

Tašky z bioplastů zatěžují přírodu víc než běžné igelitky

Petr Kotek

Nahradili jsme tradiční igelitky taškami z bioplastů a slíbili se něčím prodeji.

Jenže už nevíme, že při výrobě „ekologicky šetrných“ jednorázových zavazadel z rostlinného líkrobu se spotřebuje až čtyřikrát více energie.

Aby tento materiál mohl stejný nákup jako obvyklá jednorázová taška, musí být totiž až čty-

řikrát silnější. To znamená i čtyřikrát větší exhalace vyprodukované při distribuci: na palubu se těchto produktů vzhledem k jejich tloušťce prostě vejde čtyřikrát méně než standardních materiálů.

Stoprocentní recyklace je utopie

Ideální by samozřejmě bylo, kdyby spotřebitelé následně ušli odpad. Pak by výrobci obalů

nemuseli přemýšlet, jak a za jak dlouho si se kterým materiálem příroda poradí. Vše by vyřešily recyklační firmy. Igelitky a mnohemové sáčky volně poletující ulicemi měst, poří i loukami však dokazují, jak je taková představa utopická.

Řekneme to podle Filipa Linka, ředitele společnosti Oskar Plast, využívá myšlenky takzvaných oxo-degradabilních plastů.

(Pokračování na str. 4)

Tašky z bioplastů zatěžují přírodu víc než...

(Pokračování ze str. 1)

„Rozkládání nesrovnatelného pojmu je jednoduché: přidáním aditiv do PE výrobků jsou schopni mnohonásobně zkrátit poločas přirodního rozpadu obalů,“ vysvětluje Linek.

Standardní PE obaly se v přírodě prakticky nerozpadnou, je-

štějí makromolekuly jsou přitom schopné na to, aby je mohly mikroorganismy rozložit na menší částice. „V případě oxo-degradabilních plastů jsme schopni za přírodních podmínek, tedy při dostateku tepla a slunečního svitu, zajistit rozložení obalů i do dvou let,“ dodává Linek.

První společností, která začala prodegnadabilní aditiva dodávat na trh, byla v roce 1991 kanadská EPI Environmental Products. Autorem prvních patentů na oxo-biodegradabilní plasty a prodegnadabilní aditiva je profesor Gerald Scott, současný předseda Vědecké poradní rady Asocia-

Oxo-biodegradable Plastics Association. První patent na aditiva, která urychlují rozpad polymeru, podal již v roce 1970.

Na trhu v současné době působí 11 výrobců aditiv pro oxo-biodegradabilní plasty, sedm z nich v Severní Americe a čtyři v Evropě.

Recyklace versus řízená degradace

RECYKLACE TERMOPLASTŮ, TERMOSETŮ
A PRYŽÍ

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@polymer.cz

Časový plán

1	16. 9.	Úvod do předmětu, legislativa a názvosloví, anglická terminologie, literatura.
2	23. 9.	Sběr, identifikace třídění odpadu. Operace na mokré a na suché cestě.
3	30. 9.	Zpracovatelské technologie v tavenině. Aditiva pro recykláty.
4	7.10.	Recyklace termoplastů.
5	14.10.	Recyklace termosetů. Recyklace PET.
6	21.10.	Recyklace vulkanizátů.
---	28.10.	STÁTNÍ SVÁTEK
7	4.11.	Chemická recyklace.
8	11.11.	Metody termického rozkladu. Energetické využití.
9	18.11.	Problémy a perspektivy recyklace a likvidace polymerního odpadu.
10	25.11.	Recyklace versus biodegradace. Praktické příklady z literatury a praxe.
11	2.12.	Praktická ukázka filtračního testu PETP a PE (PIB)
12	9. 12.	EXKURZE I (PETKA CZ) – RECYKLACE PET
13	16. 12.	EXKURZE II (SPALOVNA BRNO) – ENERGETICKÉ VYUŽITÍ ODPADŮ
14	Leden	EXKURZE III (SVITAP) – MATERIÁLOVÁ RECYKLACE V TAVENINĚ & ZPRACOVÁNÍ RECYKLOVANÉHO PET

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

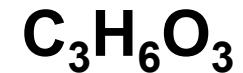
KOLIK MUSÍ BÝT PODÍL BIOPLASTŮ VE HMOTĚ, ABY BYLY
POVAŽOVÁNY ZA BIOPLASTY???

12? 33? 100?

kyselina 2- hydroxypropanová

Triviální název kyselina mléčná

Sumární vzorec



Vzhled

bílý prášek

Vlastnosti

Molární hmotnost

90,08 g/mol

Teplota tání

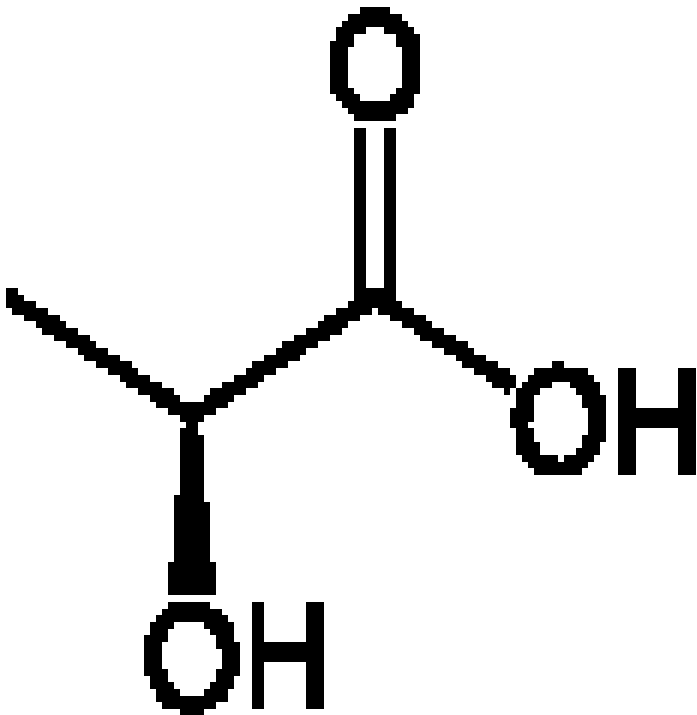
53 °C (16,8 °C
racemát)

Teplota varu

122 °C (20 hPa)

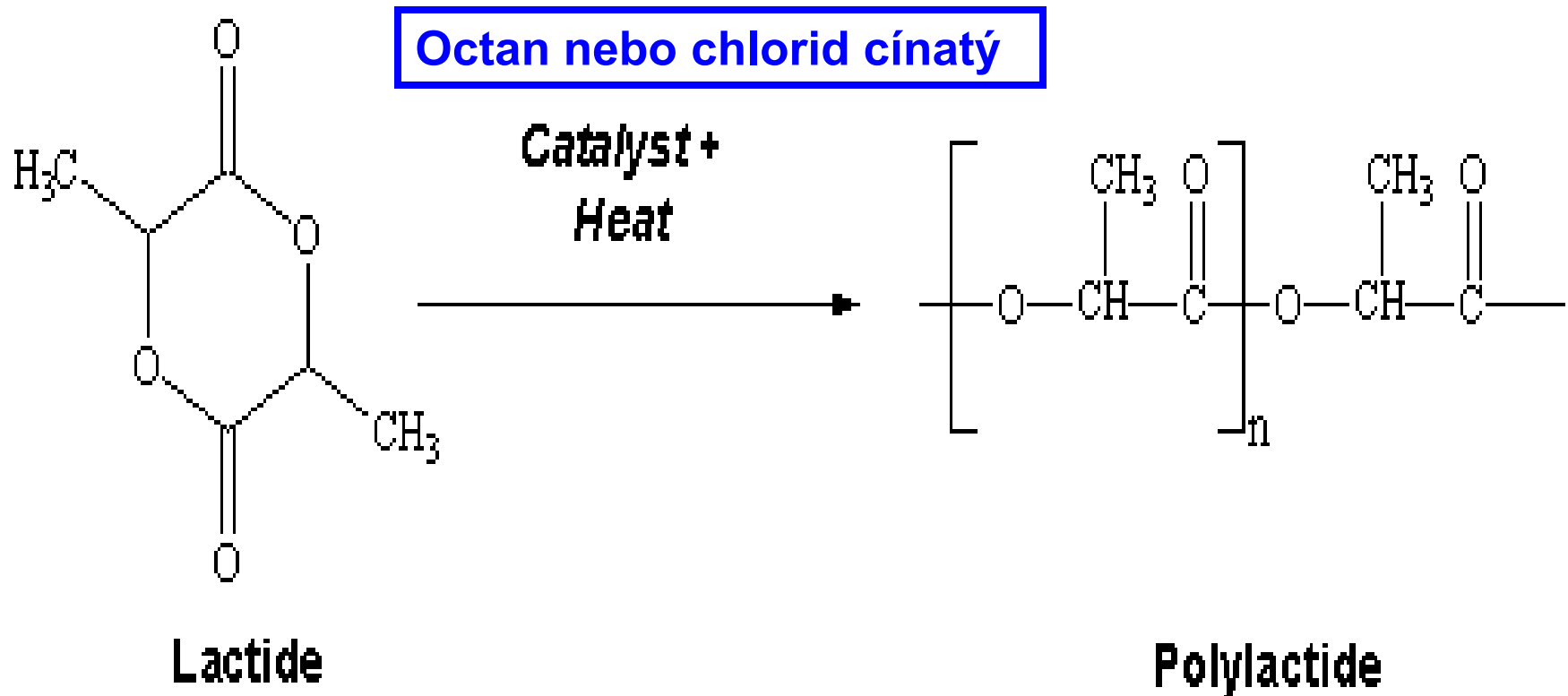
Hustota

1,209 g/cm³



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.

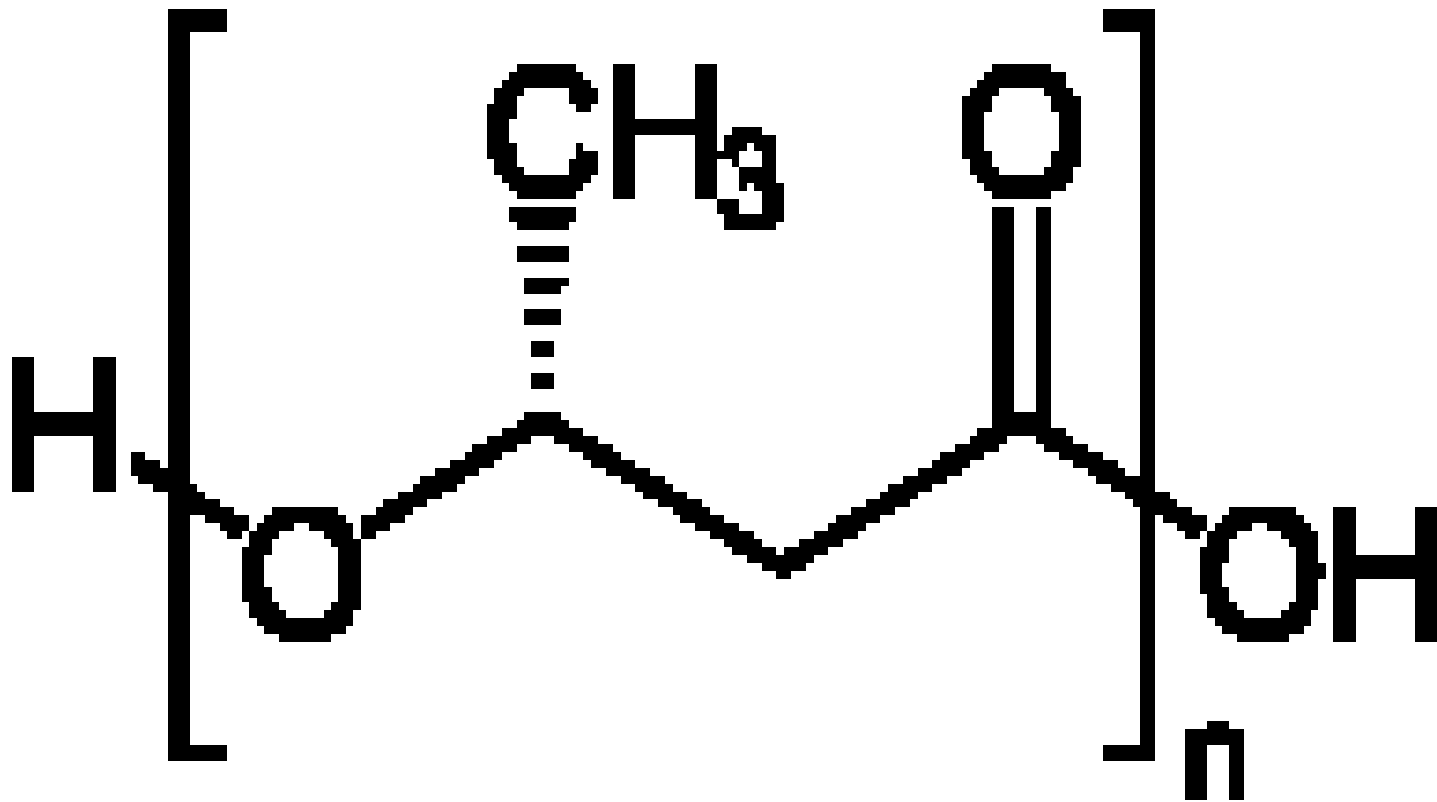
Other companies involved in PLA manufacturing are [Toyota](#) (Japan), [PURAC Biomaterials](#) (The Netherlands), [Hycail](#) (The Netherlands), Galactic (Belgium), [DURECT](#) (US) and several Chinese manufacturers. The primary producer of PDLLA is [PURAC](#), a wholly owned subsidiary of CSM located 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](#). ^[4]

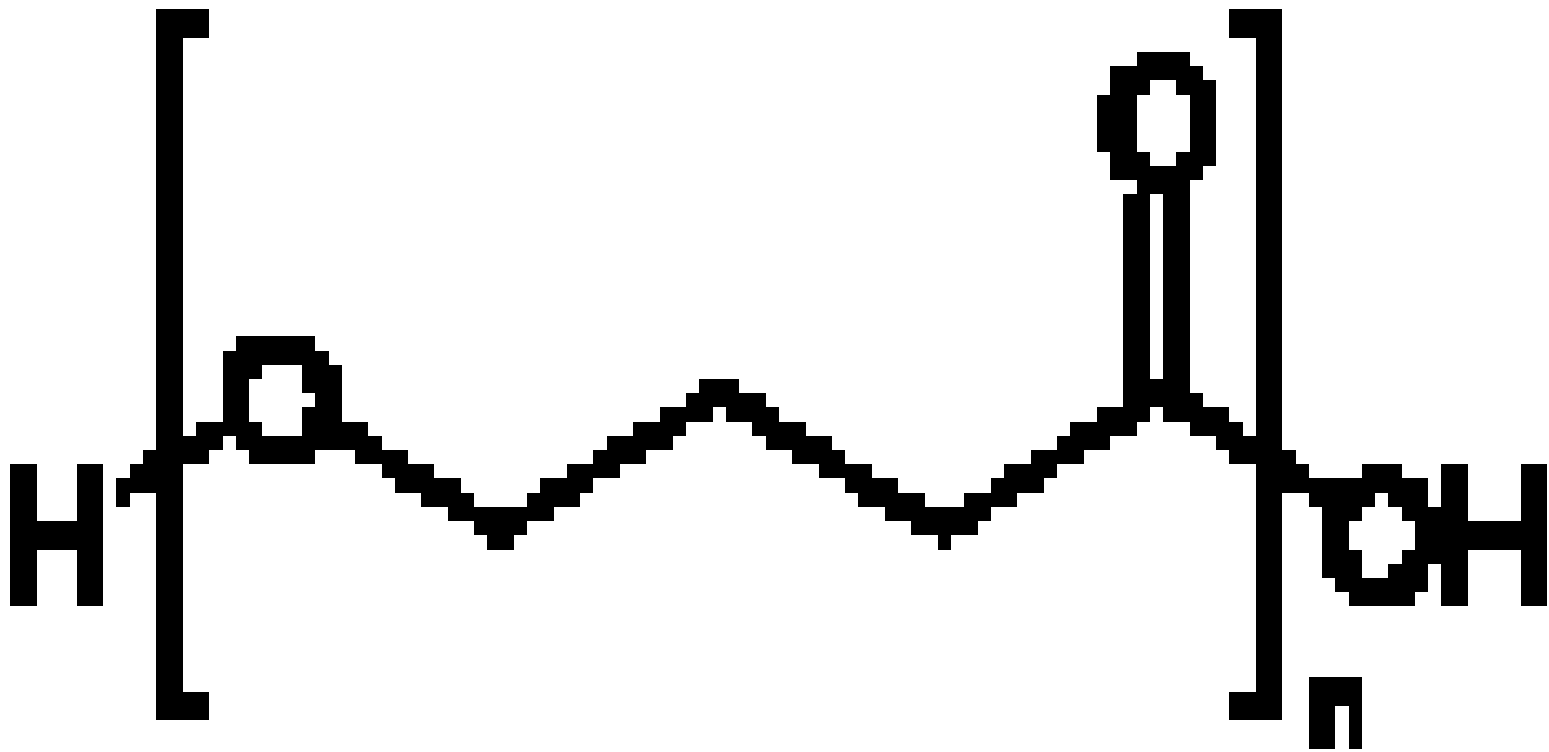
Recycling code

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

P3HB (poly – 2 methyl - 3 - hydroxybutyrat) – *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 CO₂, H₂O, 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

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 CO₂):** Proof must be made that at least 90% of the organic material is converted into CO₂ 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**

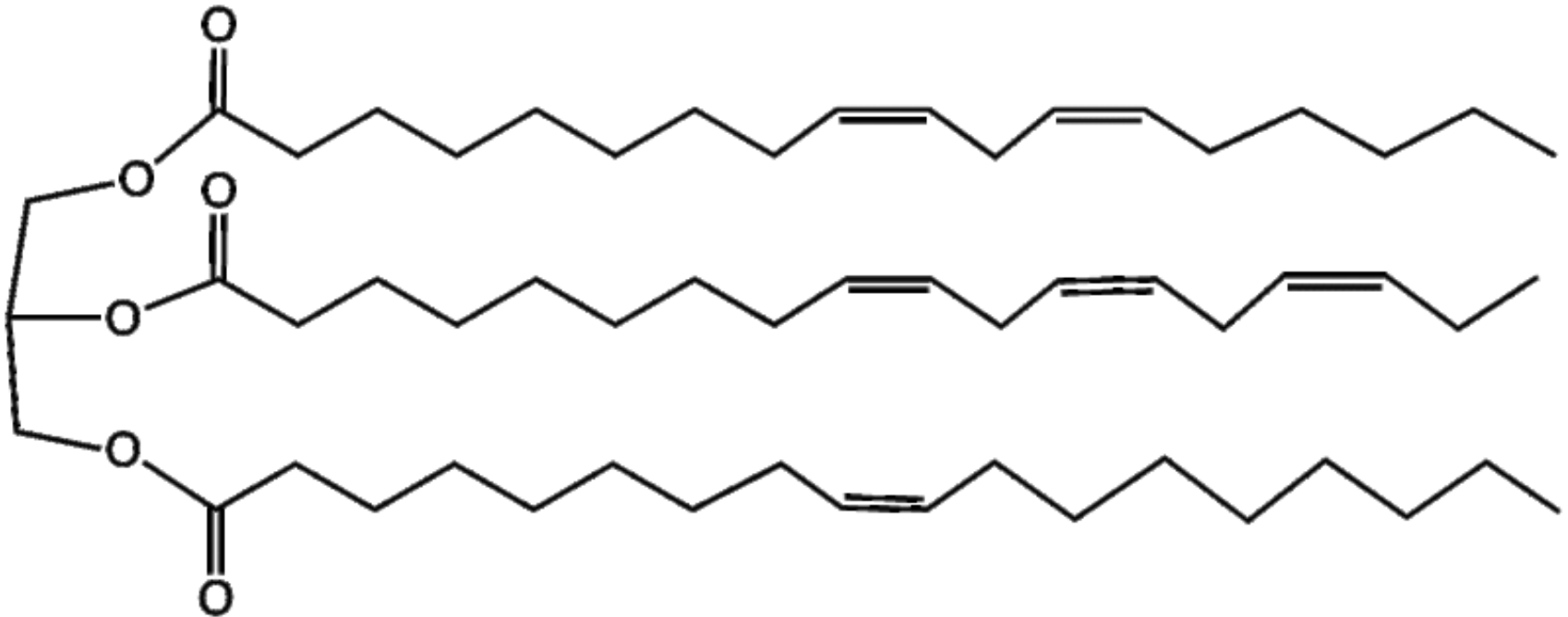
PŘÍKLADY

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

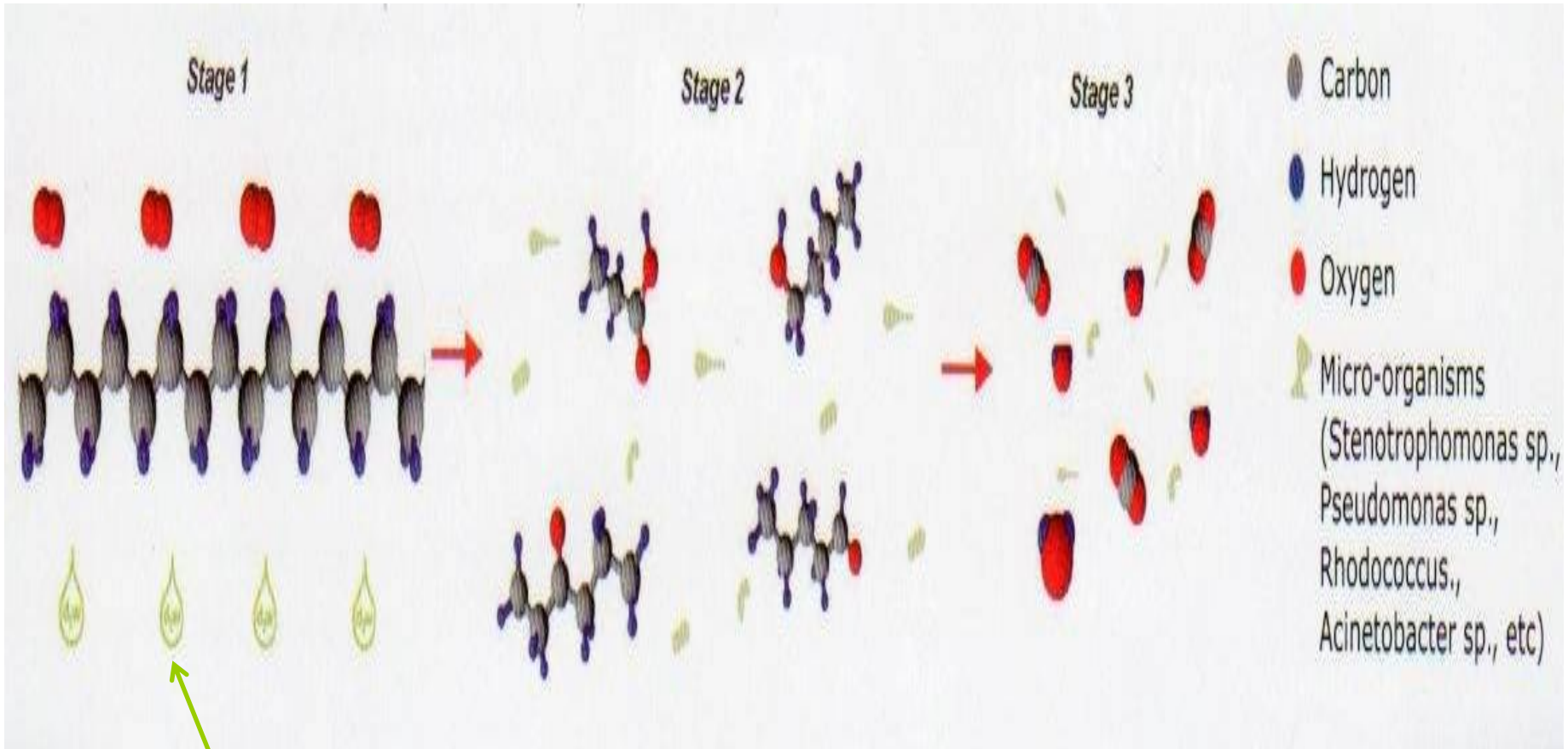
Příklad snadno oxidovatelné látky

- **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 α -linolenová (51,9 - 55,2%).^[2]
- 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 recyclable¹ 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 CO₂ and H₂O 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.

d₂w Controlled-life Plastic Technology

- d₂w 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 d₂w 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 TiO_2
- Stearát železitý > VIBA Photodegradable PE ...

Jaké jsou s tím problémy?

- Proces často běží i jako oxodegradace (proto např. ten speciální 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 CO₂, H₂O (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

ECO GAME

Plastové komponenty jsou vyrobeny z materiálu (ECOWAD), který se v přírodě vlivem klimatických vlivů postupně rozpadá; stejně jako ostatní součásti – papírová nábojnice a ocelové broky.



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 CO_2 , H_2O**
- „Trocha nestabilních látek přece recyklaci 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