

# Recyklace versus biodegradace

**RECYKLACE TERMOPLASTŮ, TERMOSETŮ  
A PRYŽÍ**

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

[pospisil@polymer.cz](mailto:pospisil@polymer.cz)

# Časový plán

1	20.9.	<i>Dovolená – bude nahrazeno EXKURZÍ I</i>
2	27.9.	Úvod do předmětu, legislativa a názvosloví, anglická terminologie, literatura
3	4.10.	Sběr, identifikace třídění odpadu. Operace na mokré a na suché cestě.
4	11.10.	Zpracovatelské technologie v tavenině. Aditiva pro recykláty.
5	18.10.	Recyklace termosetů – vložím jen přednášku, budu v Číně
6	25.10.	Recyklace termoplastů. Recyklace PET.
7	1.11.	Recyklace vulkanizátů.
8	8.11.	Chemická recyklace
9	15.11.	Metody termického rozkladu. Energetické využití.
10	22.11.	Problémy a perspektivy recyklace a likvidace polymerního odpadu.
<b>11</b>	<b>29.11.</b>	<b>Recyklace versus biodegradace</b>
12	6.12.	Praktické příklady z literatury a praxe
13	13.12.	<b>REZERVA</b>
<b>14</b>	<b>20. 12.</b>	<b><i>Máte ještě v tomto týdnu výuku? Budete chtít přijít?</i></b>
<b>14</b>	<b>Leden</b>	<i>EXKURZE I (náhrada za 20. 9. 2010) – termín po vzájemné dohodě</i>

# Čeho se to asi netýká?

- **Pryže**
  - U jednorázových výrobků se to řeší absencí stabilizace
- **Termosety** (fenol-formaldehydové, močovino –formaldehydové, melamino –formaldehydové, polyesterové, epoxidové)

# Čeho se to tedy týká?

- **Termoplasty**

- **Výrobky tenkostěnné** - co si pod tím představit?
- ***Výrobky pro jednorázové či krátkodobé použití*** - co si pod tím představit?

**Tedy ne díly automobilů, domácí spotřebiče, výpočetní a kopírovací techniku, plasty ve stavebnictví atd.**

# Co už víte z přednášek

## MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE

### 12. Přírodní polymery:

- **Polysacharidy:** celuloza, škrob, hemicelulosy, lignin, ...
- **Polypreny:** přírodní kaučuk, gutaperča, ...
- **Polypeptidy:** typy bílkovin

### BIOCHEMIE

- **Enzymy, .....**
- **DNA, RNA, ...**

## Literatura pro hlubší studium

- **J. Dvořáková: PŘÍRODNÍ POLYMERY, skripta VŠCHT Praha, 1990**
- **J. Kodet, K. Babor: Modifikované škroby, dextriny a lepidla, SNTL Praha, 1991**
- **V. Hladík a kol.: Textilní vlákna, kapitoly: XI. Celulózová vlákna, XI. Proteinová vlákna, SNTL Praha, 1970**
- **J. Mleziva, J. Kálal: Základy makromolekulární chemie, kapitola 6. PŘÍRODNÍ POLYMERY, SNTL Praha, 1986.**

# Co to jsou biopolymery = přírodní polymery?

1. Přírodní produkty – po izolaci a vyčištění je možno je použít tak, jak jsou z přírodních zdrojů získány

- Vlna, bavlna, přírodní hedvábí, škrob, ...

2. Modifikované přírodní produkty - po izolaci a vyčištění je nutno je chemicky nebo fyzikálně modifikovat tak, abychom dostali produkty použitelnými či zlepšenými vlastnostmi

- Regenerovaná celulóza, acetáty celulózy, ...
- Celuloid (chemická + fyzikální modifikace)
- Galatit (kasein + formaldehyd) (*eng: Galalith* )

# Co jsou biopolymerní = přírodní vlákna?

## 1. Celulózová vlákna

- Zdrojem jsou dřeviny nebo byliny
  - Vlákna semenná (bavlna, atd.)
  - Vlákna z lodyh a **listů** (len, juta, konopí, **SISAL**, atd.)
  - VLÁKNA Z DŘEVIN

## 2. Bílkovinná vlákna

- Srst obratlovců (vlna, štětiny, atd.)
- Sekret hmyzu (přírodní hedvábí, šelak (*eng.* SHELLAC), atd.)



# Co živá příroda vytvoří, to dokáže i sama rozložit

## 1. Biologický rozklad (degradace)

- Účinnou látkou jsou enzymy produkované rostlinami a živočichy
  - Selektivita > analýzy DNA
  - Podmínky nutné pro jejich aktivitu (voda, vzduch, teplota)

## 2. Chemický rozklad (degradace) > doc. Petrůj

- Účinnou látkou jsou relativně jednoduché látky (ve srovnání s enzymy) – kyslík, ozón, kyseliny, zásady
  - Selektivita > obvykle žádná
  - Podmínky nutné pro jejich aktivitu (voda, vzduch, teplota)
  - Často spolupůsobení záření, zvláště UV

# Rozpor doby dlouhodobá životnost X rychlý rozpad

## 1. Dlouhodobá životnost

- Folníky (PŘÍKLAD)
- Ochrana stromků proti okusu zvěří
- Vázací motouzy dřevin a bylin (PŘÍKLAD)

## 2. Rychlý rozklad (rozpad)

- Mulčovací fólie na sezónní plodiny
- Odnosné tašky
- Vázací motouzy, které se v zemi po zaorání rozpadnou

# IDEÁLNÍ STAV

PŘESNĚ ± 2 TÝDNY NASTAVENÁ ŽIVOTNOST V DANÉM  
PROSTŘEDÍ

LZE TO VŮBEC DOSÁHNOUT???

# Co tedy jsou podle současných názorů BIOPLASTY?

## 1. Důraz je nutno klást na PŮVOD UHLÍKU v polymeru

## 2. Současný názor:

- Plasty založené na biomase a biodegradovatelné (celulóza a její deriváty)
- Plasty založené na biomase nebo obnovitelných zdrojích, ale ne nutně biodegradovatelné (PLA)
- Plasty založené na fosilních zdrojích, ale biodegradovatelné (PVOH)

## OTÁZKA

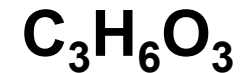
KOLIK MUSÍ BÝT PODÍL BIOPLASTŮ VE HMOTĚ, ABY BYLY  
POVAŽOVÁNY ZA BIOPLASTY???

12? 33? 100?

# kyselina 2- hydroxypropanová

Triviální název kyselina mléčná

Sumární vzorec



Vzhled

bílý prášek

Vlastnosti

Molární hmotnost

90,08 g/mol

Teplota tání

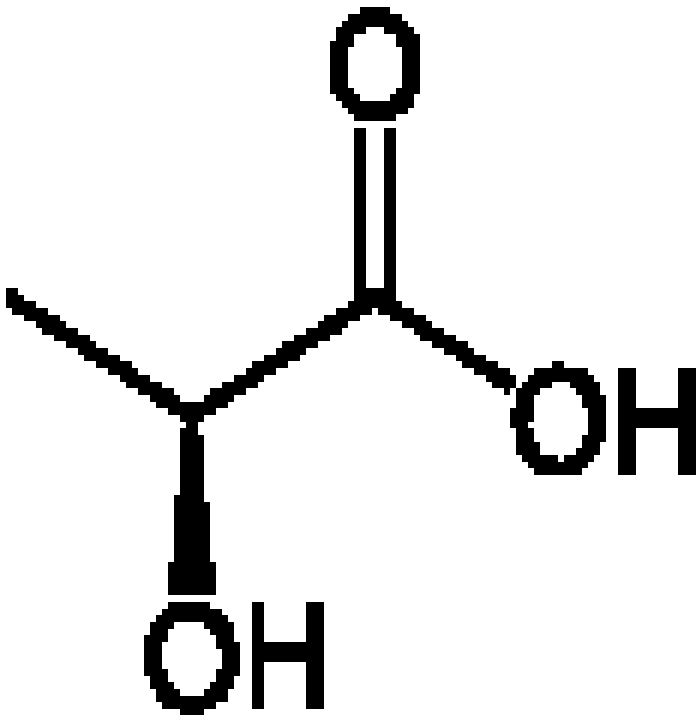
53 °C (16,8 °C  
*racemát*)

Teplota varu

122 °C (20 hPa)

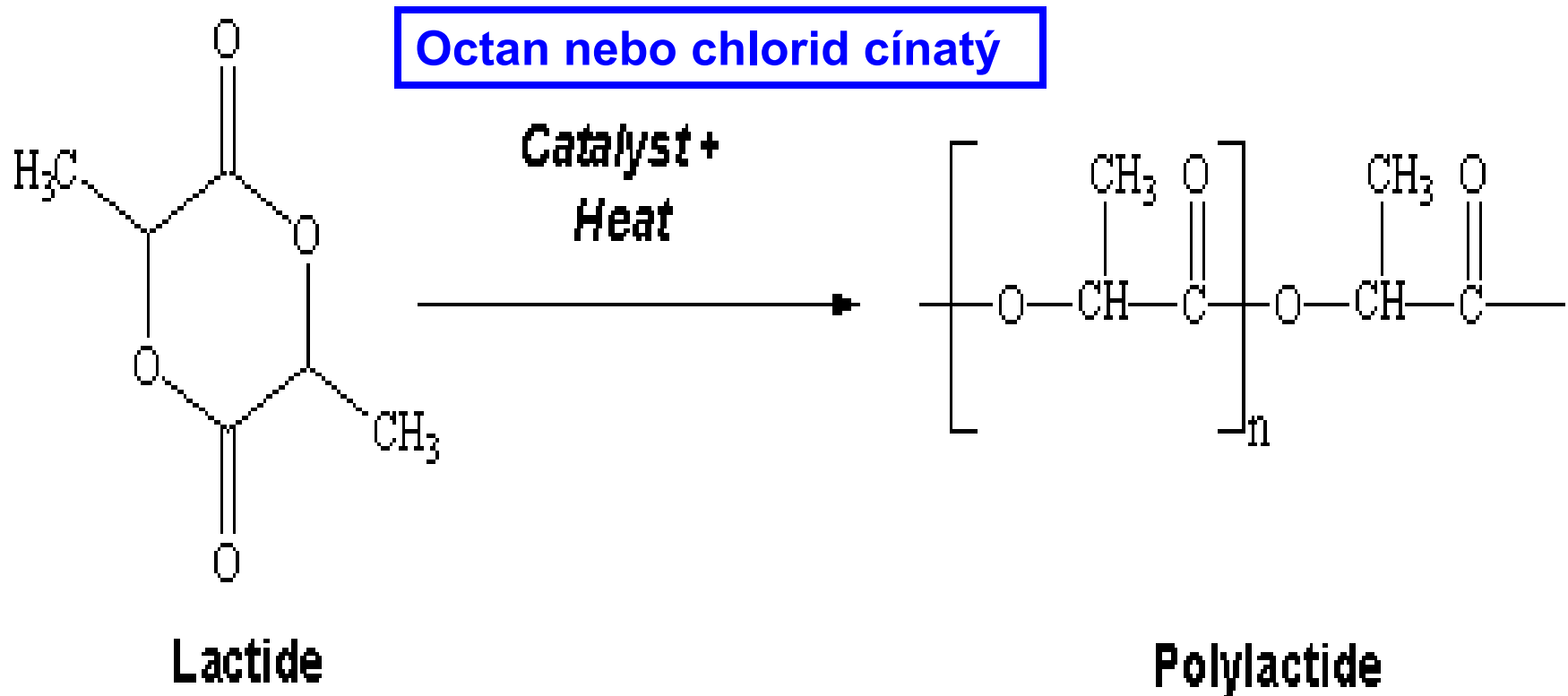
Hustota

1,209 g/cm<sup>3</sup>



# PLA (polylacticacid) – *chemicky* *vyrobená* z biologicky vyrobené suroviny

- Ring-opening polymerization of lactide to polylactide



# Production

As of December 2005, [NatureWorks](#) was the primary producer of PLA ([bioplastic](#)) in the United States.

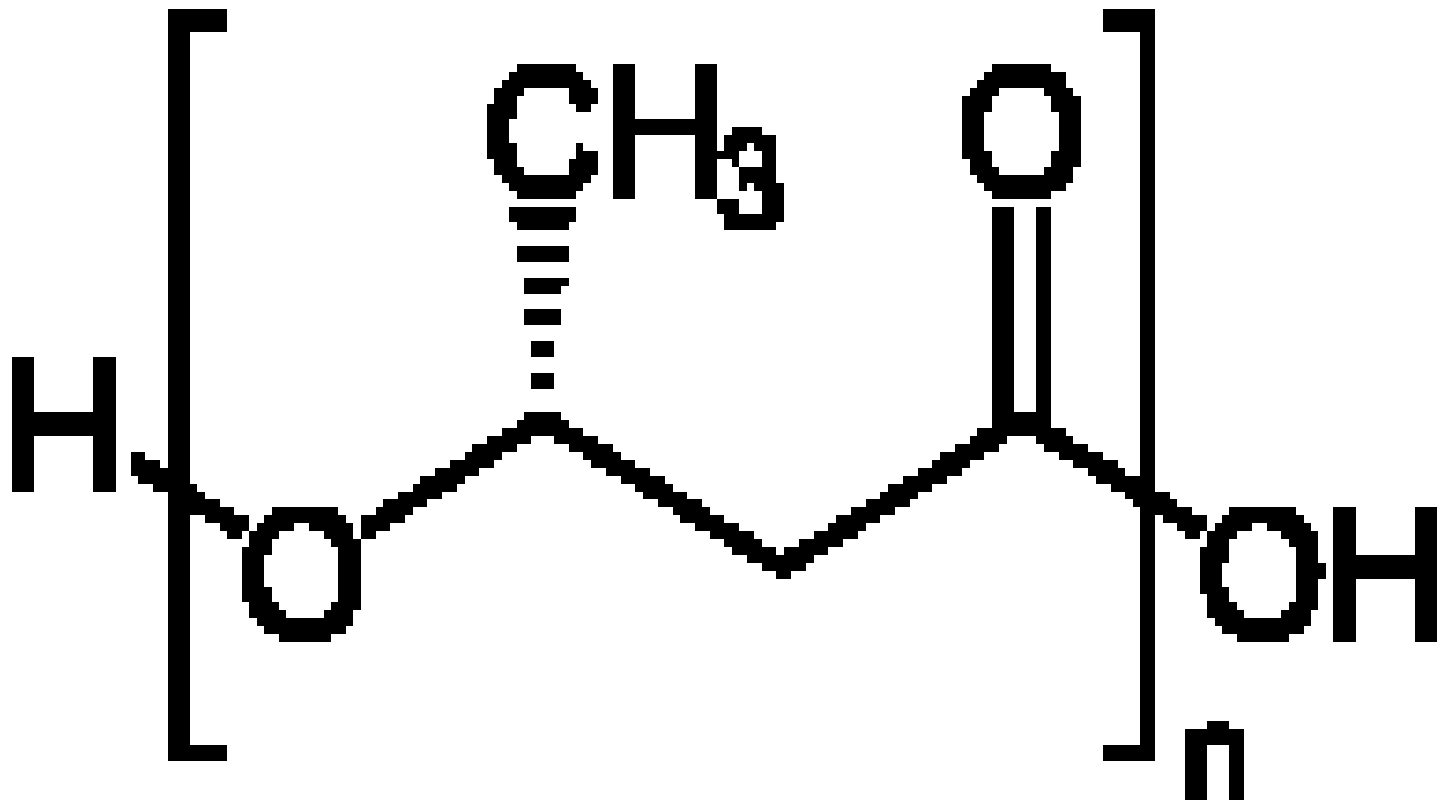
Other companies involved in PLA manufacturing are [Toyota](#) (Japan), [PURAC Biomaterials](#) (The Netherlands), [Hycail](#) (The Netherlands), Galactic (Belgium), [DURECT](#) (US) and several Chinese manufacturers. The primary producer of PDLLA is [PURAC](#), a wholly owned subsidiary of CSM located in the Netherlands. poly-DL-lactide (**PDLLA**) which is amorphous

Galactic and [Total Petrochemicals](#) operate a joint-venture, [Futerra](#), that is developing a second generation of polylactic acid product. This project includes the building of a PLA pilot plant of 1500 [tonnes](#)/year in Belgium. The Korean research center [KAIST](#) has announced that they have found a way to produce PLA using bio-engineered [Escherichia coli](#). <sup>[4]</sup>

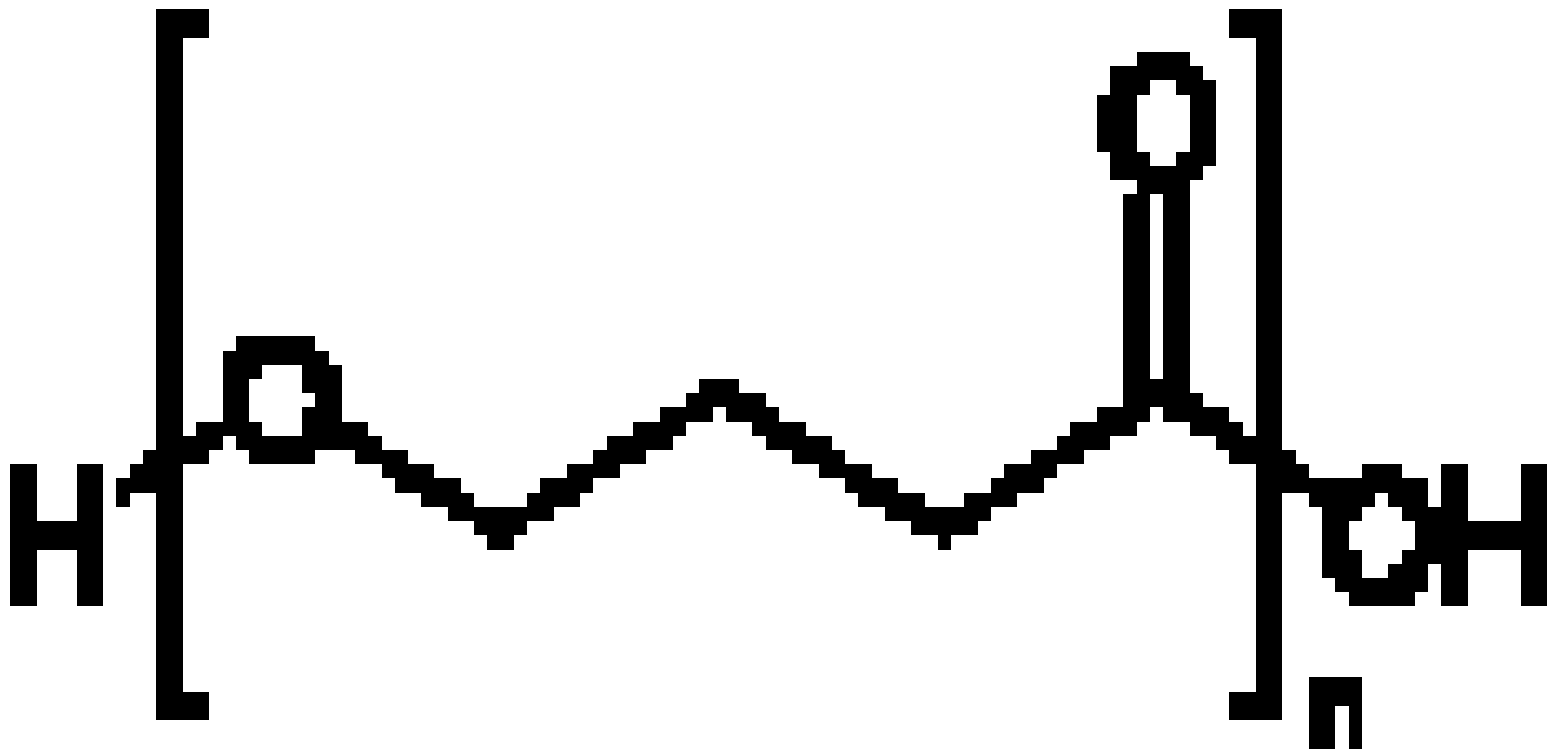
# Recycling code

Currently, SPI [Resin identification code](#) **7** is applicable. In 2007, a State Senate bill in California (SB 898)<sup>[5]</sup> proposed the marking of PLA with a new "0" code. However, this part of the bill was removed before passage.<sup>[6] [7]</sup>

**P3HB (poly – 3 - hydroxybutyrát) –  
*BIOLOGICKY* vyrobený z biologické  
suroviny**



# P4HB (poly – 4 - hydroxybutyrat) – BIOLOGICKY vyrobený z biologické suroviny





# KOMPOSTOVATELNOST

- **KOMPOSTOVATELNOST** – za definovaný čas podlehne biologickému rozkladu v prostředí průmyslového kompostování, tj. musí se stát toto:
  - Proběhne **BIODEGRADACE**, tj. asimilace na CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, organické a anorganické látky srovnatelný s jinými biodegradovatelnými materiály (obvykle **bavlna**)
  - Nastane desintegrace na částice okem nepostřehnutelné nebo nerozlišitelné
  - Nevznikají jedovaté zplodiny rozkladu

**NORMY** (jsou, ČSN, ISO, ASTM, DIN ...)

**ČSN EN 14 046 Obaly – Hodnocení úplné aerobní biodegradace obalových materiálů při řízených podmínkách kompostování – Metoda analytického stanovení uvolněného kyslíčnicku uhličitého**

# KOMPOSTOVATELNOST - ČSN EN 14995

- **Plasty - Hodnocení kompostability - Zkušební plán a specifikace**
- 6407 Zkoušení plastů a výrobků z plastů
- Norma je v klasifikaci ICS zařazena do skupin: 13.030.99  
Ostatní normy týkající se odpadů
- 83.080.01 Plastické hmoty obecně
- Označení ČSN EN 14995 (640781)
- Cena 310 Kč vč. DPH (anglický originál 124 Br. Liber !)
- Datum schválení 2007-07-01 Datum účinnosti 2007-08-01
- Jazyk angličtina (obsahuje pouze anglický originál normy)
- Počet stran 24 stran formátu A4 EAN kód 8590963780443
- Dostupnost skladem (tisk na počkání)

# BIODEGRADOVATELNOST

**KOMPOSTOVATELNOST = jedna z  
možností BIODEGRADOVATELNOSTI**

- **AEROBNÍ**
- **ANAEROBNÍ**
  - **BIODEGRACE V BIOLOGICKY AKTIVNÍ PŮDĚ**
  - **V ŘÍČNÍ VODĚ**
  - **V MOŘSKÉ VODĚ**
  - **V ČISTÍRENSKÉM KALU**
  - **V ??????????????**

**NORMY (ISO, ASTM, DIN ...)**

- **Jen ISO má na toto 12 norem!**

# Standard EN 13432 and EN 14995 – Proof of compostability of plastic products

- **Chemical test:** Disclosure of all constituents, threshold values for heavy metals are to be adhered to.
- **Biodegradability in watery medium (oxygen consumption and production of CO<sub>2</sub>):** Proof must be made that at least 90% of the organic material is converted into CO<sub>2</sub> within 6 months.
- **Disintegration in compost:** After 3 months' composting and subsequent sifting through a 2 mm sieve, no more than 10% residue may remain, as compared to the original mass.
- **Practical test of compostability in a semi-industrial (or industrial) composting facility:** No negative influence on the composting process is permitted.
- **Compost application:** Examination of the effect of resultant compost on plant growth (agronomic test), ecotoxicity test.

# ISO norma na BIODEGRADACI

- The EN standard test methods are based on the scientific definitions of the ISO standards 14851,
- 14852 (aerobic degradability in water),
- 14853 (anaerobic degradability in water)
- 14855 (aerobic composting).
- The association [European Bioplastics](#) calls to approve plastic products according to EN 13432, respectively EN 14995, if the marketer advertises the product to be "compostable" or "biodegradable". Because these terms are not always used correctly, the association has published information on so-called "degradable" or "[oxo-degradable](#)" plastic products. Producers have signed a [voluntary self commitment](#) on product certification which had been acknowledged by the European DG Enterprise.

# BIODEGRADOVATELNOST



Titulky novin vyjmutých ze staré skládky odhalují **MÝTUS** o biodegradaci papíru (podle Modern Plastics, April, 1990, **WASTE SOLUTIONS** p. 61)



# Ještě něco, než zamíříme k jádru problému

## Ceny

- Plasty založené na fosilních zdrojích: 1,3 – 1,5 EUR/kg (před krizí)
- Estery celulózy: 5 – 9 EUR/kg
- PLA: až 4 EUR/kg

## Výroby (t/rok)

- Plasty založené na fosilních zdrojích: 100 000 000
- PLA: 150 000 (rok 2005)
- Bioplasty celkem (rok 2007): 262 000
  - Plasty založené na biomase a biodegradovatelné: 80 %
  - Plasty založené na biomase, ale ne nutně biodegradovatelné: 12 %
  - Plasty založené na fosilních zdrojích, ale biodegradovatelné: 8 %

# Co je a co není biodegradace

- **Oxodegradace**
- **UV degradace**
- **Přídavky biodegradabilních složek do standardních termoplastů (napřed částečná biodegradace)**
- **Skutečně biodegradabilní polymery, např. celulóza, škrob**



# Co je oxodegradace

- Vznik radikálu > kyslík nebo ozón > peroxid > radikálové štěpení na hlavním řetězci + změny barvy jako následek vzniku chromoforů
  - Čím ji chemicky „popohnat“?
    - Zakopolymerované nestabilní skupiny,
    - **Přídavek látek (iontů) katalyzujících oxidaci > ??**
    - **Přídavek látek snadno podléhajících oxidaci > ??**
- VÝSLEDEK**
- **Desintegrace**
  - **Zvýšení hydrofilnosti**

# Principy a problémy oxodegradace

## Čím ji chemicky „popohnat“?

- Zakopolymerované nestabilní skupiny,
- **Přídavek látek (iontů) katalyzujících oxidaci > ??**
- **Přídavek látek snadno podléhajících oxidaci > ??**
- Dvousložkové systémy

## Jaké jsou s tím problémy?

- **Proces běží stále a těžko se dá regulovat (pokud ano, tak jak?)**
- **Výrobek tak může zdegradovat během skladování tak, že ztratí užitnou hodnotu!**

# Příklady a problémy oxodegradace

## Čím ji chemicky „popohnat“?

- Stearát železitý
- Stearát manganatý
- Laurát kobaltnatý
- **NENASYCENÉ OLEJE**

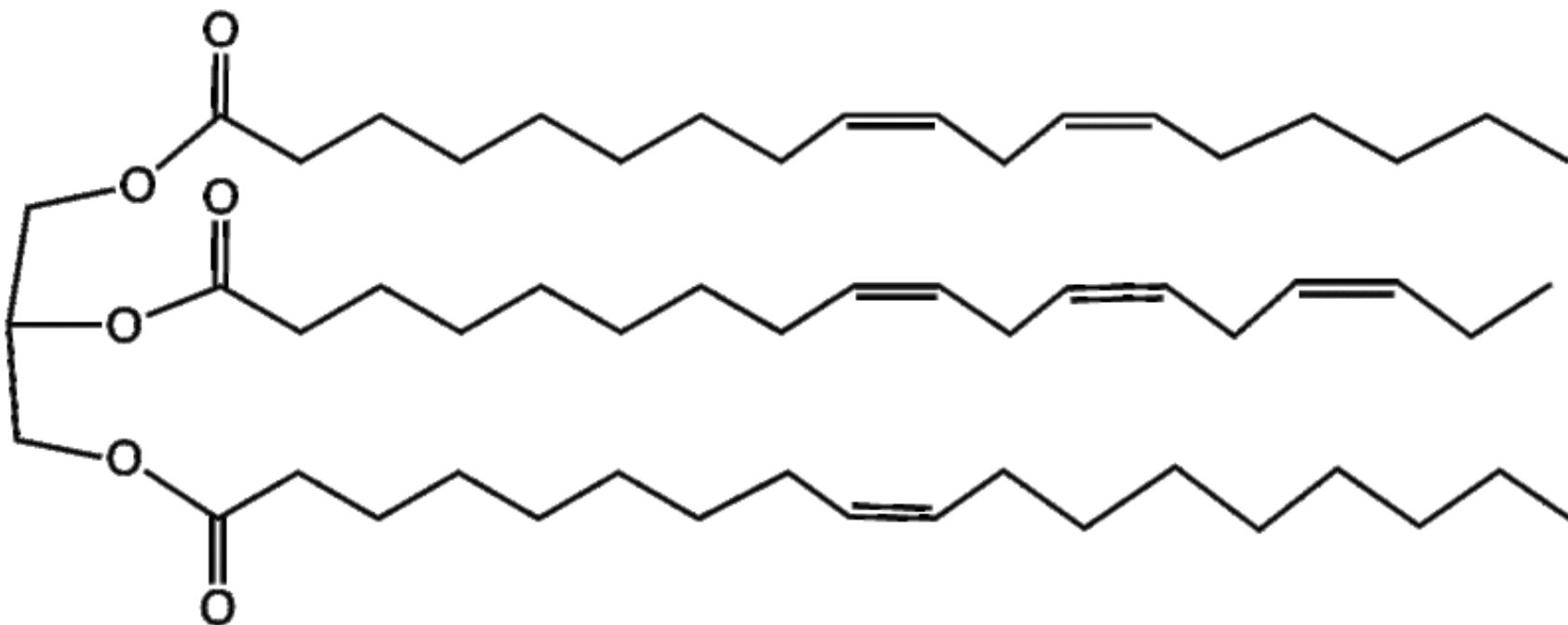
## PŘÍKLADY

- Odnosné tašky
- Brokové střelivo (plastová zátka s chráničem broků)
- Tkaniny na fixaci svahů
- Vhodné pro kompostování

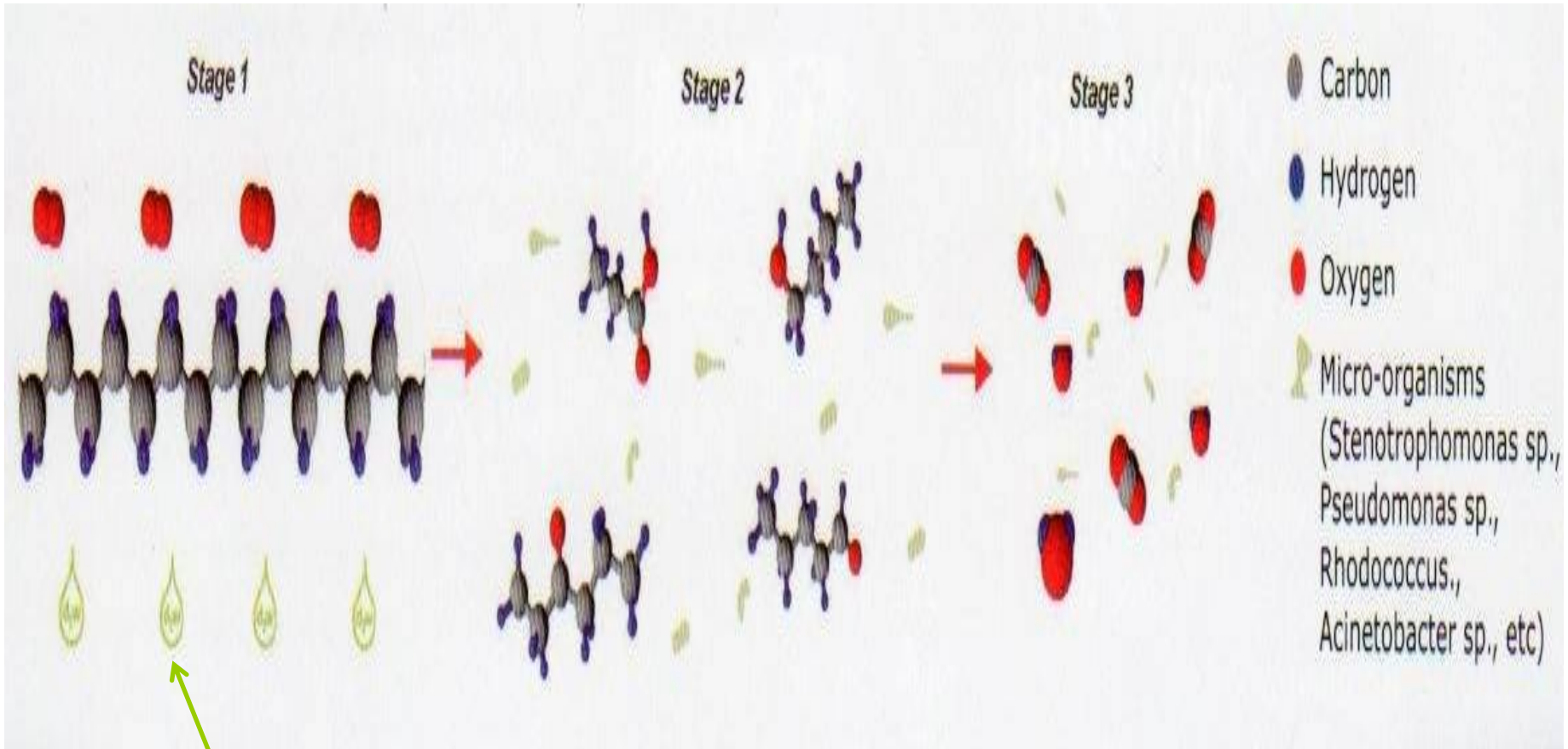
# Příklad snadno oxidovatelné látky

- **LNĚNÝ olej** patří mezi tzv. zasychající oleje, což znamená, že při expozici vzduchu tvrdne. Je směsí různých triglyceridů, které se liší svými mastnými kyselinami. Triglyceridy ve lněném oleji jsou odvozeny převážně od těchto mastných kyselin:
  - nasycené kyseliny: kyselina palmitová (cca 7 %) a kyselina stearová (3,4 - 4,6 %),
  - mononenasyčená kyselina olejová (18,5 - 22,6 %),
  - dvojitě nenasycená kyselina linolová (14,2 - 17 %),
  - trojitě nenasycená (omega-3 mastná kyselina) kyselina  $\alpha$ -linolenová (51,9 - 55,2%).<sup>[2]</sup>
- Vzhledem k vysokému obsahu nenasycených esterů je lněný olej zvláště náchylný na polymerizační reakce, je-li vystaven kyslíku ve vzduchu. Tato polymerizace má za následek tuhnutí materiálu, což se projevuje jako "zasychání".

# Příklad snadno oxidovatelné látky - Iněný olej



# Příklad – Symphony Environment



**Aktivní aditivum oxo degradace**



# Příklad – Symphony Environment

$d_2w$  turns ordinary plastic at the end of its useful life into a material with a completely different molecular structure. At that stage it is no longer a plastic and has become a material which can be safely bio-assimilated in the open environment by a similar process as a leaf.

$d_2w$  is a polymer-based masterbatch made with specially formulated IP. When  $d_2w$  is added to the plastic product, it will control and shorten the degradation and biodegradation process. There is no need to stop using plastics, just add 1% of “ $d_2w$  inside” your normal plastic product at the manufacturing stage and leave the rest to nature.

$d_2w$  has been tested for eco-toxicity in soil. Products made with  $d_2w$  are re-usable and recyclable<sup>1</sup> and have

## Normal plastic

- Used throughout industry and has been tested and proven safe for food, medical, farming and many other applications.
- Can be reused.
- Will eventually degrade to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O but can take many decades.
- Will not meet any degradable or biodegradable standards.
- Can be recycled, though stabilisers will normally be required to replace properties lost during the process.



## **d<sub>2</sub>w Controlled-life Plastic Technology**

- d<sub>2</sub>w improves the excellent properties of normal plastic by controlling and reducing its lifespan and making it more environmentally acceptable.
- No change in performance and optical properties of the normal plastic product.
- Low cost, because products made with d<sub>2</sub>w technology comprise more than 99.5% normal polymer and are made with the same machines.
- Meets ASTM D6954 standard for plastics that degrade in the environment by a combination of oxidation and biodegradation.

# Principy a problémy UV degradace

## Čím ji chemicky „popohnat“?

- Zakopolymerované nestabilní skupiny, hlavně karbonyl > nyní málo používané
- Upravený  $\text{TiO}_2$
- Stearát železitý > VIBA Photodegradable PE ...

## Jaké jsou s tím problémy?

- Proces často běží i jako oxodegradace (proto např. ten speciální  $\text{TiO}_2$ )
- Nehodí se pro kompostování

# Problémy pro recyklaci

- Zanesení hmoty s nepoužitelnými vlastnostmi do recyklátu
- Termooxidační a/nebo UV stabilita recyklátu je zhoršená
- Zhoršená barva recyklátu > černá to vyřeší
- *Vliv na mechanickou čistotu obvykle žádný – snad jediné plus*

**ADITIVACE PRODEGRADANTY =  
POHROMA PRO RECYKLACI**

# Přidávky biodegradabilních složek do standardních termoplastů

- **ŠKROB, CELULÓZOVÁ VLÁKNA, DŘEVITÁ MOUČKA** (směs celulózy a dalších biodegradovatelných látek)

## PRINCIP BIODEGRADACE V TOMTO PŘÍPADĚ

- Biopolymer musí být v kontaktu biologickými působiteli, produkujícími enzymy
- Degradací se zvětší povrch a tím usnadní termooxidační degradace > ztráta mechanických vlastností > snadnější desintegrace
- Vznik polárních látek > hydrofilnost > lepší atak enzymy
- Nízkomolekulární polární látky > asimilace na CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (**IDEÁLNÍ PŘÍPAD**)

# Přidávky biodegradabilních složek do standardních termoplastů

## PŘÍKLADY CO JSEM DĚLAL JÁ

- Odnosné tašky (ŠKROB + TEROOXIDAČNÍ ADITIVA)
- Brokové střelivo (ŠKROB + TEROOXIDAČNÍ ADITIVA)
- Štěpená bikomponentní vlákna se škrobem – nosič aktivního kalu do čistíren (tedy ne hned degradace)
- Kompozity PP či PE a dřevitá moučka – tady je opět nutné systém „popohnat“ termooxidací či UV senzibilizací

# Problémy pro recyklaci

- Termická nestabilita a navlhavost plniv – hlavní problém
- Termooxidační a/nebo UV stabilita recyklátu je zhoršená (pokud jsou použity „popoháněče“ degradace)
- Vliv na mechanickou čistotu obvykle **VELMI KRITICKÝ**

**ADITIVACE BIOPOLYMERY =  
POHROMA PRO RECYKLACI**

# So called "Bio-degradable" Plastics

- Plastic bags and other products, e.g. agricultural mulching films, made with polyethylene (PE) are appearing on the market with the claim of being "**degradable**", or "**bio-, UV- or oxo-degradable**", and sometimes even "**compostable**". The underlying technology is based on special additives, which, if incorporated into standard PE resins, are purported to accelerate the degradation of the film products. This technology and the products are not new, and since their first appearance on the market in the 80s many doubts have been expressed as to whether these products provide what they promise. Such doubts are still valid in the current context.

## **False Claims have been sentenced**

The way of advertising these products has been examined in two lawsuits. In both cases the sentence was that producers/marketers made false claims with respect to degradability or compostability.

# Hlavní mystifikace okolo biodegradace

- Degradace vlivem neživých přírodních činitelů působících v přírodě je vydávána za **BIODEGRADACI!**
- **Není jasně řečeno, kolik hmoty procent za jakých podmínek a za jak dlouho podlehne biodegradaci (asimilaci) na  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$**
- „Trocha nestabilních látek přece resyklaci nevadí“ – **ZÁSADNÍ OMYL!**



# **Jak sladit biodegradaci (degradovatelné plasty obecně) a recyklaci?**

- **Povinně značit degradovatelné plasty, ať už je způsob jakýkoli**
- **Používat degradovatelné plasty jenom tam, kde je prakticky vyloučen jejich sběr k recyklaci**
- **Neprotlačovat degradovatelné plasty tam, kde bude téměř jistě použit jiný způsob likvidace , obvykle spalování**

# Ambiciózní mladý chemik a RECYKLACE polymerního odpadu

- Vývoj nových biodegradovatelných plastů obecně
- Vícesložkové prodegradační systémy s lépe ovladatelným načasováním rozkladu
- Řízení difúze složek ve vícevrstvých systémech
- Vývoj a využití tzv. tracerů pro daný typ plastových výrobků