće ekstruzije. Očituje se razgradnjom reciklata u dva stupnja, pri čemu je temperatura početka razgradnje prvog stupnja niža u odnosu na početni reciklat. Dodatno, istraženi su struktura i toplinska svojstva mješavina izvornog PE-HD i reciklata petog ciklusa ekstrudiranja u masenim omjerima 30/70 i 50/50. Utvrđeno je da dodatak izvornog PE-HD-a smanjuje koncentraciju produkata razgradnje polimera i utječe na smanjenje gubitka mase u prvom razgradnom stupnju. Dobiveni pozitivan učinak miješanja izvornog i recikliranog polimera na svojstva reciklata ukazuje na potencijal reciklata za daljnje korištenje.

Gljučne riječi: ambalaža, polietilen, termogravimetrija, infracrvena spektroskopija

Rad sadrži: 42 stranica, 33 slika, 4 tablice, 32 literaturnih reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić , predsjednik
2. doc. dr. sc. Sanja Radman, član
3. dr.sc. Irena Krešić, viši asistent mentor

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Study: Undergraduate Study Of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Supervisor: Irena Krešić, PhD, Senior Assistant

Recycling of waste packaging material

Matea Nižić, 1357

Abstract:

Mechanical recycling is one of the most effective and widely used approaches to solving the problem of plastic waste. From an engineering perspective, challenges in polymer recycling include the difficulty in achieving uniform material properties due to the variability in source quality and recovery process applied. In this research, waste recycled packaging material was repeatedly extruded to investigate the effects of thermomechanical stress on its structure and thermal stability. The measurement was carried out using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA). FT-IR spectra of the analyzed samples show that after the third extrusion cycle, significant changes in the structure can be observed, which indicate oxidation and degradation processes. The TGA results also indicate a significant deterioration of the thermal stability of the material after the third extrusion. It can be concluded by the decomposition of recyclate in two degradation steps, where the onset degradation temperature of the first step is lower compared to the initial recyclate. Additionally, the structure and thermal properties of mixtures of virgin PE-HD and recyclate from the fifth extrusion cycle in mass ratios of 30/70 and 50/50 were investigated. It was found that the addition of virgin PE-HD reduces the concentration of polymer degradation products and affects the reduction of mass loss of the first degradation step. The obtained positive effect of mixing the original and recycled polymer on the properties of the material indicates the potential of the recycled material for further use.

Keywords: packaging, polyethylene, thermogravimetry, infrared spectroscopy

Thesis contains: 42 pages, 33 figures, 4 tables, 32 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Nataša Stipanelov Vrandečić, PhD, .full Prof., | chair person |
| 2. Sanja Radman, PhD, Asst. Prof., | member |
| 3. Irena Krešić, PhD, Sr. Asst., | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta
pod mentorstvom dr. sc. Irene Krešić u razdoblju od ožujka do rujna 2024. godine.*

Zahvaljujem se mentorici dr. sc. Ireni Krešić na savjetima, strpljenju i nesebičnoj pomoći tijekom izrade završnog rada.

Zahvale upućujem i mojoj obitelji te prijateljima koji su vjerovali u mene i bili mi potpora tijekom studija.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Prikupiti boce od polietilena visoke gustoće (PE-HD) s čepom i etiketom istog proizvođača s oznakom „100% reciklirana plastika“
2. Provesti višestruko ekstrudiranje u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu.
3. Provesti ekstrudiranje uz dodatak 30 mas % i 50 mas % izvornog PE-HD recikliranom uzorku pogoršanih svojstava.
4. Primjenom infracrvene spektroskopije odrediti utjecaj broja ciklusa ekstrudiranja na strukturu PE-HD-a.
5. Primjenom termogravimetrije odrediti utjecaj broja ciklusa ekstrudiranja na toplinska svojstva PE-HD-a.
6. Primjenom infracrvene spektroskopije i termogravimetrije zaključiti o utjecaju dodatka izvornog PE-HD na strukturu i toplinsku postojanost recyklata.

SAŽETAK

Mehaničko recikliranje je jedan od najučinkovitijih i najčešće korištenih pristupa za rješavanje problema plastičnog otpada. Iz inženjerske perspektive, izazovi u recikliranju polimera uključuju poteškoće u postizanju ujednačenih svojstava materijala zbog varijabilnosti kvalitete izvora i primijenjenog postupka uporabe. U ovom istraživanju, višestruko je ekstrudiran otpadni reciklirani ambalažni materijal kako bi se ispitali učinci termomehaničkog naprezanja na njegovu strukturu i toplinsku stabilnost. Ispitivanje je provedeno primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) i termogravimetrijskom analizom (TGA). FT-IR spektri analiziranih uzoraka pokazuju da nakon trećeg ciklusa ekstrudiranja dolazi do značajnih promjena u strukturi, koje upućuju na oksidacijske i razgradne procese. TGA rezultati također ukazuju na značajnije pogoršanje toplinske stabilnosti materijala nakon treće ekstruzije. Očituje se razgradnjom reciklata u dva stupnja, pri čemu je temperatura početka razgradnje prvog stupnja niža u odnosu na početni reciklat. Dodatno, istraženi su struktura i toplinska svojstva mješavina izvornog PE-HD i reciklata petog ciklusa ekstrudiranja u masenim omjerima 30/70 i 50/50. Utvrđeno je da dodatak izvornog PE-HD-a smanjuje koncentraciju produkata razgradnje polimera i utječe na smanjenje gubitka mase u prvom razgradnom stupnju. Dobiveni pozitivan učinak miješanja izvornog i recikliranog polimera na svojstva materijala ukazuje na potencijal reciklata za daljnje korištenje.

Ključne riječi: ambalaža, polietilen, termogravimetrija, infracrvena spektroskopija

ABSTRACT

Mechanical recycling is one of the most effective and widely used approaches to solving the problem of plastic waste. From an engineering perspective, challenges in polymer recycling include the difficulty in achieving uniform material properties due to the variability in source quality and recovery process applied. In this research, waste recycled packaging material was repeatedly extruded to investigate the effects of thermomechanical stress on its structure and thermal stability. The measurement was carried out using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA). FT-IR spectra of the analyzed samples show that after the third extrusion cycle, significant changes in the structure can be observed, which indicate oxidation and degradation processes. The TGA results also indicate a significant deterioration of the thermal stability of the material after the third extrusion. It can be concluded by the decomposition of recyclate in two degradation steps, where the onset degradation temperature of the first step is lower compared to the initial recyclate. Additionally, the structure and thermal properties of mixtures of virgin PE-HD and recyclate from the fifth extrusion cycle in mass ratios of 30/70 and 50/50 were investigated. It was found that the addition of virgin PE-HD reduces the concentration of polymer degradation products and affects the reduction of mass loss of the first degradation step. The obtained positive effect of mixing the original and recycled polymer on the properties of the material indicates the potential of the recycled material for further use.

Keywords: packaging, polyethylene, thermogravimetry, infrared spectroscopy

SADRŽAJ:

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Ambalažni materijal	2
1.2. Polimerni materijali.....	4
1.2.1. Polietilen visoke gustoće	8
1.3. Oporaba	9
1.3.1. Oporaba polietilena visoke gustoće	11
1.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR)	12
1.5. Termogravimetrijska analiza.....	14
2. EKSPERIMENTALNI DIO	16
2.1. Materijali	16
2.2. Ekstrudiranje	18
2.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR)	18
2.4. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	19
3. REZULTATI	21
3.1. Infracrvena spektroskopija s s Fourierovom transformacijom.....	21
3.2. Termogravimetrijska analiza.....	27
4. RASPRAVA	34
4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	34
4.2. Termogravimetrijska analiza.....	36
5. ZAKLJUČAK	38
6. KRATICE I SIMBOLI	39
7. LITERATURA	40

UVOD

Razvojem industrije došlo je do široke upotrebe različitih materijala što je dovelo do gomilanja otpada na odlagalištima. Otpadni materijali predstavljaju sve veća opterećenja za okoliš i za njegovu zaštitu. Među njima, polimerni materijali predstavljaju poseban izazov zbog svoje dugovječnosti i značajnog štetnog utjecaja na okoliš. Stoga je ključno razumjeti procese proizvodnje i zbrinjavanja otpada različitih vrsta polimernih materijala te razviti učinkovit pristup za rješavanje ovog problema.¹ Kao mjera zaštite okoliša i čovjekova zdravlja donesen je Zakon o gospodarenju otpadom kojim se želi postići uređen sustav gospodarenja otpadom donošenjem odluka o ciljevima, načinima i mjestima odlaganja otpada. Ciljevi koji su postavljeni obuhvaćaju uklanjanje i smanjenje otpada, smanjenje negativnih učinaka nastanka otpada te povećanje recikliranja i ponovnog korištenja reciklata.²

Pod recikliranjem smatramo svako prikupljanje, sortiranje, obradu te svako dobivanje novih proizvoda iz starih i već upotrijebljenih materijala. Važnost recikliranja polimera porasla je posljednjih desetljeća, posebice zbog brojnih propisa vlada diljem svijeta. Ipak, još je uvijek niska potražnja za reciklatima, najviše zbog straha proizvođača od neujednačene kvalitete i nepouzdanih svojstava proizvoda. Kvaliteta reciklata nije definirana samo prisutnošću polimernih ili nepolimernih kontaminacija, već i specifičnim svojstvima polimera jer su polimeri tijekom svog životnog vijeka izloženi višestrukim čimbenicima okoliša koji mogu izazvati razgradnju. Ipak, glavni čimbenici koje treba uzeti u obzir su različite vrste razgradnje polimera u ekstruderima koje ovise o procesnim parametrima. Sve navedeno će imati značajan utjecaj na kvalitetu reciklata.

U ovom radu provedeno je višestruko mehaničko recikliranje otpadnog ambalažnog materijala polietilena visoke gustoće (PE-HD) na jednopužnom ekstruderu. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom i termogravimetrijskom analizom utvrđen je utjecaj broja ciklusa ekstrudiranja na strukturu i toplinska svojstva, odnosno toplinsku stabilnost PE-HD.

1. OPĆI DIO

1.1. Ambalažni materijal

Pod ambalažom podrazumijevamo sve proizvode koji se upotrebljavaju za držanje, čuvanje, rukovanje, isporuku i predstavljanje robe tijekom transporta robe od proizvođača do korisnika ili potrošača. Ambalažni materijal je najvažniji element u proizvodnji ambalaže o kojem uveliko ovise izbor tehnologije za proizvodnju ambalaže, kvaliteta, izgled, namjena i drugo. Predstavlja bilo koji materijal od kojeg se može proizvesti ambalaža (slika 1), a to su najčešće papir, karton, metal, staklo i plastika.³

Ambalaža se najviše koristi kao zaštita robe od raznih oštećenja, zagađivača, opasnih tvari. Posjeduje skladišno-transportnu funkciju koja omogućava iskorištenje skladišnog i transportnog prostora na što bolji način, prodajnu funkciju kojom privlači kupce svojim izgledom za određeni proizvod te uporabnu, ekološku i zaštitnu funkciju.

Prema namjeni ambalaža se dijeli na prodajnu, skupnu i transportnu ambalažu. Roba u malim količinama koja je potrebna direktno potrošaču se pakira u prodajnu ambalažu, a transportna ambalaža se rabi za grupno pakiranje malih tereta ili za zasebno pakiranje većih tereta radi lakšeg transporta na mjesto uporabe ili pohrane. Tijekom iskrcavanja, ukrcavanja i uskladištavanja pruža zaštitu od oštećenja samog tereta. Pod skupnom ambalažom podrazumijevamo ambalažu koja sadrži više proizvoda u primarnoj ambalaži tako da je proizvod pristupačan kupcu u skupini, a kupac ima mogućnost izdvojiti i uzeti proizvod pojedinačno.

Također, ambalažu možemo podijeliti prema načinu uporabe na povratnu i nepovratnu. Povratna ambalaža se vraća nazad do proizvođača i ako je ispravna može se dalje nastaviti koristiti. Najčešće se radi o bocama za piće. Nepovratna ambalaža se koristi jednom te se nakon korištenja upotrebljava za drugu namjenu ili postaje otpad.

Ambalaža se proizvodi od različitih materijala, a bitno je spomenuti papir, karton, staklo, metal, polimerne materijale te višeslojne materijale. Više od pola sveukupnog udjela materijala koji se rabi za proizvodnju ambalaže čini papir. Ambalaža izrađena od starog papira koristi se kao najgrublja zaštita predmeta, dok je celulozni papir čvršći i bolje kvalitete nego stari papir te se rabi za skuplje i osjetljivije predmete i kao omotni papiri za namirnice. Karton se proizvodi od nerazvrstanog ili razvrstanog starog papira u kojem se dodaje celuloza. Staklo se najviše koristi kao komercijalna ambalaža pogotovo u prehrambenim i farmaceutskim industrijama i u kemijskoj industriji kao transportna ambalaža. Polimerni materijali upotrebljavaju se zbog dobrih svojstava i niske cijene, a zamijenili su neke prirodne materijale poput metala, drva i stakla. Služe kao komercijalna ambalaža u prehrambenim i farmaceutskim industrijama, a mogu se još sresti kao ambalaža za kozmetiku, odjevne predmete, kućanske potrepštine. Višeslojni materijali se koriste za pakiranje roba kada klasični materijali ne zadovoljavaju uvjete pakiranja, a njihova prednost se očituje u relativno niskoj cijeni.^{3,4}



Slika 1. Vrste ambalaža⁵

1.2. Polimerni materijali

Polimer je tvar koja je sastavljena od makromolekula (velikih molekula) nastalih od velikog broja ponavljajućih jedinica (mera) međusobno povezanih kovalentnim kemijskim vezama. Polimeri mogu imati molekulsku masu od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna.⁶ Polimerne tvari se prema podrijetlu dijele na prirodne i sintetske polimere. Neki od prirodnih polimera su celuloza, lignin, škrob, bjelančevine i kaučuk. Sintetski polimeri su tvorevine relativno novijeg datuma, a općenito ih nazivamo poliplastima. Pod poliplaste se ubrajaju plastomeri, duromeri, elastomeri i elastoplastomeri.

Polimerni materijali rijetko sadrže samo polimer u temeljnom obliku, već se obično sastoje od brojnih dodataka za poboljšavanje svojstava. Mogu se preraditi raznim metodama u konačni proizvod (slika 2) i to u kombinaciji s ostalim polimerima ili s nekim drugim vrstama materijala.⁷

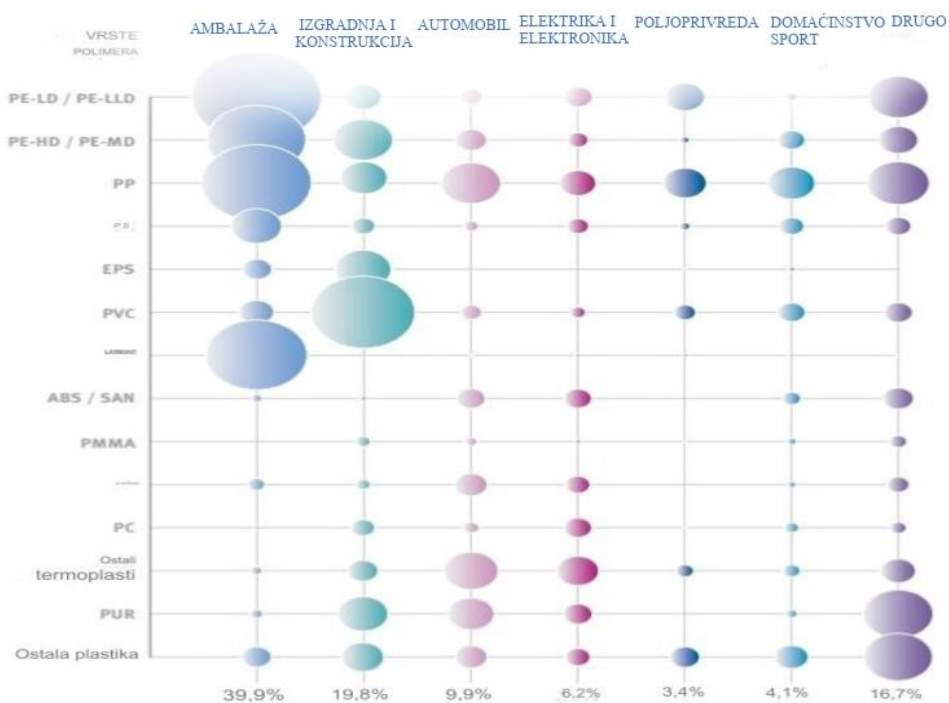


Slika 2. Ambalaža izrađena od različitih vrsta polimernih materijala⁸

Plastomeri su tvari koje zagrijavanjem do temperature mekšanja ili taljenja ne mijenjaju kemijsku strukturu te ih možemo smatrati polimernim materijalima koji posjeduju linearne i granate makromolekule. Imaju svojstva topljivosti i taljivosti. Na temperaturama taljenja i mekšanja imaju mogućnost oblikovanja u određene modele, a pored toga imaju i mogućnost konstantnog provođenja zagrijavanja i hlađenja bez velikih promjena osnovnih svojstava. Dijelev se na amorfne i kristalaste. Što je veći udio kristalne faze to su veće gustoća, tvrdoća,

čvrstoća i postojanost prema otapalima, a veći udio amorfne faze povećava fleksibilnost i obradivost.

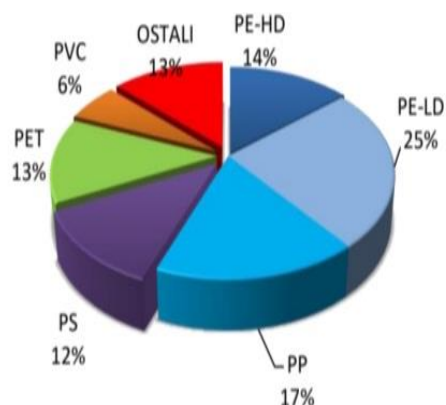
Pod duromere ubrajamo sve netaljive i netopljive polimerne tvari trodimenzionalne, umrežene strukture koja nastaje tijekom prerade. Kao posljedica kidanja primarnih kemijskih veza očituje se razgradnja pri visokim temperaturama. Elastomeri su polimerne tvari s amorfnom strukturom koje su pri sobnoj temperaturi u gumastom stanju i imaju svojstvo elastične deformacije. S druge strane, elastoplastomeri (ili termoplastični elastomeri) ponašaju se kao elastomeri pri sobnoj temperaturi, dok se pri povišenim temperaturama ponašaju kao plastomeri, što olakšava njihovu preradu i oblikovanje.⁹



Slika 3. Udio polimera u različitim primjenama¹⁰

Iz slike 3 je vidljivo da od ukupne količine polimera koji se danas koriste, čak 39,9 % otpada na primjenu polimernih materijala u ambalaži gdje uveliko prednjači PE-LD (polietilen niske gustoće). Visoka primjena donosi i probleme vezane uz odlaganje otpada.

Zbog svog heterogenog sastava, velike izmiješanosti različitih ambalažnih materijala sa otpacima, veliki problem stvara odbačena ambalaža iz kućanstva (slika 4). Za dobivanje ambalaže većinom se koriste polietilen, polipropilen, polistiren, poli(etilen-tereftalat) te poli(vinil-klorid). Plastična ambalaža se smatra ekološki neprihvatljivom ambalažom.³



Slika 4. Udio polimernih materijala u kućnom otpadu³

U okviru rješavanja problema zbrinjavanja otpada uvode se novi zakoni, a jedan od značajnijih je Zakon kružnog gospodarstva. Zakoni kružnog gospodarstva imaju svrhu ostvariti ciljeve Europskog zelenog plana, koji uključuju postizanje neto nulte emisije stakleničkih plinova do 2050. godine. Prema zakonima Europske unije postoje četiri načela na kojima se bazira gospodarenje otpadom, a to su načelo "onečišćivač plaća", načelo blizine, načelo samodostatnosti te načelo sljedivosti. Smatra se da je posjednik otpada dužan snositi troškove mjera gospodarenja otpadom. Nadalje, obrada otpada se treba obavljati u najbližoj pripadajućoj građevini u odnosu na mjesto nastanka otpada. Gospodarenje otpadom se treba provoditi na samodostatan način omogućavajući neovisno ostvarivanje propisanih uvjeta na razini države te je potrebno utvrditi porijeklo otpada.^{11,12}

U sklopu ciljeva rješavanja problema zagađivanja okoliša i uklanjanja otpada dogovoren je međunarodni simbol za reciklažu kojem je svrha pokazati da se materijal može obnoviti nakon upotrebe. Taj simbol se naziva Möbiusova petlja (slika 5). Znak za recikliranje sadrži tri strelice koje prikazuju tri slijeda recikliranja, a to su sakupljanje i sortiranje materijala,

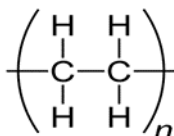
ponovna prerada odvojeno odloženih materijala te izradu novih proizvoda i ponovnu uporabu. Nekad se unutar petlje može naći i postotak, on prikazuje udio obnovljenog materijala u proizvodu. Ispod petlje se nalazi slovna kratica, unutar petlje brojčana oznaka plastomera od kojeg je ambalaža dobivena, a to su redom poli(etilen-tereftalat), polietilen visoke gustoće, poli(vinil-klorid), polietilen niske gustoće, polipropilen, polistiren, a pod brojem sedam se nalazi ostala plastika.¹³



Slika 5. Möbiusova petlja¹⁴

1.2.1. Polietilen visoke gustoće

Polietilen (PE) je najjednostavniji poliugljikovodik i jedan je od najvažnijih polimera danas. Struktura PE predstavlja ponavljajuću monomernu jedinicu etilena i tvori polietilenski molekularni lanac (slika 6.).



Slika 6. Struktura PE-HD¹⁵

Industrijski se proizvodi polimerizacijom etilena, a laboratorijski se dobiva iz diazometana CH₂N₂. Na temelju molekularne strukture i svojstva, PE se kao konstrukcijski materijal svrstava u polietilen visoke gustoće (engl. *high density polyethylene, PE-HD*) i polietilen niske gustoće (engl. *low density polyethylene, PE-LD*) i linearni polietilen niske gustoće (PE-LD (engl. *linear low density polyethylene, PE-LLD*)). PE-LD je građen od istih monomernih jedinica kao i PE-HD, ali zbog nelinearne strukture PE-LD nema veliku kristalnost, fleksibilniji je i slabiji na zagrijavanje. Zbog dobrih mehaničkih svojstava, kemijske postojanosti, nepropusnosti za neagresivne tekućine te relativno niske cijene, PE ima raznovrsnu primjenu. Tako se polietilen niske gustoće se koristi za izradu filmova i folija, dok polietilen visoke gustoće služi za izradu različitih posuda i boca za ambalažiranje.⁹

Struktura PE-HD-a pokazuje da mu je struktura grananja bočnog lanca niža nego kod drugih vrsta polietilena zbog čega se često PE-HD naziva "linearnim" lancem. Takva struktura omogućuje čvršće spajanje PE-HD-a što dovodi do impresivnih karakteristika materijala. Prosječna gustoća PE-HD-a iznosi 0,958 g/cm³ i područje taljenja 130 - 145 °C. Molekularna masa PE-HD-a odnosi se na duljinu polietilenskih lanaca i pomaže u određivanju svojstava kao što su fleksibilnost, granica razvlačenja i temperatura taljenja. Temperatura, tlak i vrijeme hlađenja tijekom obrade određuju stupanj kristalnosti, a što je veći stupanj kristalnosti, to je veća krutost i kemijska otpornost.

PE-HD plastika ima veliki raspon primjena te je jedan od najsvestranijih plastičnih materijala u svijetu. Zbog svoje strukture, čvrstoće, otpornosti na udarce i koroziju idealni je proizvodni materijal za razne industrije. Koristi se za izradu spremnika goriva, spremnika za hranu i piće, plastičnih boca, boca za mlijeko, boca za šampone, regeneratore, kanta za smeće, vrećica, posuda za čuvanje hrane, medicinske i pirotehničke opreme.¹⁶

1.3. Oporaba

Oporabom otpada smatramo bilo koji postupak koji za glavni cilj ima korištenje otpada u korisne svrhe. Oporaba uključuje sve metode ponovne obrade otpada s ciljem njegove upotrebe za materijalne i energetske svrhe. Otpad se definira kao bilo koja stavka ili predmet koji vlasnik odlučuje odbaciti ili za koji se smatra da ga treba odbaciti. Ambalažni otpad se prikuplja u kontejnere ili odgovarajuće spremnike, ovisno o vrsti ambalaže. Zbrinjavanje otpada je svaki postupak koji za sekundarnu popratnu pojavu ima rekonstrukciju tvari ili energije. Neki od postupaka zbrinjavanja uključuju odlaganje otpada u ili na tlo (odlagalište), u površinske bazene te spaljivanje.¹⁷

Prilikom uporabe u obzir se moraju uzeti postupci obrade, cilj obrade i vrsta otpada koji će se obraditi. Dodatni faktori koji još mogu biti bitni su vrsta i omjer različitih izlaznih vrsta otpada i njihova lokacija. Kriteriji po kojima se provodi obrada podijeljeni su u tri dijela. Prvi dio se odnosi na ulaz u postupak, vrstu i svojstva otpada, uključujući sastav tvari, sadržaj otpadnih tvari i njihovo porijeklo. Drugi dio se tiče postupka obrade, odnosno vrste i cilja obrade, primijenjene tehnike i svrhe koju otpad ima u procesu obrade. Treći dio prati kraj obrade tj. vrstu izlaza, kvalitetu izlaznog produkta te lokaciju izlaznog produkta.¹⁷

Kako bi se optimiziralo iskorištavanje polimernog otpada, razvijeni su različiti postupci uporabe, a dijelimo je na:

- energijsku

- materijalnu (recikliranje/mehanička, kemijska i otopinska uporaba).

Recikliranje ili mehanička uporaba je najznačajniji postupak uporabe polimera, a većinom se provodi taljevinskim postupcima gdje se otpad toplinom usmjerava u taljevinu te se od njega zatim prave novi proizvodi. Čak se 80% plastomera može uporabiti mehaničkom

oporabom. Važno je naglasiti da je mehanička uporaba ekonomski i tehnički izvediva samo za homogeni (jednokomponentni) polimerni otpad, što znači da je potrebna identifikacija i razvrstavanje otpada da bi se dobio kvalitetan oporabljeni materijal. No, razvrstavanje je bitno i za ostale postupke uporabe. Identifikacija komponenti polimernog otpada i njihovo razvrstavanje je najzahtjevnija i najskuplja faza uporabe.¹⁸

Kemijska uporaba je proces kojim se plastični otpad oblikuje u polazne proizvode, pri čemu dolazi do promjene molekulske strukture. Troškovi ovih procesa uporabe su dosta visoki pa se koriste samo ako se radi o velikim količinama otpada.

Otopinska uporaba je skup postupaka koji se temelje na različitim topljivostima polimera iz heterogenog polimernog otpada u pripadajućem otapalu pri različitim temperaturama (sumativno otapanje) ili na izdvajanju svih komponenti pojedinačnim otapalom (selektivno otapanje). Selektivno otapanje je uspješniji postupak.

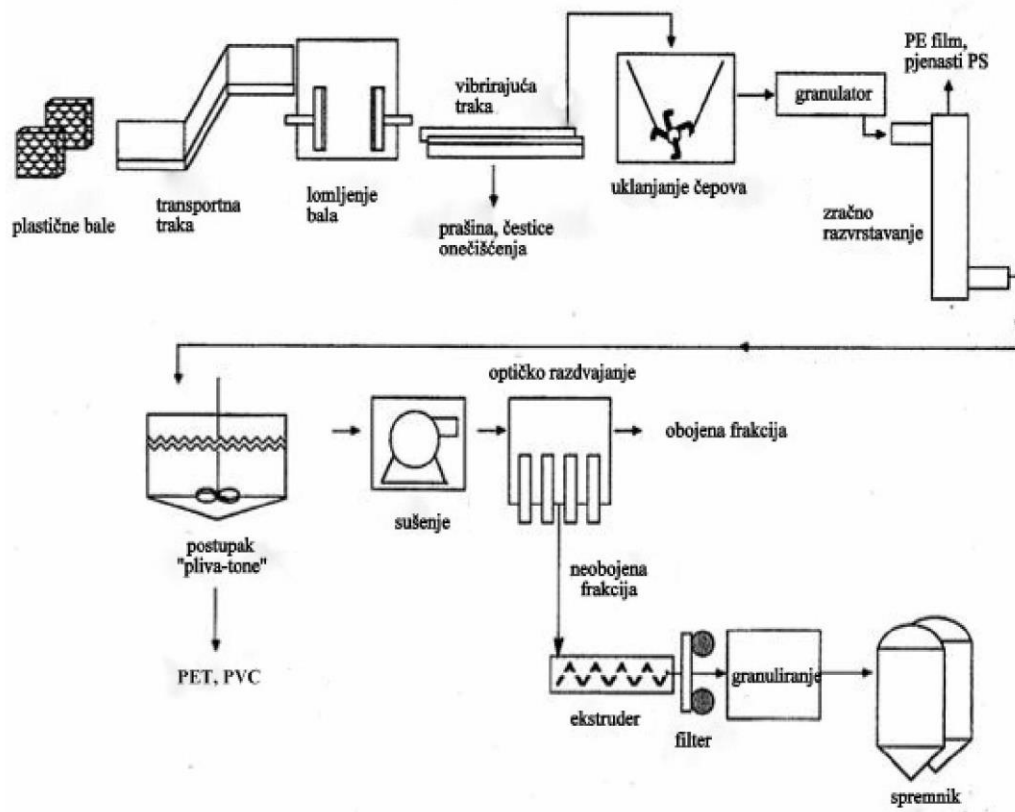
Energijska uporaba je uporaba kojom se provodi spaljivanje otpada u spalionicama, cementnim pećima te spaljivanje s muljem iz otpadnih voda. Na taj način se iz otpadne plastike vraća dio energije utrošen za proizvodnju plastičnih proizvoda. Ova uporaba je najjeftinija.

Odlaganje je najpraktičniji, najrasprostranjeniji i najstariji način zbrinjavanja otpada.¹⁹

1.3.1. Oporaba polietilena visoke gustoće

Najčešći izradbeni postupci za dobivanje proizvoda od PE-HD-a su ekstruzija, injekcijsko prešanje i puhanje. Uvjeti preradbe također značajno utječu na parametre mikrostrukture, što se odražava na konačna svojstva materijala. Primjerice, optimizacija parametara proizvodnje, posebno kod injekcijskog prešanja, dokazano poboljšava mehanička svojstva. Važno je napomenuti da se predmeti od PE-HD mogu proizvoditi ne samo iz izvornog materijala, već i iz recikliranog PE-HD-a. U usporedbi s izvornim materijalom takvi reciklati prolaze više ciklusa naprezanja, što može utjecati na njegova fizička i mehanička svojstva. Posljedica je to složenih promjena u mikrostrukтури i prisutnosti nečistoća, ali kroz optimizaciju proizvodnih procesa moguće je postići zadovoljavajuće rezultate, usporedive s izvornim materijalom. Ova fleksibilnost u korištenju recyklata doprinosi održivosti i smanjenju otpada u industriji polimera.²⁰

Primjer uporabe polietilena visoke gustoće prikazan je na primjeru boca od mlijeka (slika 7). Nakon izvršenog razvrstavanja, boce u obliku zbijenih bala se šalju u postrojenje za recikliranje. Najprije će se bale transportirati do uređaja koji će razbiti boce na sitnije dijelove, čime će započeti prerada boca. Usitnjeni dijelovi idu na vibrirajuću traku koja omogućuje uklanjanje prašine i čestica onečišćenja, a potom se šalju u posebni dio pogona koji služi za odstranjivanje čepova, budući da oni čine manji dio ukupne mase boce. Nadalje se proces odvija u granulatoru, a zatim se vrši uklanjanje ekspandiranog polistirena i polietilenskog filma pomoću zračnog razvrstavanja. Radi uklanjanja zaostataka mlijeka i naljepnica, dobiveni se materijal pere te razvrstava postupkom „pliva-tone“ kako bi se na osnovu razlike u gustoći uklonili PET i PVC. Na kraju se dobiveni uzorak konačno suši. Optičkim razvrstavanjem se provodi uklanjanje obojenih čepova jer zbog njih boja PE-HD recyklata, u procesima uporabe, postaje maslinasto zelena. Mana ovog procesa je što se njime poskupljuje uporaba. Neke od prednosti kod PE-HD recyklata dobivenog na ovaj način uporabe su velika količina, ujednačen maseni protok taljevine i gustoća te mogućnost proizvodnje čistih, prirodno obojenih produkata. Reciklirani PE-HD se može koristiti u proizvodnji boca za motorna ulja, vrećica, odvodnih cijevi, kontejnera, folija i vreća za smeće.²¹



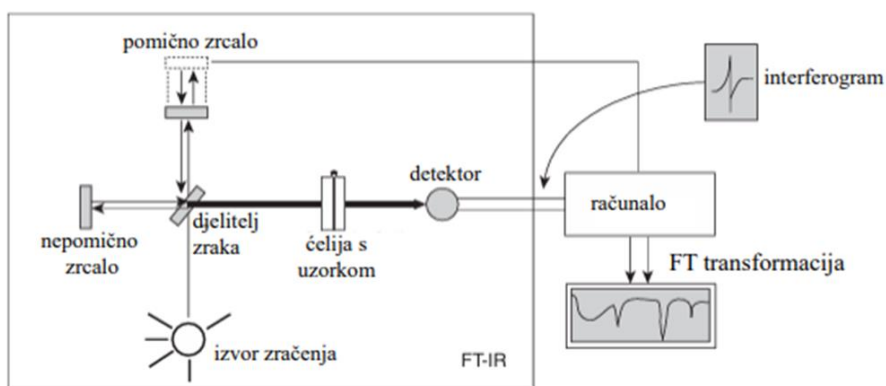
Slika 7. Postupak recikliranja PE-HD boca²¹

1.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared spectroscopy*, FT-IR) je najčešće korištena metoda za ispitivanje strukture polimera. Jedna je od analitičkih metoda koja omogućava identifikaciju i karakterizaciju kemijskih spojeva na temelju njihove interakcije s infracrvenim zračenjem. Služi za mjerenje apsorpcije, transmisije i refleksije infracrvenog svjetla na uzorku. Glavni dio FT-IR spektrofotometra je interferometar koji se sastoji od djelatnika zraka te pomičnog i nepomičnog zrcala. Infracrveno zračenje usmjerava se na djelatnika zraka čime se dobivaju dva snopa istog intenziteta. Od toga se jedan snop zračenja usmjerava na nepomično zrcalo,

a drugi snop usmjerava se na pomično zrcalo. Udaljenost od nepomičnog zrcala do djelitelja zraka uvijek je konstanta, a za pomično zrcalo ta se udaljenost mijenja. Refleksijom od zrcala, zrake se vraćaju do djelitelja te dolazi do međusobnog djelovanja, odnosno može doći do konstruktivne interferencije te destruktivne interferencije, a signal koji očitava detektor naziva se interferogram. Interferogram se Fourierovim transformacijama prevodi u infracrveni spektar (slika 8).^{22, 23}

Prednosti FT-IR-a su brzina, poboljšana osjetljivost te smanjena razina buke. Sama konstrukcija uređaja je jednostavna što omogućava jednostavno održavanje. Jednom kada se instrument kalibrira, daljnje kalibracije nisu obavezne. Zbog svih ovih prednosti, ova tehnika je primjenjiva za identifikaciju bilo kojih uzoraka, a dobra osjetljivost omogućuje identifikaciju najsitnijih čestica i nečistoća.



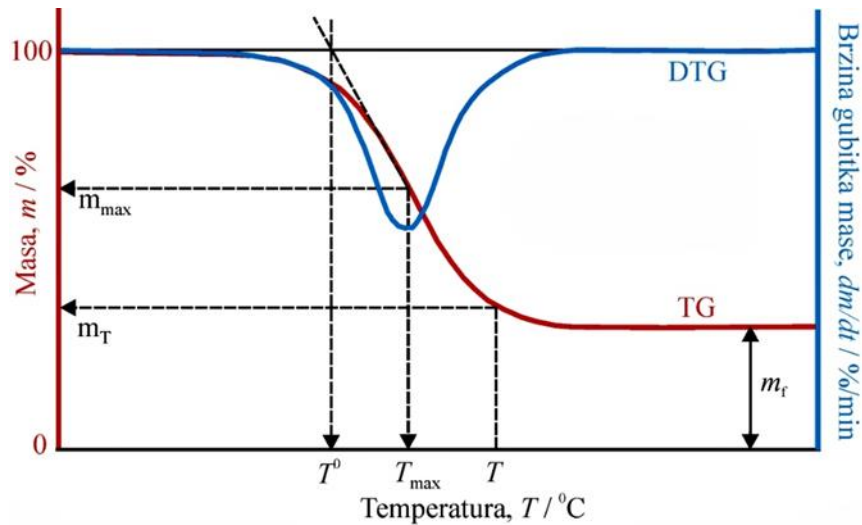
Slika 8. Dobivanje valnih duljina uz pomoć FT-IR^{22, 23}

1.5. Termogravimetrijska analiza

Najčešće korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti polimera koja obuhvaća mjerenje mase uzorka kao funkcije temperature ili vremena nazivamo termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric analysis*, TGA). Ova tehnika je vrlo korisna za karakterizaciju i klasifikaciju materijala, određivanje sastava uzorka, udjela organskih otapala, anorganskih sastojaka (poput pepela), postotka aditiva, te mehanizama i kinetike razgradnje. Daje podatke i o stupnju umreženja, toplinskoj postojanosti, kinetici preko odgovarajućih modela te o životnom vijeku materijala. Aparat za termogravimetrijsku analizu se sastoji od precizne vage povezane s posudicom na koju se stavlja uzorak. Posudica se nalazi unutar pećnice koja pruža učinkovito zagrijavanje uzorka. Instrument ima sposobnost zagrijati uzorak do temperature od 2000°C (ovisno o vrsti peći koju koristi) i ima mogućnost zajedničkog kombiniranja sa infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR) ili masenom spektrometrijom. Temperature koje se upotrebljavaju pri TGA mjerenjima ovise o vrsti materijala koji se ispituje. Za tekućine bit će 100 – 300 °C, za polimere 500 – 600 °C, a kod punila i toplinski postojanih polimera 650 – 1000 °C. Brzine zagrijavanja su najčešće u intervalima od 5 – 20 °C min⁻¹. Prema preporukama proizvođača, protok plina kroz peć je 50 mL min⁻¹.²⁴

Rezultate mjerenja možemo grafički prikazati grafom ovisnosti promjene mase o temperaturi (promjena temperature) ili ovisnost mase o vremenu (temperatura je konstantna).²⁴

Rezultat dinamičke termogravimetrijske razgradnje je termogravimetrijska (TG) krivulja ovisnosti gubitka mase uzorka o temperaturi, kao i odgovarajuća derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja ovisnosti brzine gubitka mase uzorka o temperaturi (slika 9).



Slika 9. Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja²⁵

Podatci o neizotermnoj toplinskoj razgradnji koji se mogu odrediti iz termogravimetrijskih krivulja su sljedeći:

T^0 – temperatura početka razgradnje materijala; određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma / °C

T_{max} – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje; određuje se kao temperatura minimuma DTG krivulje / °C

R_{max} – maksimalna brzina razgradnje / g min⁻¹

Δm – gubitak mase u pojedinom razgradnom stupnju/ g i

m_f – konačna masa uzorka / g.²⁵

2. EKSPERIMENTALNI DIO

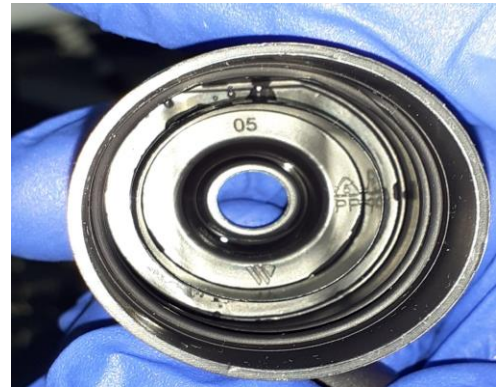
2.1. Materijali

U ovom radu korištena je prikupljena otpadna PE-HD ambalaža kozmetičkog proizvoda s oznakom „100 % reciklirana plastika“ i izvorni PE-HD (Sigma Aldrich, SAD) gustoće 0.952 g mL^{-1} pri 25°C , masenog protoka taljevine 12 g /10 min ($190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$) i područja taljenja $130 - 145^\circ\text{C}$ (slika 12).

Nakon uklanjanja naljepnica, boce su višestruko isprane destiliranom vodom i osušene u sušioniku Instrumentaria ST-05 (Tvornica medicinskih instrumenata, aparata i šprica, Zagreb). Uzorci čepova i tijela boce bili su označeni simbolima prema Pravilniku o ambalaži i ambalažnom otpadu²⁶, tijelo boce oznakom za PE-HD (slika 10) a čepovi oznakom za PP (slika 11). Budući da konačna svojstva ekstrudiranog materijala ovise o ujednačenosti ulaznog materijala, dodatno je provedena kontrola kvalitete preliminarnim testovima. Primjenom FT-IR-a potvrđeno je da je čep izrađen od PP-a, tijelo boce od PE-HD te je daljnje istraživanje provedeno samo na tijelu boca. Početni uzorak za ekstrudiranje označen rPE-HD predstavljao je mješavinu ispitaka (tijela prikupljenih boca-ispitaka) označenih C, O, F i R usitnjenih na komadiće dimenzija $5 \times 5 \text{ mm}$. Postupak recikliranja proveden je u 5 ciklusa jednopusnim laboratorijskim ekstruderom. Nakon svakog ciklusa odvojen je dio uzorka koji je korišten za daljnju karakterizaciju. Uzorci su označeni prema broju ponavljanja ciklusa ekstrudiranja, npr. r1PE-HD je oznaka za uzorak koji je prošao jedan ciklus ekstrudiranja, r2PE-HD za uzorak koji je prošao dva ciklusa ekstrudiranja itd. Također, ispitana su i svojstva izvornog PE-HD-a kako bi dobili uvid u razlike između recikliranog i izvornog PE-HD-a. Analiza svojstava materijala pokazala je značajnije pogoršanje toplinske stabilnosti ekstrudata nakon 5. ciklusa ekstrudiranja te su pripremljeni novi uzorci s ciljem poboljšanja njegovih toplinskih karakteristika. Reciklat r5PE-HD izrezan je na sitne komadiće i podijeljen u dva dijela. U prvi dio dodano je 30 mas. %, u drugi 50 mas. % izvornog PE-HD te su dobiveni uzorci označeni rPE-HD 30/70 i rPE-HD 50/50, a ekstrudiranje je provedeno pri ranije opisanim uvjetima.



Slika 10. Tijelo boce od PE-HD



Slika 11. Čep od PP



Slika 12. Izvorni PE-HD

2.2. Ekstrudiranje

Ekstrudiranje je provedeno ekstruderom Dynisco LME 230 (Dynisco, Qualitest North America) (slika 13). Eksperiment se izvodio pri temperaturi od 175 °C i frekvenciji vrtnje pužnog vijka od 60 o min⁻¹. Kroz lijevak se postepeno dodaju isjeckani komadići ambalažnog materijala pri čemu treba paziti da ne dođe do zagušenja ekstrudera. Drvenim štapićem se utiskuju komadići ambalaže u vijak. Dobivena taljevina se na izlazu iz ekstrudera oblikuje u 'štapiće', koji se režu na manje dijelove. Jedan dio se odlaže, dok se preostali dio ponovno ekstrudira te se tako dobije uzorak višeg ciklusa ekstrudiranja.



Slika 13. Jednopusni ekstruder²⁷

2.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR)

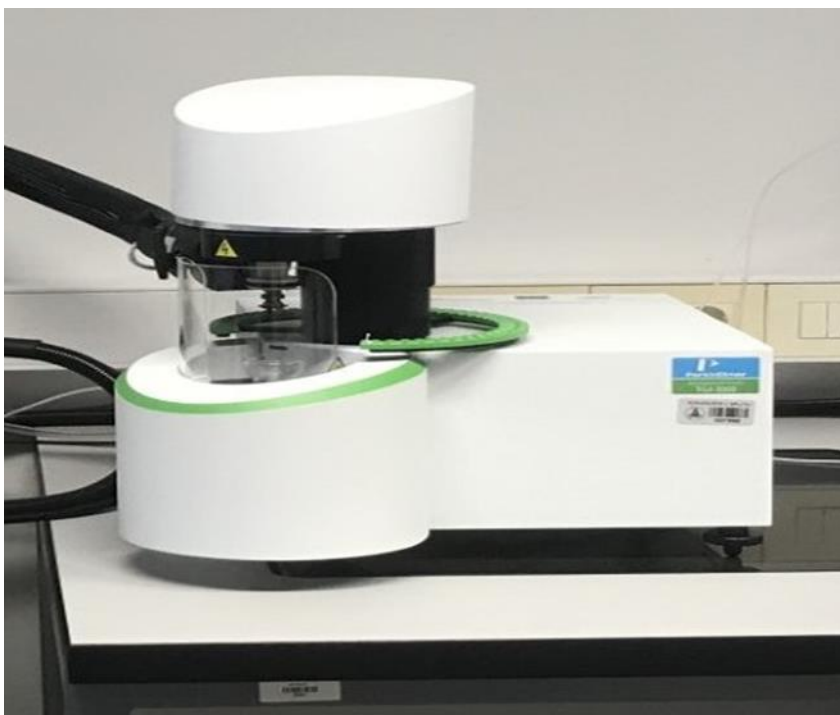
FT-IR analiza korištena je za identifikaciju početnog uzorka, a potom za ispitivanje utjecaja broja ciklusa ekstrudiranja na strukturu ekstrudata. U tu svrhu korištena je tehnika univerzalne prigušene totalne refleksije (engl. *Universal Attenuated Total Reflectance*, ATR) na kristalu dijamanta na FT-IR spektrofotometru Spectrum Two (Perkin Elmer, SAD). FT-IR spektrogrami uzoraka snimljeni su u području valnih brojeva 4000-400 cm⁻¹ uz rezoluciju od 4 cm⁻¹. Slika 14 prikazuje FT-IR spektrofotometar Spectrum Two.



Slika 14. FT-IR spektrofotometar Spectrum Two

2.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Dinamička termogravimetrijska razgradnja uzoraka provedena je termogravimetrom TGA 8000 (Perkin Elmer, SAD) (slika 15) u struji dušika protoka $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Masa uzoraka iznosila je $8 \pm 0,5 \text{ mg}$. TG analiza provedena je u temperaturnom području $30\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ pri brzini zagrijavanja od $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Prvi korak u provedbi mjerenja je kalibrirati masu i temperaturu ako uređaj nije kalibriran za zadano područje analize i brzinu zagrijavanja. Eksperiment počinje postavljanjem radnih uvjeta mjerenja (temperaturnog područja, brzine zagrijavanje, protoka plina) nakon čega slijedi vaganje prazne posudice. Potom se uzorak postavi u posudicu, peč se zatvori i pokrene zadani temperaturni program.

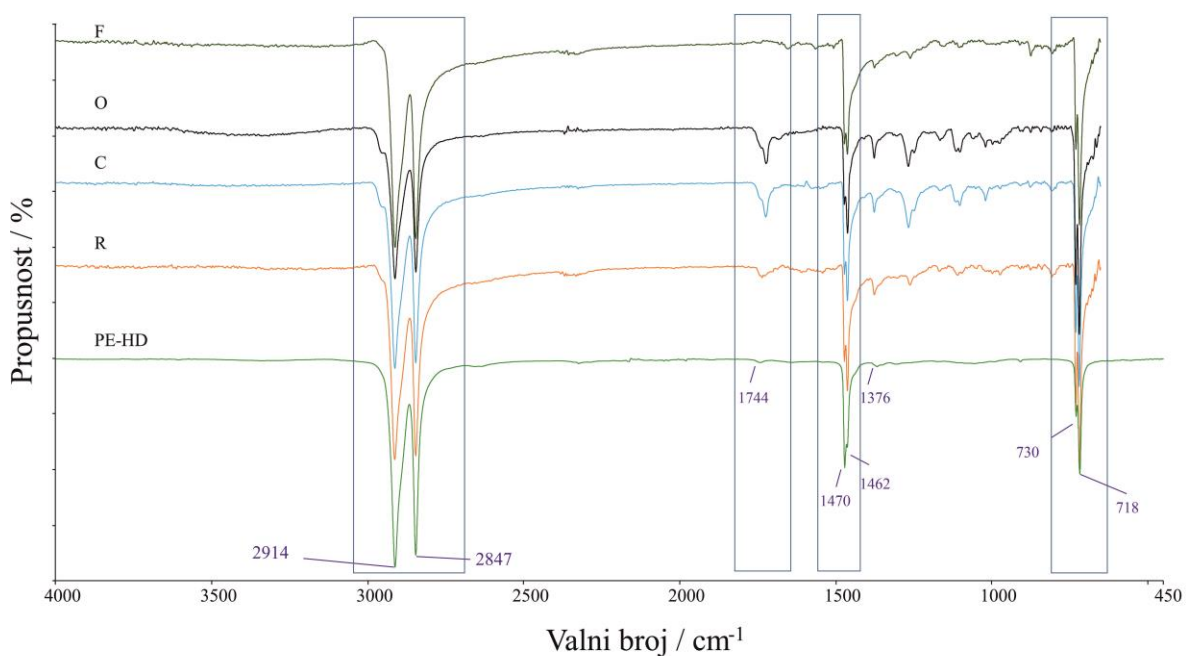


Slika 15. Termogravimetar TGA 8000 (Perkin Elmer, SAD)

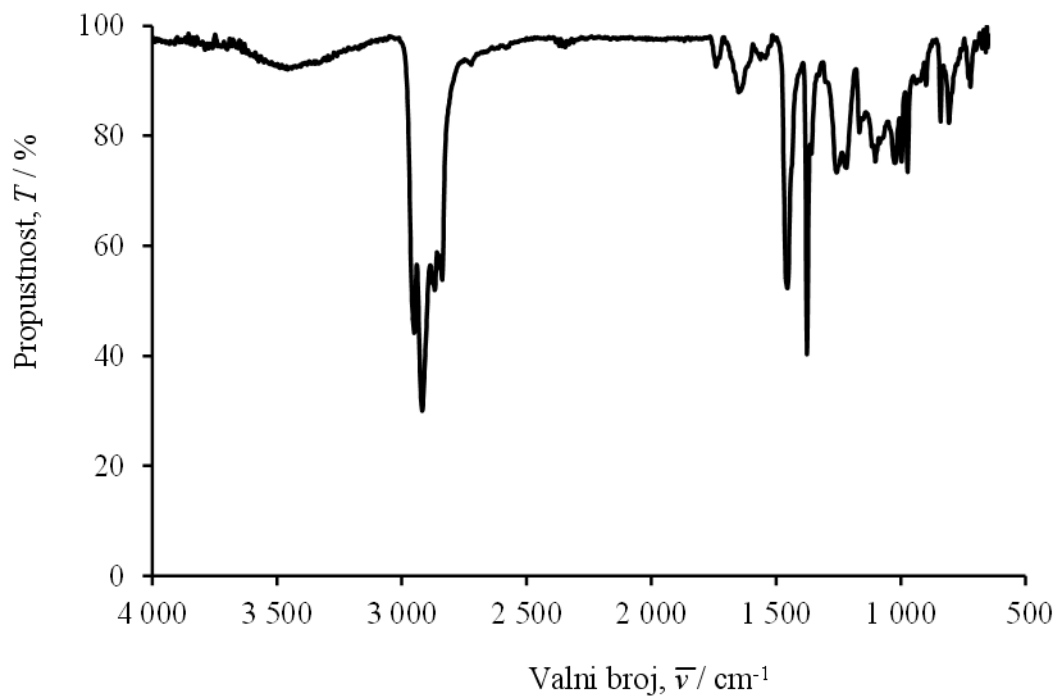
3. REZULTATI

3.1. Infracrvena spektroskopija s s Fourierovom transformacijom

Spektri ispitivanih uzoraka dobiveni primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom korištenjem ATR tehnike prikazani su na slikama od 16 do 24. Svaki uzorak je snimljen 10 puta pri rezoluciji 4 cm^{-1} , a prikazani spektri predstavljaju njihovu srednju vrijednost.



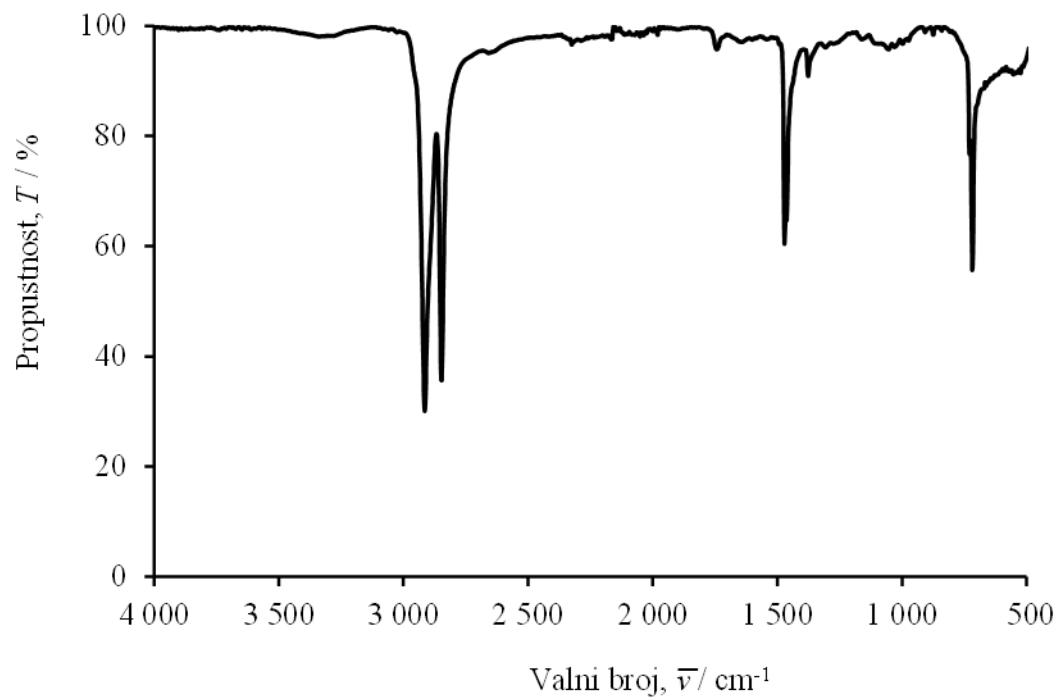
Slika 16. Normalizirani FT-IR spektar tijela boca prikupljene ambalaže te izvornog PE-HD



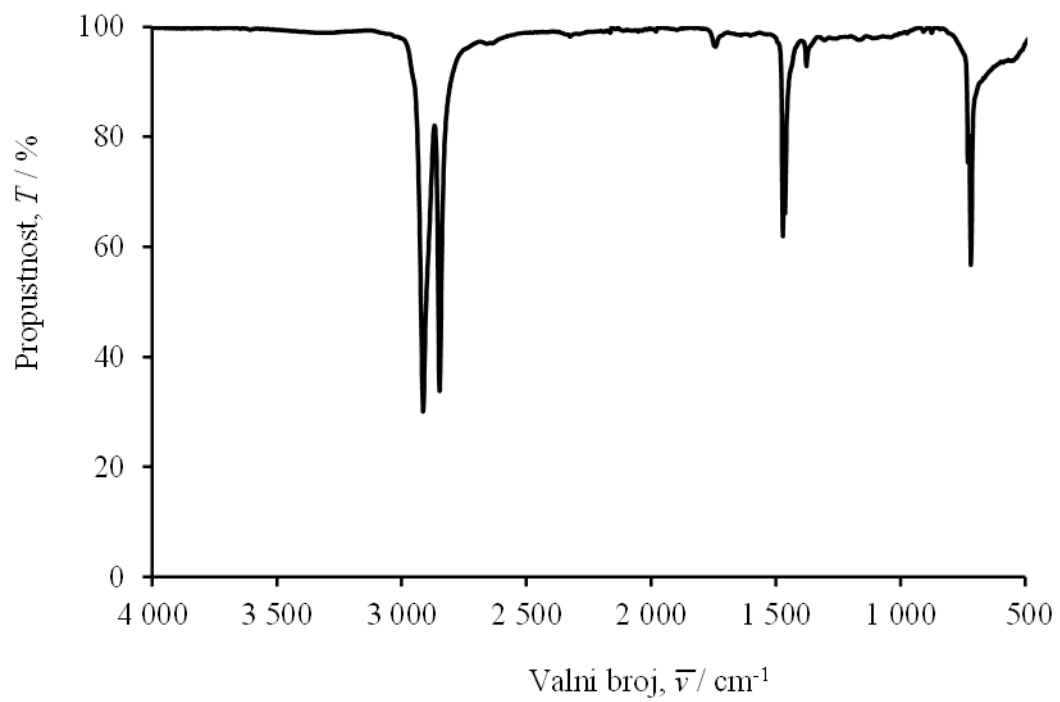
Slika 17. Normalizirani FT-IR spektar čepa boce F od PP

Tablica 1. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca istraživanih ispitaka uzorka rPE-HD, izraženi u cm^{-1}

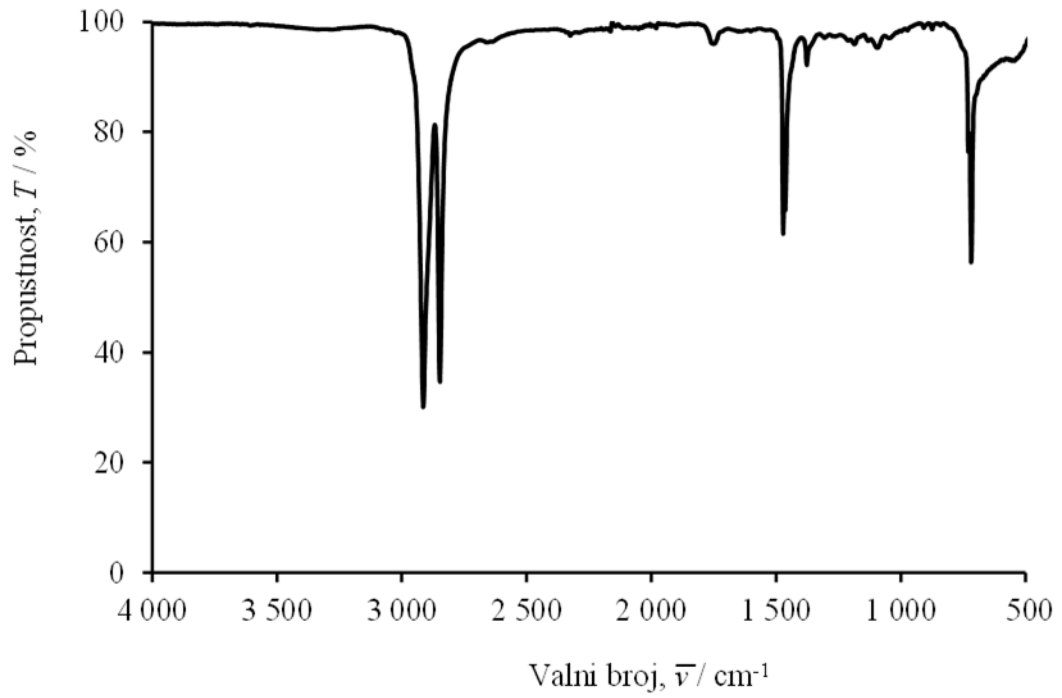
Uzorak	CH ₂ asimetrično istežanje	CH ₂ simetrično istežanje i	C=O istežanje	CH ₂ savijanje	CH ₂ savijanje	C-H simetrično savijanje u ravnini iz CH ₃	CH ₂ asimetrična deformacija u ravnini	CH ₂ asimetrična deformacija u ravnini
Izvorni PE-HD	2914	2848	1744	1470	1462	1367	730	718
F	2913	2845	1740	1470	1459	1377	730	718
O	2914	2847	1740	1472	1462	1376	730	719
C	2914	2847	1740	1472	1462	1376	730	719
R	2914	2847	1740	1472	1462	1376	730	719



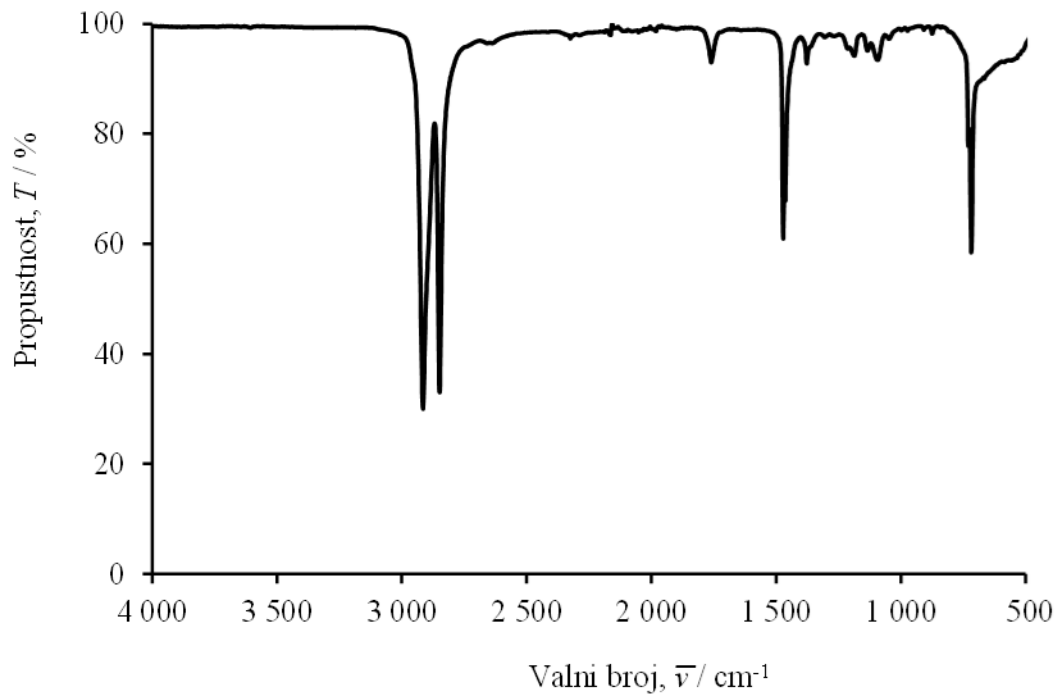
Slika 18. Normalizirani FT-IR spektar r1PE-HD



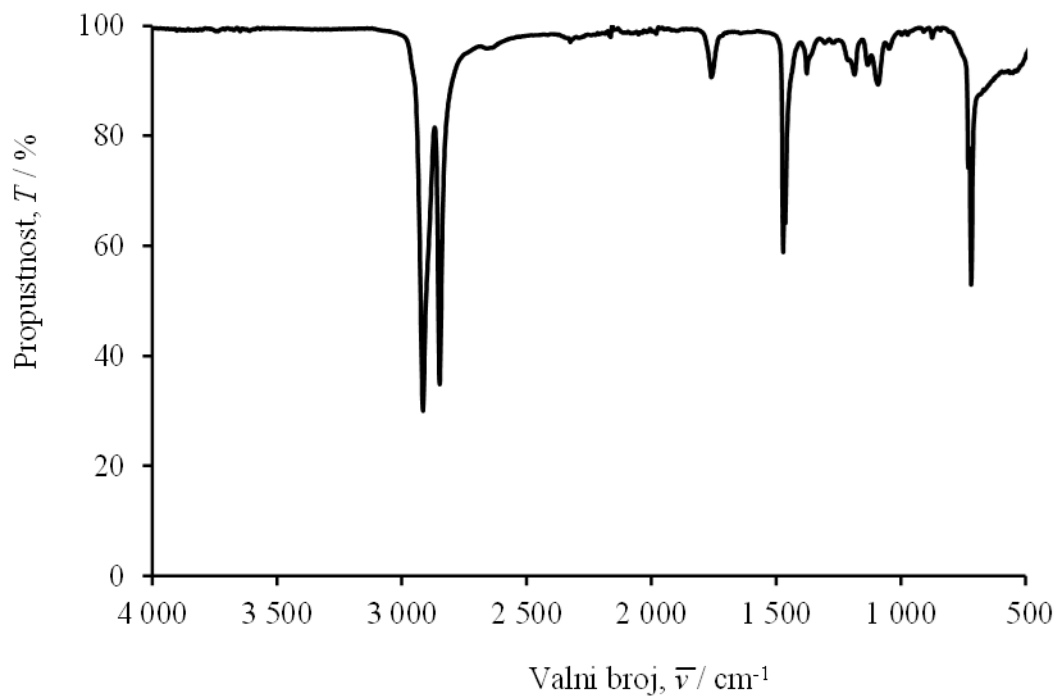
Slika 19. Normalizirani FT-IR spektar r2PE-HD



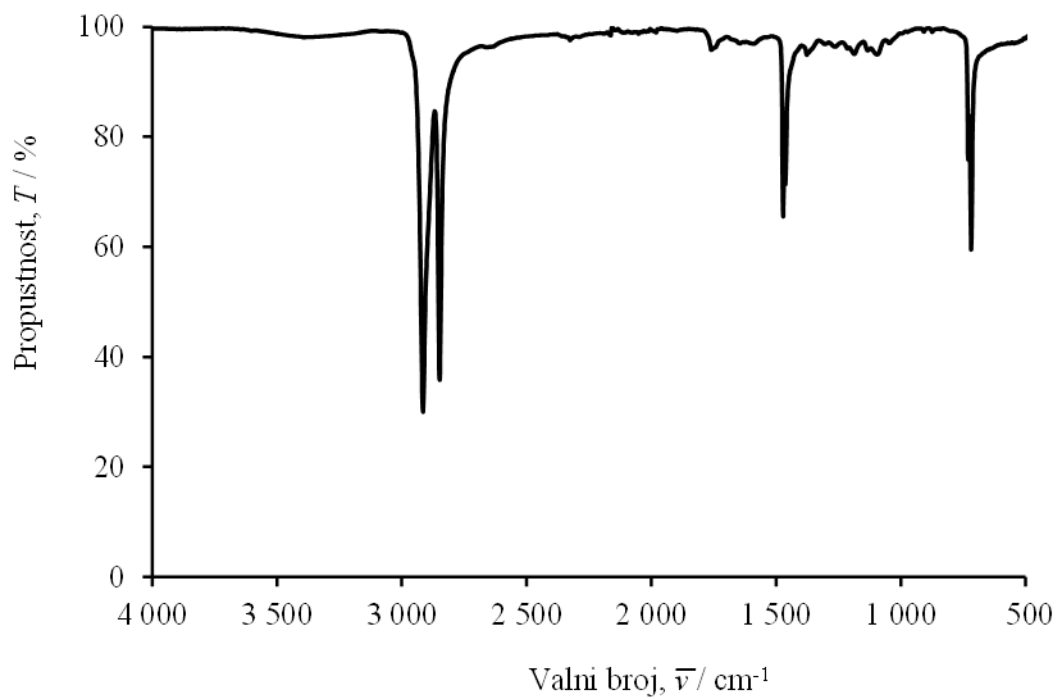
Slika 20. Normalizirani FT-IR spektar r3PE-HD



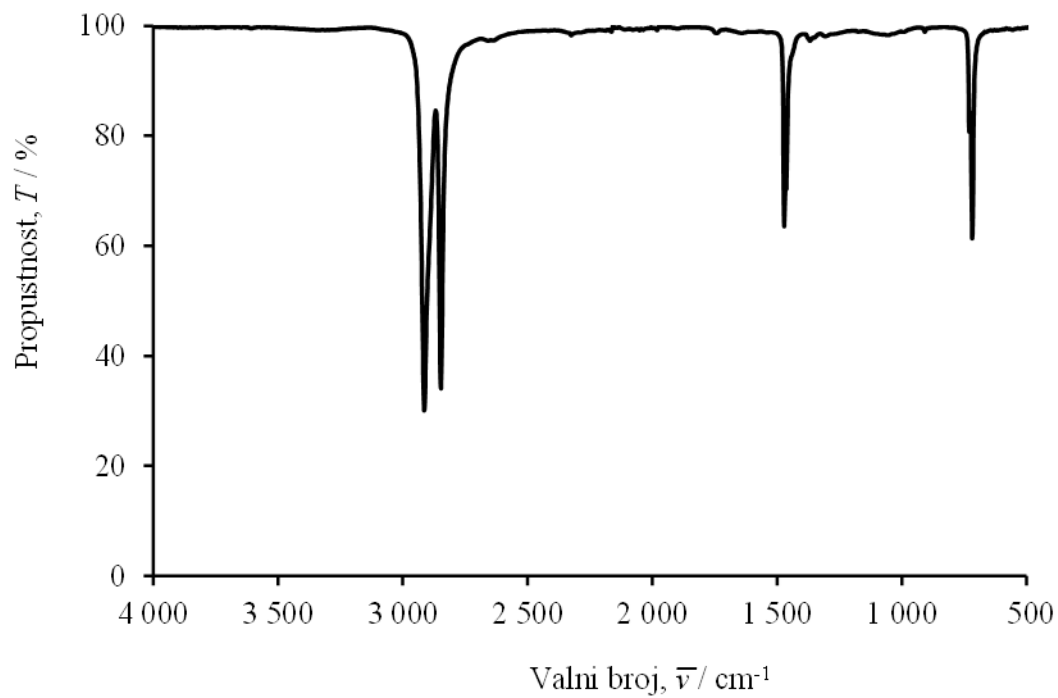
Slika 21. Normalizirani FT-IR spektar r4PE-HD



Slika 22. Normalizirani FT-IR spektar r5PE-HD



Slika 23. Normalizirani FT-IR spektar rPE-HD 30/70



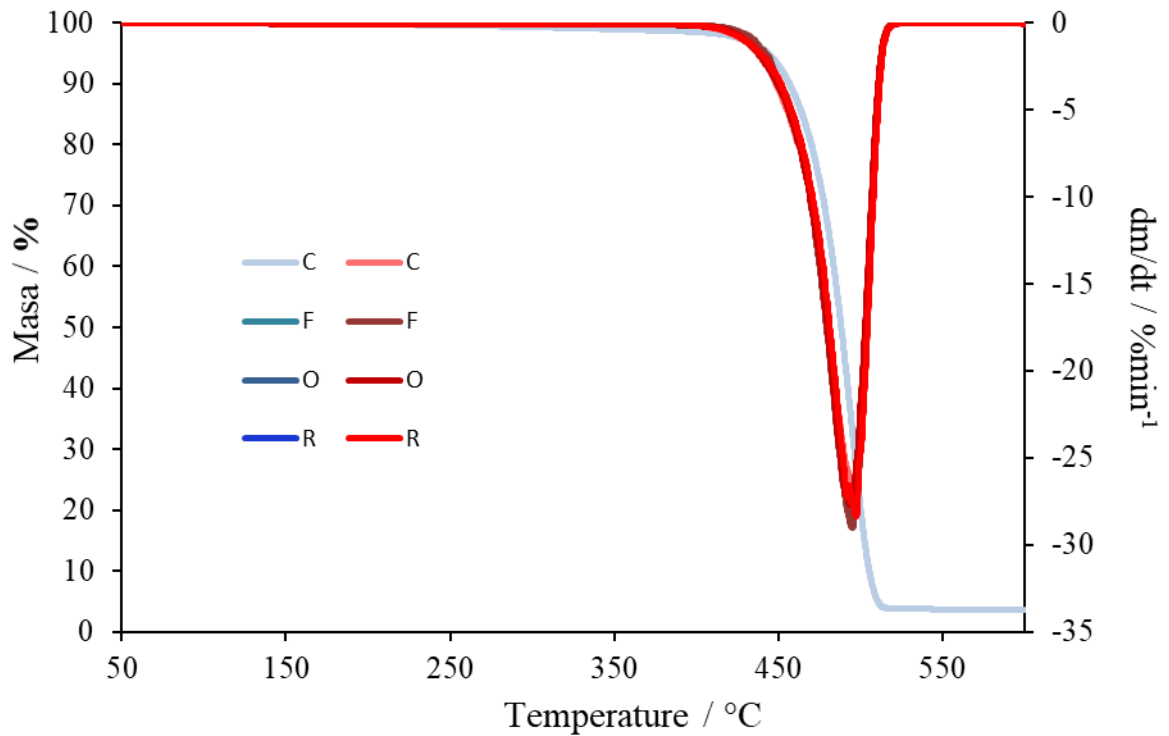
Slika 24. Normalizirani FT-IR spektar rPE-HD 50/50

Tablica 2. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca istraživanih ekstrudata, izraženi u cm^{-1}

Uzorak	CH ₂ asimetrično istežanje	CH ₂ simetrično istežanje	C=O istežanje	CH ₂ savijanje	CH ₂ savijanje	C-H simetrično savijanje u ravnini iz CH ₃	C-O istežanje	CH ₂ asimetrična deformacija u ravnini	CH ₂ asimetrična deformacija u ravnini
r1PE-HD	2915	2848	1742	1472	1460	1376	1161	732	718
r2PE-HD	2914	2848	1744	1472	1463	1377	1160	730	718
r3PE-HD	2913	2848	1752	1472	1462	1377	1185	731	718
r4PE-HD	2916	2849	1760	1472	1465	1378	1185	730	718
r5PE-HD	2915	2849	1760	1472	1462	1377	1185	729	718
rPE-HD30/70	2916	2849	1760	1473	1463	1370	1185	730	719
rPE-HD50/50	2915	2849	1760	1472	1462	1377	1185	730	718

3.2. Termogravimetrijska analiza

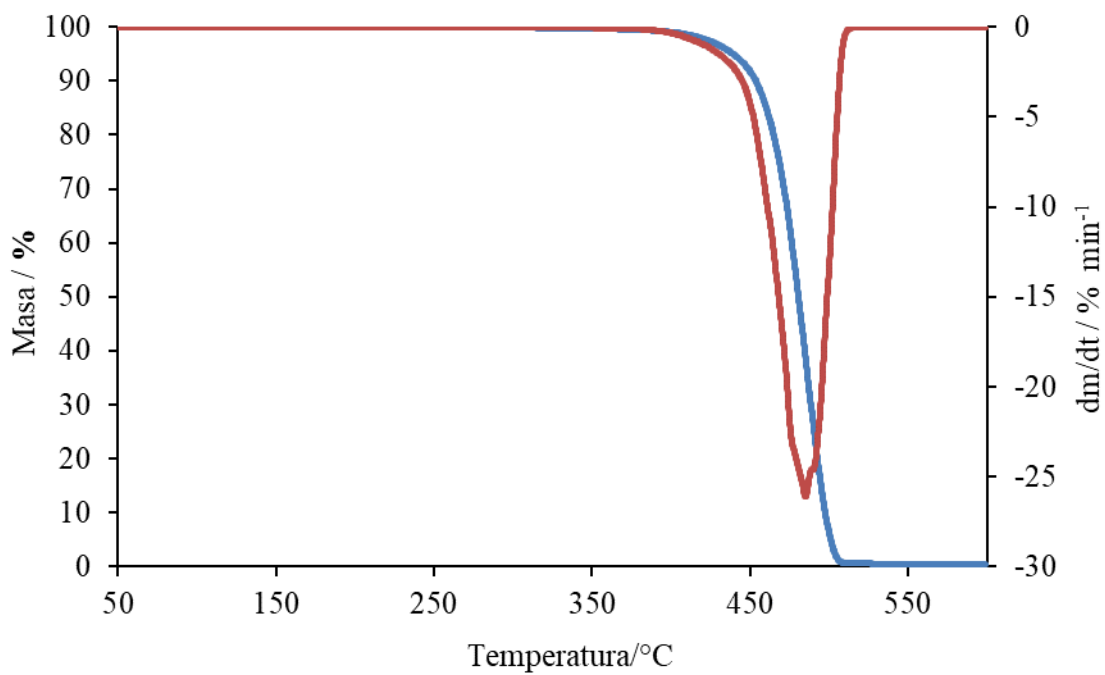
Dobivene TG i DTG krivulje uzoraka prikazane su na slikama 25-33. TG krivulja je prikazana plavom bojom, a DTG krivulja crvenom bojom. Očitane značajke za svaki razgradni stupanj svakog uzorka prikazane su u tablicama 3 i 4.



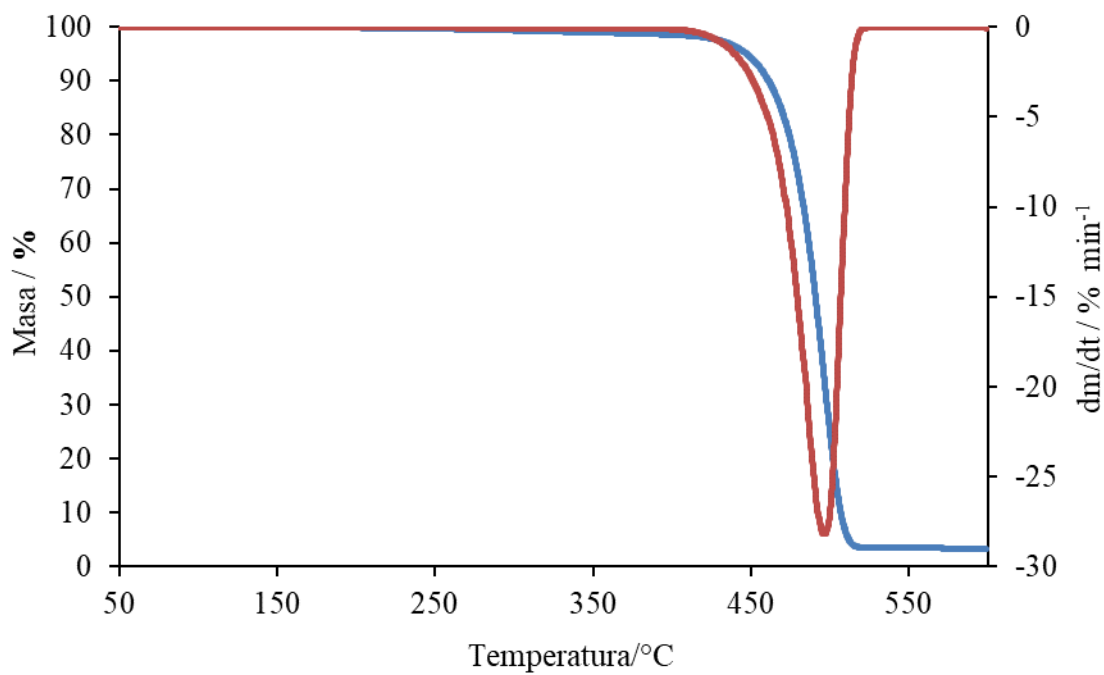
Slika 25. TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje tijela boca prikupljene ambalaže

Tablica 3. Karakteristike termogravimetrijske analize izvornog PE-HD i rPE-HD

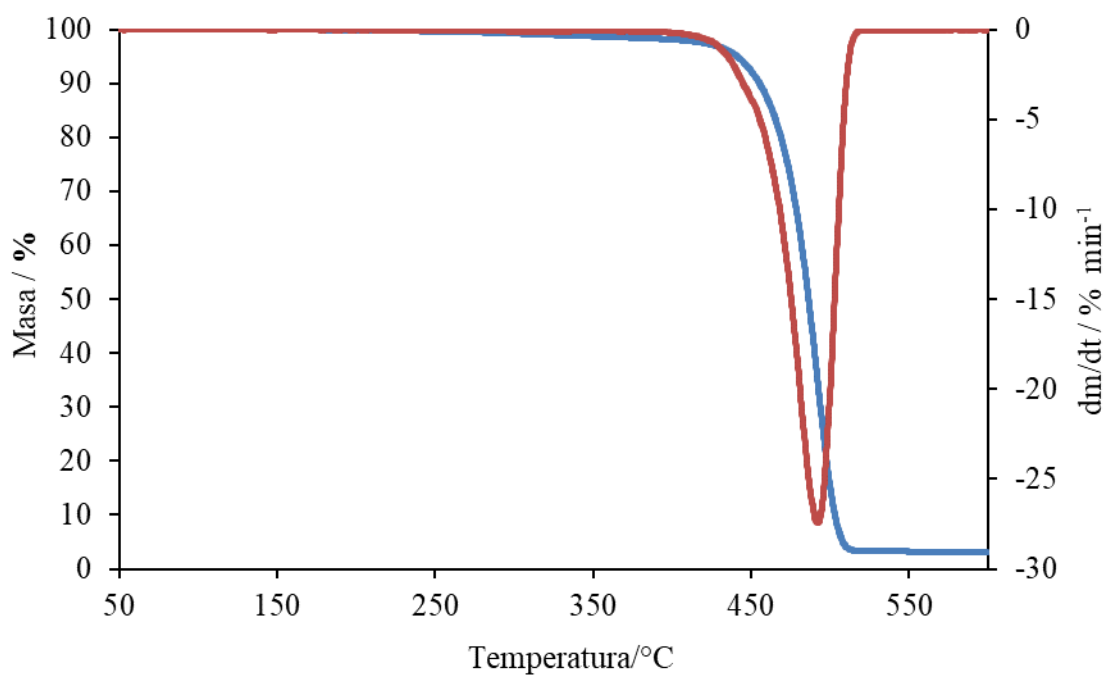
Uzorak	T° / °C	T _{max} / °C	R _{max} / %/min	Δm / %	m _f / %
Izvorni PE-HD	461	486	25,8	99,6	0,4
C	471	496	26,3	96,4	3,5
F	472	494	29,0	96,9	3,1
O	469	494	27,7	96,6	3,4
R	471	497	28,3	96,8	3,2
Srednja vrijednost rPE-HD	471	495	27,8	96,7	3,3



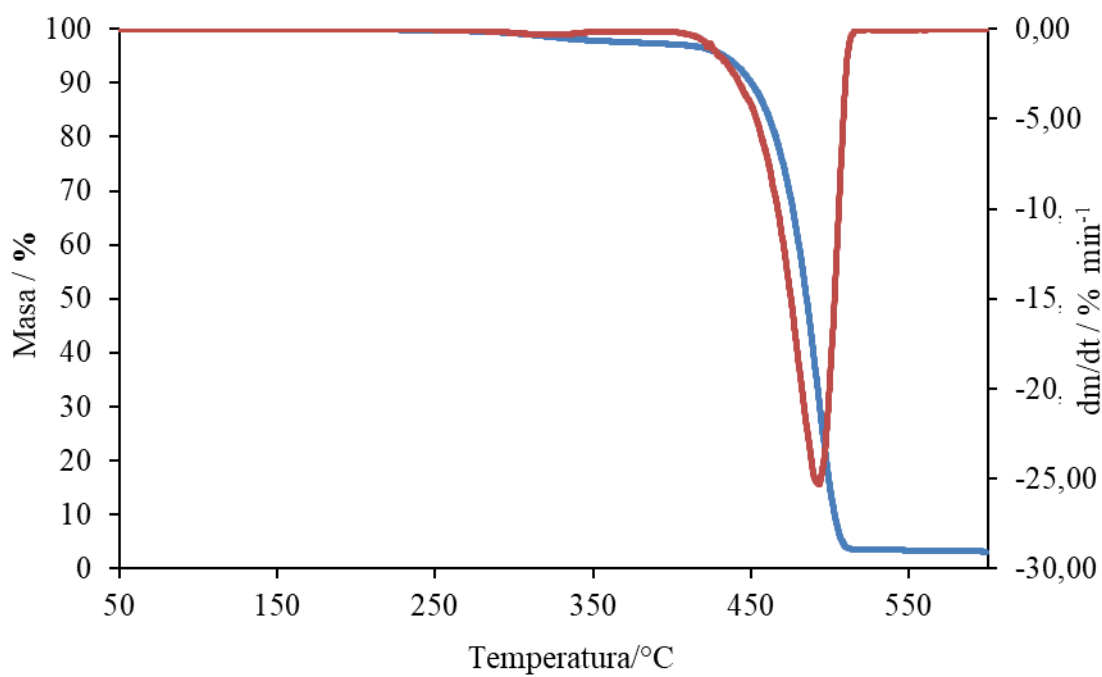
Slika 26. TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje izvornog PE-HD



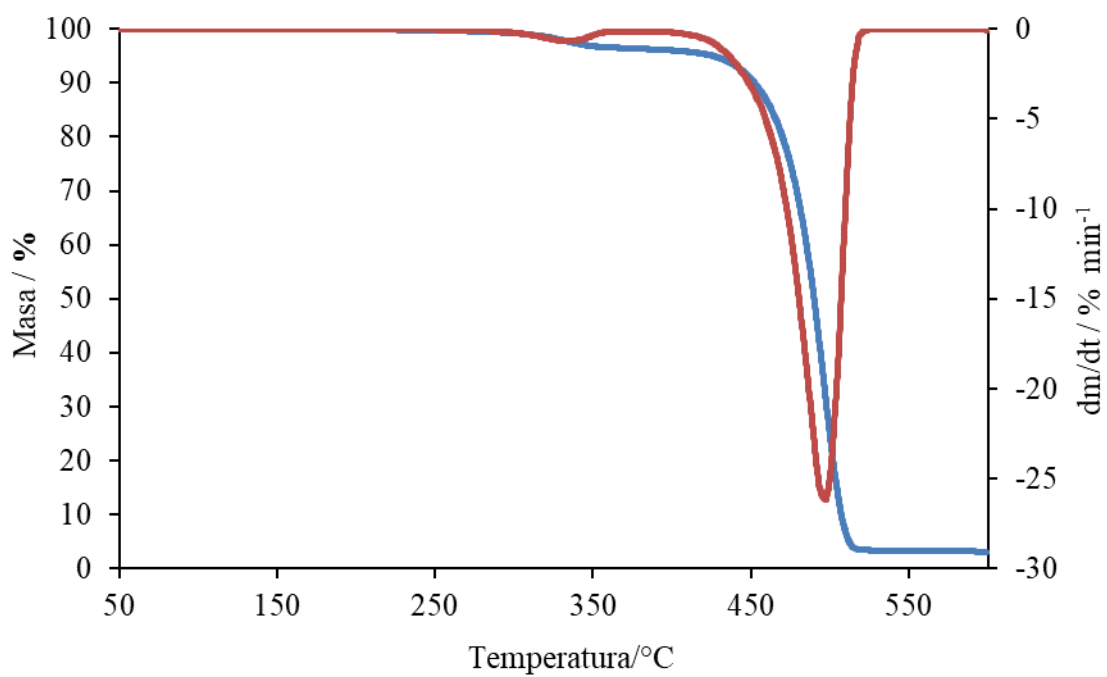
Slika 27. TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje uzorka r1PE-HD



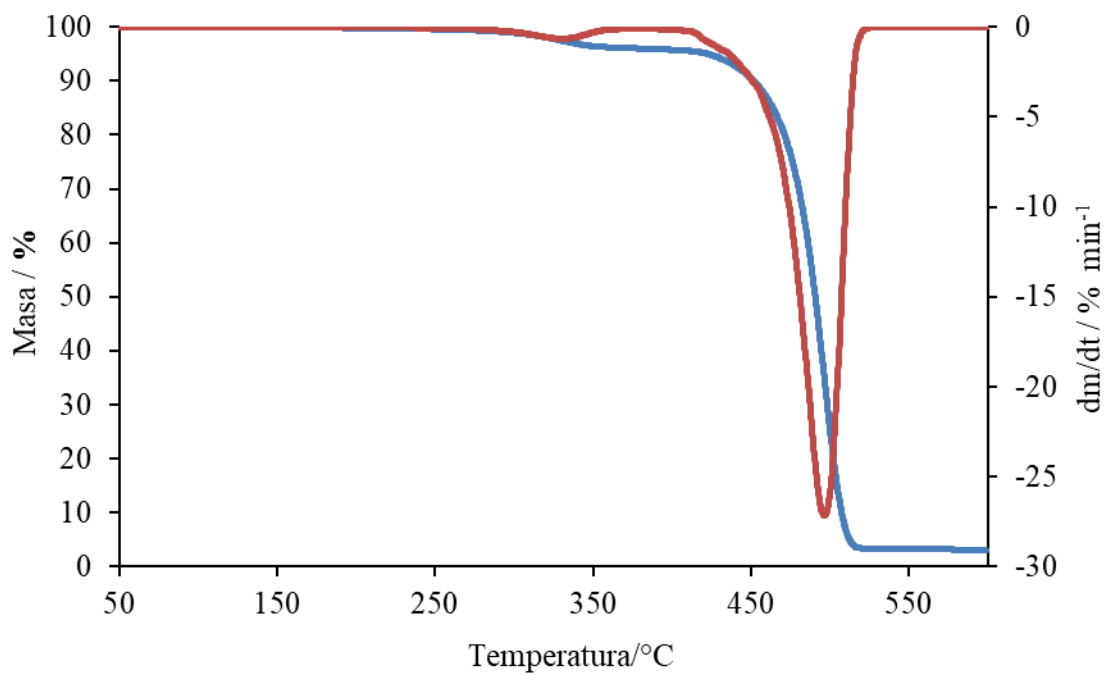
Slika 28. TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje uzorka r2PE-HD



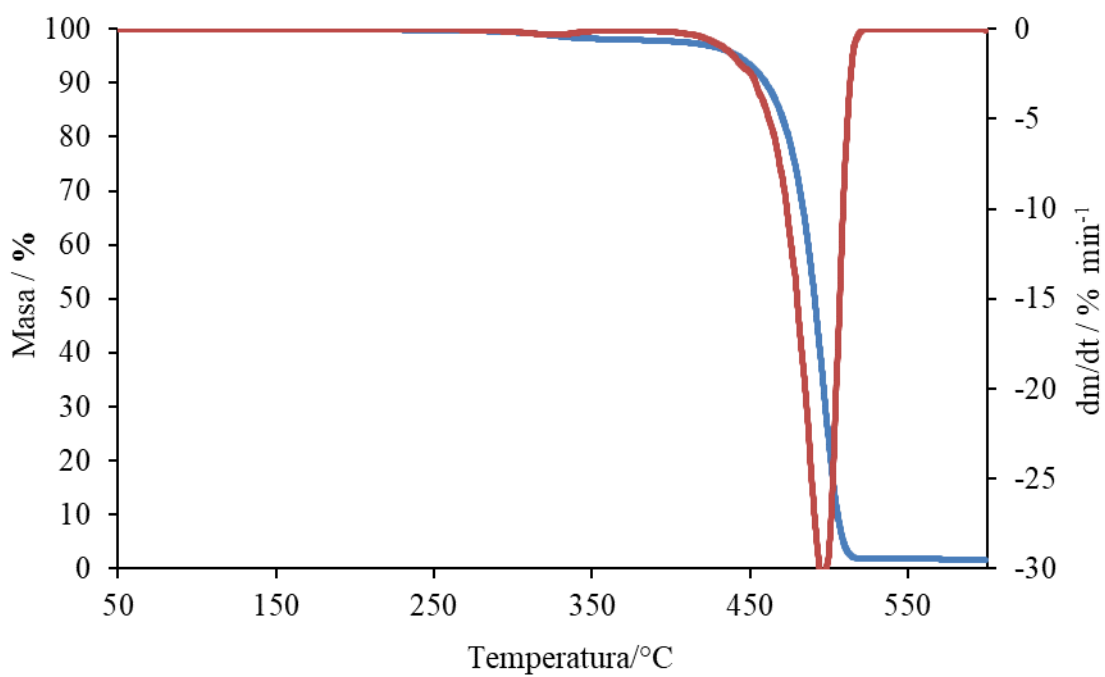
Slika 29. TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje uzorka r3PE-HD



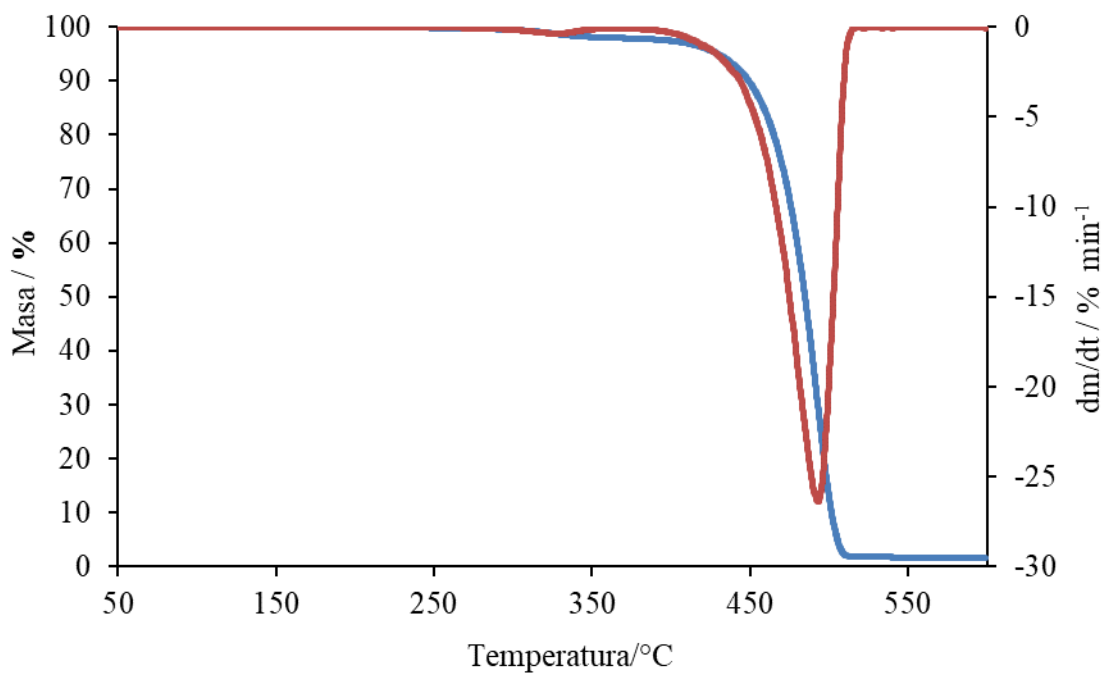
Slika 30. TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje uzorka r4PE-HD



Slika 31. TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje uzorka r5PE-HD



Slika 32. TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje uzorka rPE-HD 30/70



Slika 33. TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje uzorka rPE-HD 50/50

Tablica 4. Karakteristike termogravimetrijske analize recikliranih uzoraka

Uzorak	$T_1 / T_2 / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}1} / T_{\text{max}2} / ^\circ\text{C}$	$R_{\text{max}1} / R_{\text{max}2} / \%/ \text{min}$	$\Delta m_1 / \Delta m_2 / \%$	$m_f / \%$
r1PE-HD	-/472	-/497	-/28,1	-/96,7	3,3
r2PE-HD	-/470	-/492	-/27,5	-/96,9	3,0
r3PE-HD	297/470	329/493	0,3/25,2	2,8/94,1	3,2
r4PE-HD	311/472	332/497	0,7/26,2	3,9/93	3,1
r5PE-HD	309/472	327/497	0,6/27,1	4,1/92,7	3,1
rPE-HD 30/70	305/475	327/497	0,3/30,7	2/96,3	1,7
rPE-HD 50/50	305/467	329/493	0,4/26,4	1,8/96,7	1,5

4. RASPRAVA

4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom provedena je identifikacija te procjena utjecaja broja ciklusa ekstrudiranja na strukturu otpadnog ambalažnog materijala PE-HD. Također, naknadno je ispitan utjecaj dodatka izvornog PE-HD na strukturu ekstrudata narušenih svojstava.

S obzirom da je početni materijal (nulti uzorak) također reciklat ambalažnih materijala za pakiranje kozmetičkih proizvoda, prethodno je provedena identifikacija te usporedba struktura tijela boca označenih C, O, F i R, čija smjesa predstavlja uzorak rPE-HD. Na slici 16 prikazani su normalizirani FT-IR spektri izvornog PE-HD i pripadajući FT-IR spektri prikupljenih tijela boca C, O, F i R. Izvorni PE-HD pokazuje karakteristične apsorpcijske vrpce pri 2915 cm^{-1} i 2847 cm^{-1} , koje predstavljaju asimetrično i simetrično C-H istezanje iz CH_2 skupina. Vibracija kristalne rešetke PE rezultira dubletom pri 1472 i 1462 cm^{-1} (savijanje CH_2), kao i dubletom pri 730 i 719 cm^{-1} (asimetrična deformacija CH_2 u ravnini). Vrpca pri 1377 cm^{-1} odgovara simetričnom savijanju u ravnini C-H veza iz terminalnih CH_3 skupina.²⁸ Dodatna vrpca uočena pri valnom broju 1740 cm^{-1} koja pripada karbonilnoj skupini može se pripisati niskom stupnju oksidacije materijala tijekom samog procesa proizvodnje pri visokim temperaturama.²⁹ Usporedbom položaja valnih brojeva karakterističnih apsorpcijskih vrpce ispitaka rPE-HD u odnosu na izvorni PE-HD zaključeno da postoje određene razlike u strukturi (tablica 1 i slika 16). Naime, kod uzorka rPE-HD vrpce pri 1740 cm^{-1} postaju izraženije, odnosno većeg intenziteta. Dodatno, uočava se pojava novih vrpce niskog intenziteta u području valnih brojeva od 1200 do 1140 cm^{-1} , koje također odgovaraju C-O skupinama nastalim uslijed oksidacije ili degradacije polimera. Razlike u strukturi materijala proizlaze iz činjenice da je u odnosu na izvorni, početni materijal (reciklat) prošao ciklus izrade pri povišenim temperaturama, te je tijekom primjene bio izložen različitim utjecajima.

Korištenjem Perkin Elmer Spectral Libraries integriranih u Spectrum softver, svi ispiti uzorka rPE-HD-a podvrgnuti su postupku pretrage i usporedbe. Rezultati su potvrdili da je PE-HD doista materijal korišten za izradu boca, s 90%-tnim podudaranjem s referentnim spektrom PE-HD-a iz baze podataka. Smanjeni korelacijski faktor rezultat je prisutnih novonastalih vrpce koji ukazuju na niski stupanj oksidacije, ali i činjenice da je prikupljeni materijal osim polimera sadržavao dodatke. Nadalje, na temelju rezultata na slici 16 i u tablici 1 međusobna usporedba tijela boca pokazala je da među njima nema značajnih strukturnih razlika, što je važan podatak za pouzdanu analizu utjecaja broja ciklusa ekstrudiranja na svojstva ekstrudata. Provedena kontrola kvalitete početnog uzorka osigurava i kontrolu svojstava konačnog materijala. Nakon svakog ciklusa ekstrudiranja, snimljeni su FT-IR spektri ekstrudata (r1PE-HD, r2PE-HD, r3PE-HD, r4PE-HD i r5PE-HD) prikazani na slikama 18-22, a dobivene vrijednosti valnih brojeva karakterističnih apsorpcijskih vrpce uzoraka dani u tablici 2. Kod svih recyklata primijećeno je povećanje intenziteta vrpce pri valnom broju 1740 cm^{-1} (karbonilna veza) u odnosu na izvorni PE-HD i rPE-HD. Uzorci koji su prošli tri i više ciklusa ekstrudiranja pokazuju preklapanje više vrpce u jednu široku centriranu na $1750\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$. Također, primijećene su dodatne apsorpcijske vrpce u obliku ramena na 1722 cm^{-1} i vrpca pri 1182 cm^{-1} ukazuju na oksidaciju te odgovaraju C=O i C–O istezanju.³⁰ Nadalje, FT-IR spektri pokazuju da sam oblik i intenzitet navedenih vrpce ovisi o broju ciklusa ekstrudiranja na način da povećanjem broja ciklusa, vrpce postaju oštrije i izraženije. To ukazuje da je mehanički proces recikliranja kao i njen broj ciklusa utjecao na strukturu materijala. Dakle, koncentracija karbonilnih skupina raste s brojem ciklusa ekstrudiranja i to najviše kod uzorka r5PE-HD. Vizualnom identifikacijom nije bilo moguće zaključiti o promjenama s obzirom da se radi o uzroku koje sadrži punilo crne boje te je uskraćena informacija o promjeni boje koja bi mogla upućivati na moguću oksidaciju ili degradaciju.

Konačno u cilju poboljšanja svojstava recyklata r5PE-HD pripremljeni su uzorci njegovim miješanjem s izvornim PE-HD-om u iznosu 30 mas. % i 50 mas. %. Dobiveni uzorci su označeni rPE-HD 30/70 i rPE/HD 50/50, a njihovi FT-IR spektri predstavljeni su na slikama 23 i 24. Vrijednosti valnih brojeva karakterističnih apsorpcijskih vrpce dane su u tablici 2. Uočeno je značajno poboljšanje u smislu smanjenja intenziteta vrpce koje su upućivale na

oksidaciju. Ovaj rezultat upućuje na potencijal dodatka izvornog polimera u reciklat u smislu poboljšanja njegovih svojstava.

4.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) važna je metoda za procjenu toplinske stabilnosti PE-HD-a, posebice jer procesi recikliranja mogu izazvati razgradnju polimera, što može utjecati na njegova dugoročna svojstva.³¹ TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje izvornog PE-HD, rPE-HD te ekstrudiranih uzoraka pri brzini zagrijavanja od 10 °C min⁻¹ prikazane su na slikama od 25 do 33. Za definiranje toplinske postojanosti polimera najčešće se primjenjuju vrijednosti temperatura početka razgradnje T° , temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje T_{\max} , maksimalna brzine razgradnje R_{\max} , promjena mase pojedinog stupnja razgradnje Δm , te ostatna masa m_f .

Iz slike 26 i tablice 3 vidljivo je da se dinamička toplinska razgradnja izvornog PE-HD odvija u jednom stupnju razgradnje, što se očituje pojavom samo jednog vrška na DTG krivuljama u temperaturnom području 380 – 520 °C. Osnovni mehanizam toplinske razgradnje PE-HD-a je statističko cijepanje polimernih lanaca koje slijedi proces prijenosa radikala. Glavni produkti razgradnje su ugljikovodici od kojih su najzastupljeniji propen i 1-heksen. Iako je statističko cijepanje primarni mehanizam degradacije PE, također može doći do pojave grananja polimernog lanca. Cijepanje i grananje događaju se istovremeno što se očituje jednim stupnjem razgradnje.³²

Provedena je toplinska razgradnja svih ispitaka, a rezultati dobivenih termogravimetrijskih značajki početnog uzorka rPE-HD dani su u obliku srednje vrijednosti (tablica 3). Srednja vrijednost temperatura početka razgradnje, T° uzorka rPE-HD a je 471 °C, što je za 10 °C više od T° izvornog PE-HD. Reciklati r1PE-HD i r2PE-HD ne pokazuju značajnije odstupanje vrijednosti T° u odnosu na rPE-HD (± 1 °C). Za razliku od njih, uzorci koji su prošli tri i više ciklusa recikliranja pokazuju složeniji mehanizam neizotermne toplinske razgradnje što se očituje kroz dva stupnja razgradnje. Prvi stupanj razgradnje javlja se u temperaturnom području 280-360 °C, a drugi u temperaturnom području od 380-530 °C.

S porastom broja ciklusa ekstrudiranja toplinska razgradnja započinje ranije kod r3PE-HD, r4PE-HD i r5PE-HD što se očituje nižim temperaturama početka razgradnje prvog stupnja u odnosu na početni uzorak (tablica 4). S druge strane vrijednost temperatura početka razgradnje drugog stupnja raste s porastom broja ciklusa ekstrudiranja ali ipak ostaju približno jednake vrijednostima početnog uzorka rPE-HD. S obzirom da je navedeni prvi stupanj uočen u uzorcima tek nakon trećeg ciklusa ekstrudiranja, ova promjena ne može se pripisati sastavu početnog materijala već isključivo promjenama koje su nastupile tijekom postupka ekstrudiranja. S obzirom na navedeno može se pretpostaviti da odgovarajući broj ekstrudiranja kod navedenih uzoraka utječe na toplinsku postojanost, odnosno da dolazi do promjene u veličini i strukturi polimernih lanaca što je ranije uočeno FT-IR analizom. Kako bi se potvrdila navedena pretpostavka potrebno je provesti detaljnije ispitivanje razgradnih produkata dinamičke toplinske razgradnje navedenih uzoraka. Nadalje, vrijednosti R_{\max} za uzorke r1PE-HD i r2PE-HD ostaju približno jednake vrijednostima rPE-HD. Za uzorke r3PE-HD, r4PE-HD i r5PE-HD R_{\max} svakog stupnja se uglavnom povećava s povećanjem broja ciklusa ekstrudiranja (tablica 4). Iz vrijednosti ostatne mase m_f iz tablica 3 i 4 vidljivo je da se svi uzorci razgrađuju oko 3 mas. %. Ostatna masa pri 600 °C veća je za r PE-HD nego za izvorni PE-HD, što ukazuje na prisutnost nečistoća i dodataka za poboljšanje svojstava materijala.

Dodatak 30 i 70 mas. % izvornog PE-HD reciklatu r5PE-HD smanjuje udio zastupljenosti prvog stupnja razgradnje sa 4,1 do 1,8 %. Dobivena vrijednost pokazuje potencijal dodatka izvornog PE-HD-a za poboljšanje toplinske stabilnosti materijala.

5. ZAKLJUČAK

U ovom istraživanju, višestruko je ekstrudiran otpadni reciklirani ambalažni materijal kako bi se ispitali termomehanički učinci recikliranja na njegovu strukturu i toplinsku stabilnost. Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

1. FT-IR analizom utvrđeno je da struktura materijala ovisi o broju ciklusa ekstrudiranja.
2. Nakon trećeg ciklusa ekstrudiranja uočen je značajan porast intenziteta postojećih i pojava novih vrpca koje ukazuju na procese oksidacije i razgradnje polimera.
3. Dodatak izvornog PE-HD reciklatu petog ciklusa ekstrudiranja utječe na smanjenje intenziteta navedenih vrpca što ukazuje na potencijal daljnjeg korištenja reciklata.
4. Iz termogravimetrijskih podataka može se zaključiti da dva ciklusa ekstrudiranja ne uzrokuju smanjenje toplinske stabilnosti PE-HD-a.
5. Značajnije pogoršanje toplinske postojanosti zabilježeno je kod reciklata nakon trećeg ciklusa ekstrudiranja. Razgradnja tih uzoraka odvija se u dva razgradna stupnja s temperaturama početka toplinske razgradnje nižim u odnosu na početni materijal.
6. TG analiza pokazala je da dodatak izvornog PE-HD-a reciklatu petog ciklusa ekstrudiranja pozitivno utječe na njegovu toplinsku stabilnost. Na to ukazuje smanjenje udjela prvog razgradnog stupnja u ukupnom procesu razgradnje materijala.

6. KRATICE I SIMBOLI

PE-HD	polietilen visoke gustoće
FTIR	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
TGA	termogravimetrijska analiza
PE	polietilen
PE-LD	polietilen niske gustoće
PE-LLD	linearni polietilen niske gustoće
PE-MD	polietilen srednje gustoće
PP	polipropilen
PS	polistiren
EPS	ekspandirani polistiren
PVC	poli(vinil-klorid)
ABS	akrilonitril-butadien-stiren
SAN	stiren- akrilonitril
PMMA	poli(metil-metakrilat)
PC	polikarbonat
PUR	poliuretan
PET	poli(etilen-tereftalat)
TG	termogravimetrijska krivulja
DTG	derivirana termogravimetrijska krivulja
T°	temperatura početka razgradnje materijala
T_{\max}	temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje
R_{\max}	maksimalna brzina razgradnje
Δm	gubitak mase u pojedinom razgradnom stupnju
m_f	konačna masa uzorka
C, O, F i R	tijela prikupljenih boca polietilena visoke gustoće-tijela ispitaka
rPE-HD	mješavina ispitaka (tijela prikupljenih boca polietilena visoke gustoće)
rnPE-HD	ispitci označeni prema broju ponavljanja ciklusa ekstrudiranja (n)
ATR	tehnika univerzalne prigušene totalne refleksije

7. LITERATURA

1. C. Barriocanal, M.A. Díez, R. Alvarez, PET recycling for the modification of precursors in carbon materials manufacture, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 73 (2005) 45–51, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.002>.
2. URL:<https://www.zakon.hr/z/2848/Zakon-o-gospodarenju-otpadom> (01.09.2024.)
3. N. Stipanelov Vrandečić, *Ambalaža: sveučilišna skripta*, Split: Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split 2021, 1-7, 106-107
4. A. Petrišić, I. Spalatin: *Ambalaža*, Tehnička enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, sv. 1, 1963., str. 250–263.
5. URL:<https://n-hanceconsulting.com/digital-marketing-for-2023/> (15.02.2024.)
6. M. Erceg, *Struktura i svojstva polimera*, priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2015, 4-6
7. T. Kovačić, *Struktura i svojstva polimera*, Sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, 1-7
8. <https://lms.su.edu.pk/lesson/1535/food-packagingroles-materials-and-environmental-issues> (20.09.2024.)
9. I. Čatić: *Polimerni materijali, preradba*. Tehnička enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, sv. 10, 1986., 581.–622.
10. URL:<https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/2019-Plastics-the-facts.pdf> (20.09.2024.)
11. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2021_07_84_1554.html (1.9.2024.)
12. <https://reco.hr/sto-donosi-novi-zakon-o-gospodarenju-otpadom/> (1.9.2024.)
13. URL:<https://mobes.blob.core.windows.net/mobesapp/PoslovniKorisnici/TIJELO%20JAVNE%20VLASTI/Gospodarenje%20Otpadom/Simboli%20i%20znakovi%20na%20ambala%C5%BEama%20-%20tablica.pdf> (26.02.2024.)
14. B. Andričić, *Polimerni materijali*, Interna skripta, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017, 39
15. Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997., str. 317

16. URL:<https://www.xometry.com/resources/materials/high-density-polyethylene-hdpe/> (20.03.2024.)
17. URL:https://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/dokumenti/021_otpad/Upute_OTP_D_Upute%20za%20odredjivanje%20i%20tehnicki%20opisi%20postupaka%20oporabe%20R%20i%20zbrinjavanja%20D.pdf (1.09.2024)
18. M. Erceg, Oporaba plastike, priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko tehnološki fakultet Split, Split 2014-2015.
19. M. Šercer, D. Opsenica, G. Barić, Oporaba plastike i gume, Mtg topgraf d.o.o., Velika Gorica, 2000.
20. M. Amjadi, A. Fatemi, Tensile behavior of high-density polyethylene including the effects of processing technique, thickness, temperature, and strain rate, *Polymers* 12 (2020) 1–14, doi:<http://dx.doi.org/10.3390/POLYM12091857>.
21. J. Scheirs, *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chicester, 2001.
22. D. L. Pavia., G. M. Lampman, G.S. Kriz, J. R. Vyvyan,., *Introduction to Spectroscopy*, Cengage Learning, 2014., 14-86
23. S. Barukčić,., *Primjena infracrvene spektroskopije u analizi organosilana*, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2024, str. 6
24. V. Tomljanović, *Termogravimetrijska analiza uzoraka titanijevog dioksida i cinkovog oksida*, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2015., str. 6-7
25. M. Jakić, *Doktorski rad*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014, str. 34–43.
26. Pravilnik o ambalaži i ambalažnom otpadu, NN 97/05, 115/05, 81/08, 31/09, 156/09, 38/10, 10/11, 81/11, 126/11, 38/13, 86/13.
27. URL:<https://www.indiamart.com/proddetail/laboratory-mixing-extruder-11838721697.html> (15.07.2024.)
28. Stuart B.: *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons 2004.pp 126.
29. A.A. Cuadri, J.E. Martín-Alfonso, *The effect of thermal and thermo-oxidative degradation conditions on rheological, chemical and thermal properties of HDPE*,

Polym. Degrad. Stab. 141 (2017) 11–18,
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.005>.

30. J. Almond, P. Sugumaar, M.N. Wenzel, G. Hill, C. Wallis, Determination of the carbonyl index of polyethylene and polypropylene using specified area under band methodology with ATR-FTIR spectroscopy, *E-Polymers* 20 (2020) 369–381, doi:<http://dx.doi.org/10.1515/epoly-2020-0041>.
31. J. Zhang, V. Hirschberg, D. Rodrigue, Blending Recycled High-Density Polyethylene HDPE (rHDPE) with Virgin (vHDPE) as an Effective Approach to Improve the Mechanical Properties, *Recycling* 8 (2023) 1–17, doi:<http://dx.doi.org/10.3390/recycling8010002>.
32. J.D. Peterson, S. Vyazovkin, C.A. Wight, Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene), *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001) 775–784, doi:[http://dx.doi.org/10.1002/1521-3935\(20010301\)202:6<775::AID-MACP775>3.0.CO;2-G](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3935(20010301)202:6<775::AID-MACP775>3.0.CO;2-G).