Karakterizacija pjenastog polistirena nakon oporabe

Borić, Mirna

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:222267

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

KARAKTERIZACIJA PJENASTOG POLISTIRENA NAKON OPORABE

ZAVRŠNI RAD

MIRNA BORIĆ

Matični broj: 932

Split, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

KARAKTERIZACIJA PJENASTOG POLISTIRENA NAKON OPORABE

ZAVRŠNI RAD

MIRNA BORIĆ

Matični broj: 932

Split, srpanj 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

CHARACTERIZATION OF THE EXPANDED POLYSTYRENE FOAMS AFTER RECOVERY

BACHELOR THESIS

MIRNA BORIĆ

Parent number: 932

Split, July 2018

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRSNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala

Tema rada prihvaćena je 29.11.2017. na III. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta.

Mentor: Doc. dr. sc. Miće Jakić

Pomoć pri izradi: Anita Jenjić, Katica Jurić

KARAKTERIZACIJA PJENASTOG POLISTIRENA NAKON OPORABE

Mirna Borić, 932

Sažetak:

U ovom radu izvršena je izolacija limonena iz kore naranči te njegova primjena kao ekološki prihvatljivog otapala u postupku oporabe pjenastog polistirena (PS-E). Zaostali limonen prilikom oporabe uklonjen je postupkom precipitacije neotapalom (metanol). Cilj je bio istražiti utjecaj precipitacije na strukturu i toplinska svojstva pjenastog polistirena primjenom infracrvene spektroskopije i diferencijalne pretražne kalorimetrije. Infracrvena spektroskopija primjenjena je u svrhu utvrđivanja utjecaja precipitacije na strukturu PS-E-a. Usporedbom dobivenih spektrograma, utvrđeno je da nema značajne razlike između valnih brojeva vibracijskih vrpci PS-E-a prije i poslije precitipacije. Time je dokazano da precipitacija nije značajno utjecala na strukturu PS-E-a. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije određene su karakteristične temperature staklastog prijelaza istraživanih uzoraka. Uočeno je da je postupak precipitacije značajno utjecao na staklište PS-E-a, što dokazuje da precipitacija u ovom slučaju nije dobra metoda za uklanjanje limonena iz oporabljenog pjenastog polistirena.

Ključne riječi:

Diferencijalna pretražna kalorimetrija, limonen, infracrvena spektroskopija, oporaba, pjenasti polistiren.

Rad sadrži: 57 stranica, 43 slike, 7 tablica, 53 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Danijela Skroza - član
3. Doc. dr. sc. Miće Jakić – član - mentor

Datum obrane: 13. srpnja 2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of chemistry and tehnology Split

Undergraduate study of Chemical technology: Environmental Protection

Scientific area: Chemical engineering

Scientific field: Chemical engineering in the development of materials

Thesis subject: was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. III, November 29th, 2017

Mentor: PhD. Miće Jakić, assistant professor

Technical assistance: Anita Jenjić, Katica Jurić

CHARACTERIZATION OF THE EXPANDED POLYSTYRENE FOAMS AFTER RECOVERY

Mirna Borić, 932

Abstract:

In this paper, the isolation of limonene from orange peel and its application as an environmentally acceptable expanded polystyrene foam solvent during the recovery process was carried out. The residual limonene during the recovery process was removed by the precipitation process with the non-solvent (methanol). The effect of precipitation on the structure and thermal properties of expanded polystyrene foam was studied using infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. Infrared spectroscopy was used to determine the influence of precipitation on the structure of the foamed polystyrene investigated. By comparing the obtained spectrographs, there was no significant difference between the wave numbers of the vibration strips of the invastigated samples. It was found that precipitation did not significantly affect the structure of the foamed polystyrene investigated. Using the differential scanning calorimetry, the characteristic glass transition temperature of the investigated samples was determined. It was found that the precipitation process had a significant effect on the temperature of glass transition (Tg) of the expanded polystyrene foam, which proves that precipitation in this case is not a good method for removing limonene from recovered expanded polystyrene foam.

Keywords:

Differential scanning calorimetry, limonene, infrared spectroscopy, recovery, expanded polystyrene foams (EPS).

Thesiss contains: 57 pages, 43 pictures, 7 tables, 53 literary references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. PhD, Mario Nikola Mužek, assistant profesor - chair person
2. PhD, Danijela Skroza, assistant profesor - member
3. PhD, Miće Jakić, assistant profesor - supervisor

Defence date: July 13. 2018

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Miće Jakića, u vremenskom razdoblju od ožujka do travnja 2018. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Mići Jakiću na dodjeljenoj temi, njegovim korisnim savjetima i velikoj pomoći koju mi je pružio tijekom izrade ovog završnog rada.

Zahvaljujem se djelatnicima Zavoda za organsku tehnologiju, osobito Aniti Jenjić i Katici Jurić koje su mi prilikom izrade eksperimentalnog dijela bile od velike pomoći.

Zahvale upućujem i mojoj cijeloj obitelji, prijateljima, a najviše mojim roditeljima koji su vjerovali u mene i bili mi potpora tijekom studija.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Prikupiti odbačeni ambalažni pjenasti polistiren.

2. Izdvojiti limonen iz kore naranče i primjenom infracrvene spektroskopije potvrditi strukturu limonena.

3. Tako izdvojeni limonen primijeniti kao otapalo pri oporabi pjenastog polistirena.

4. Zaostali limonen prilikom oporabe pjenastog polistirena ukloniti postupkom precipitacije neotapalom.

5. Utvrditi utjecaj precipitacije na strukturu i toplinska svojstva pjenastog polistirena primjenom infracrvene spektroskopije i diferencijalne pretražne kalorimetrije.

SAŽETAK

U ovom radu izvršena je izolacija limonena iz kore naranči te njegova primjena kao ekološki prihvatljivog otapala u postupku oporabe pjenastog polistirena (PS-E). Zaostali limonen prilikom oporabe uklonjen je postupkom precipitacije neotapalom (metanol). Cilj je bio istražiti utjecaj precipitacije na strukturu i toplinska svojstva pjenastog polistirena primjenom infracrvene spektroskopije i diferencijalne pretražne kalorimetrije. Infracrvena spektroskopija primjenjena je u svrhu utvrđivanja utjecaja precipitacije na strukturu PS-E-a. Usporedbom dobivenih spektrograma, utvrđeno je da nema značajne razlike između valnih brojeva vibracijskih vrpci PS-E-a prije i poslije precitipacije. Time je dokazano da precipitacija nije značajno utjecala na strukturu PS-E-a. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije određene su karakteristične temperature staklastog prijelaza istraživanih uzoraka. Uočeno je da je postupak precipitacije značajno utjecao na staklište PS-E-a, što dokazuje da precipitacija u ovom slučaju nije dobra metoda za uklanjanje limonena iz oporabljenog pjenastog polistirena.

Ključne riječi:

Diferencijalna pretražna kalorimetrija, limonen, infracrvena spektroskopija, oporaba, pjenasti polistiren.

SUMMARY

In this paper, the isolation of limonene from orange peel and its application as an environmentally acceptable expanded polystyrene foam solvent during the recovery process was carried out. The residual limonene during the recovery process was removed by the precipitation process with the non-solvent (methanol). The effect of precipitation on the structure and thermal properties of expanded polystyrene foam was studied using infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. Infrared spectroscopy was used to determine the influence of precipitation on the structure of the foamed polystyrene investigated. By comparing the obtained spectrographs, there was no significant difference between the wave numbers of the vibration strips of the invastigated samples. It was found that precipitation did not significantly affect the structure of the foamed polystyrene investigated. Using the differential scanning calorimetry, the characteristic glass transition temperature of the investigated samples was determined. It was found that the precipitation process had a significant effect on the temperature of glass transition (T_g) of the expanded polystyrene foam, which proves that precipitation in this case is not a good method for removing limonene from recovered expanded polystyrene foam.

Keywords:

Differential scanning calorimetry, limonene, infrared spectroscopy, recovery, expanded polystyrene foams (EPS).

SADRŽAJ

UVOD ... 1
1. OPĆI DIO ... 2
1.1 Polistiren ... 2
1.2 Pjenasti polistiren (PS-E) ... 4
1.2.1 Proizvodnja pjenastog polistirena ... 5
1.2.2 Svojstva pjenastog polistirena ... 9
1.2.3 Upotreba pjenastog polistirena ... 12
1.2.4 Utjecaj pjenastog polistirena na okoliš ... 15
1.3 Oporaba pjenastog polistirena ... 18
1.3.1 Općenito ... 18
1.3.2 Problemi recikliranja pjenastog polistirena ... 20
1.3.3 Prednosti, nedostaci i alternativa recikliranju ... 22
1.3.4 Postupci oporabe pjenastog polistirena ... 23
1.3.5 D-limonen kao otapalo za pjenasti polistiren ... 29
1.4 Karakterizacija pjenastog polistirena ... 32
1.4.1 Infracrvena spektroskopija ... 32
1.4.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija ... 34
2. EKSPERIMENTALNI DIO ... 38
2.1 Postupak izolacije limonena ... 38
2.2 Precipitacija pjenastog polistirena ... 39
2.3 Karakterizacija precipitiranog pjenastog polistirena ... 39
2.3.1 Infracrvena spektroskopija ... 39
2.3.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija ... 40
3. REZULTATI ... 42
3.1 Primjena izdvojenog limonena na uzorak pjenastog polistirena ... 42
3.2. Infracrvena spektroskopija ... 42
3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija ... 48
4. RASPRAVA ... 50
4.1 Infracrvena spektroskopija ... 50
4.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija ... 51

5. ZAKLJUČAK 53
6. LITERATURA 54

UVOD

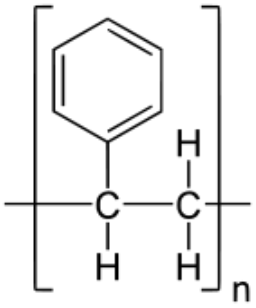
Polistiren je plastomer linearnih makromolekula koji nastaje polimerizacijom stirena. Polistiren se proizvodi u obliku pjenastog materijala, kao ekspandirani polistiren (PS-E) ili ekstrudirani polistiren.[1] PS-E je polimerni materijal sastavljen od pojedinačnih ćelija polistirena male gustoće što ga čini izuzetno laganim te zbog toga ima posebna svojstva (npr. može poduprijeti više puta vlastitu težinu u vodi). Budući da molekule PS-E-a nisu međusobno povezane i sadržaj zraka može biti i do 95%, toplina ne može lako putovati što ga čini dobrim izolatorom. Stoga se koristi za izradu izolacije kućanstva i uređaja, lagane zaštitne ambalaže, ambalaže za hranu i dr.[2] PS-E kao proizvod je prvi patentirao njemački koncern BASF ("Badische Anilin & Soda-Fabrik") još davne 1951. godine kada ga je počeo proizvoditi pod zaštićenim imenom Styropor®, koji je postao sinonim za PS-E. Godišnje se u Europi proizvede oko 35 milijuna m^3 stiropora što je jako dobar pokazatelj široke upotrebe stiropora. Široka upotreba stiropora ujedno predstavlja i veliki problem zagađenja okoliša[3]. Zbog pravilne provedbe strategije gospodarenja otpadom, razvijeni su brojni postupci oporabe stiropora, među kojima se, kao jedan od najučinkovitijih postupaka recikliranja, ističe postupak otapanja u biorazgradljivom organskom otapalu d-limonenu.

Cilj ovog rada bio je izdvojiti limonen iz kore naranče te tako izdvojeni limonen primijeniti kao ekološki prihvatljivo otapalo u postupku oporabe pjenastog polistirena. Nadalje, zaostali limonen prilikom oporabe ukloniti postupkom precipitacije neotapalom te zatim odrediti utjecaj precipitacije na strukturu i toplinska svojstva PS-E-a primjenom infracrvene spektroskopije i diferencijalne pretražne kalorimetrije.

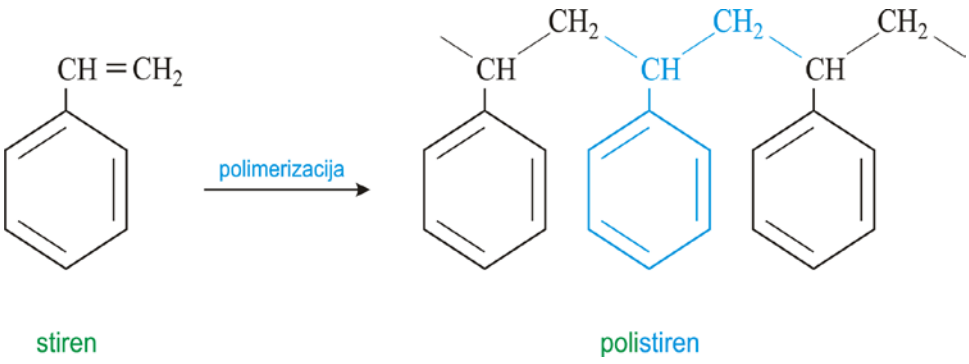
1. OPĆI DIO

1.1 Polistiren

Polistiren (PS) je plastomer linearnih makromolekula koje sačinjavaju $–CH_2–CH(C_6H_5)–$ ponavljane jedinice (slika 1). Dobiva se najčešće procesima polimerizacije stirena u masi, a rjeđe u otopini ili emulziji (slika 2). PS je ataktan, amorfan polimer, čvrste i tvrde konzistencije, staklu sličan proziran materijal visokog indeksa loma i velike propusnosti za vidljivi dio svjetla. Odlikuje ga raznolikost primjene, lagana preradljivost, relativno niska cijena pa se polistiren, zajedno s drugim polimerima na osnovi stirena (od kojih su najvažniji polistiren visoke udarne žilavosti (PS-HI), akrilonitril/butadien/stirenski terpolimer (ABS), stiren/akrilonitrilni kopolimer (SAN)) proizvodi u ogromnim količinama i spada u tzv. širokoprimjenjive plastomere.[4]



Slika 1. Strukturna formula polistirena[5]



Slika 2. Proces polimerizacije stirena[6]

Tri glavne vrste polistirena uključuju polistirensku pjenu, regularnu polistirensku plastiku i polistirenski film.

U polistirenske pjene spadaju ekspandirani polistiren (PS-E) i ekstrudirani polistiren (XPS). Ekstrudirani polistiren je pjena visoke gustoće koja se uglavnom koristi u aplikacijama kao što su arhitektonski građevinski modeli.

Neke vrste polistirenske plastike su kopolimeri. Često je homopolimer polistiren prilično lomljiv i može biti otporniji na udarce ako se kombinira s drugim materijalima (poznatim u ovom obliku kao kopolimer HIPS (*High Impact polystyrene*) odnosno polistiren visoke otpornosti).

Polistirenski film se također može oblikovati u vakuumu i koristiti za pakiranje. Filmovi se mogu istegnuti u orjentirani polistiren (OPS) koji je jeftiniji za proizvodnju od alternativa poput polipropilena.[7]



Slika 3. Ambalaža od EPS-a[8]



Slika 4. Igračke od HIPS-a[8]



Slika 5. Ambalaža od OPS-a[9]

1.2 Pjenasti polistiren (PS-E)

Pjenasti (celularni ili ekspandirani) polistiren (PS-E) je prvi put proizveden 1951. u tvornici BASF pod trgovačkim imenom Styropor® zbog čega se proizvodi od ekspandiranog polistirena obično nazivaju stiropor.[4] PS-E se dobiva impregniranjem polistirena pogodnim pjenilima, kemijski neutralnim plinom (npr. pentanom) ili lako hlapljivim kapljevinama koje zagrijavanjem ekspandiraju polistiren do željene gustoće i oblika. Pri tom nastaje vrlo čvrsta ćelijasta struktura, odličnih mehaničkih (pritisnih i savojnih) svojstava, dobre zvučne i toplinske izolacije, vrlo male apsorpcije vode i male propusnosti vodene pare te vrlo niske gustoće (15 - 40 kgm^{-3}).



Slika 6. Kuglice pjenastog polistirena[10]



Slika 7. Struktura pjenastog polistirena[11]

Najveći dio PS-E otpada čini ambalažni materijal za hranu, elektroničku opremu, kemikalije, farmaceutske proizvode, gdje je vijek trajanja proizvoda od PS-E-a najkraći. PS-E se može oporabiti mehanički, kemijski te energijski. Neovisno o postupku oporabe, cijena transporta PS-E-a do postrojenja za oporabu je visoka zbog njegove vrlo male gustoće. Jedan od novijih postupaka oporabe PS-E-a uključuje otapanje PS-E-a u d-limonenu, biorazgradljivom organskom otapalu koje se dobije ekstrakcijom iz kore citrusnog voća, npr. limuna ili naranče.[4]

1.2.1 Proizvodnja pjenastog polistirena

Polistiren je amorfni plastomer koji može biti stalno zagrijavan i oblikovan više puta. Oblik molekula kod polimera zagrijanih iznad tališta je u pravilu linearan ili lagano razgranat, što im omogućava da teku pod tlakom. Amorfni polimeri stupnjevito omekšavaju prilikom zagrijavanja, imaju lošu ili slabu kemijsku postojanost, visoki koeficijent trenja i slabu ili nisku otpornost na trošenje.[12]

Polistiren se proizvodi kemijskom reakcijom u visokim komorama pod djelovanjem tlaka i temperature (polimerizacija). Za vrijeme polimerizacije dodavaju se pjenila (najčešće pentan) i usporavala da bi se dobila modificirana zrna smole potrebna za proizvodnju PS-E. Proces polimerizacije počinje dodavanjem katalizatora koji lomi dvostruku vezu između molekula i stvara dvije veze koje se vežu za druge monomere ili polimerne molekule. Polimerizacija se nastavlja sve dok se katalizator u potpunosti ne potroši. Duljina molekula ovisi o broju molekula monomera koje se mogu spojiti na novonastalu vezu (sada lanac) prije nestanka katalizatora. Za razliku od ostalih postupaka preradbe plastomera, proizvodnja PS-E-a zahtijeva predobradu polistirena prije postupka kalupljenja.[12]

PS-E se proizvodi od sirovine koja izgleda poput zrna šećera i koja se zagrijava parom na oko 100 °C. Svako zrnce ekspandira na oko 30 - 50 puta svog početnog volumena, a gustoća im se smanji sa 600 kgm^{-3} na 10 – 30 kgm^{-3}.[11]



Slika 8. Predekspandirane granule polistirena[11]

Proizvodnja se odvija u 7 faza:[3]

1. Skladištenje osnovne sirovine

Osnovna sirovina polistiren se dobavlja u kartonskim kontejnerima. Polistiren je unutar kontejnera zapakiran u PE foliju da ne bi došlo do ispuštanja pentana u okolinu.



Slika 9. Skladištenje osnovne sirovine[13]

2. Proizvodnja tzv. „kokica“ od ekspandiranog polistirena

U predekspanderu granule sirovine pomoću pare ekspandiraju povećavajući svoj volumen 20 - 40 puta. Iz predekspandera izlaze granule stiropora („kokice“) koje su određene prostorne težine i veličine.



Slika 10. Predekspander[14]

3. Skladištenje „kokica“ u silosima

Granule stiropora zračnim cjevovodima odlaze u silose gdje se skladište daljnjih 6 - 24 sata radi stabilizacije.



Slika 11. Silosi za stabilizaciju granula stiropora[14]

4. Proizvodnja stiropor blokova

Granule se dalje transportiraju u stroj za izradu blokova – blok forma. U stroj se ponovno uvodi vodena para. Stvara se kompaktan materijal gustoće 12 - 30 kgm^{-3}.



Slika 12. Proizvodnja stiropor blokova[13]

5. Skladištenje stiropor blokova (poluproizvoda)

Nakon proizvodnje u blok formi blokovi stiropora se transportiraju u skladišta gdje moraju zbog stabilizacije odležati 7 - 45 dana ovisno o vrsti proizvoda.



Slika 13. Skladištenje poluproizvoda[13]

6. Rezanje stiropor blokova u ploče

Nakon što su blokovi odležali, transportiraju se u halu gdje se nalaze strojevi za rezanje stiropora. Stiropor se reže u ploče debljine 1 - 50 cm. Gotove ploče se pakiraju u pakete omotane PE folijom s logom proizvođača.



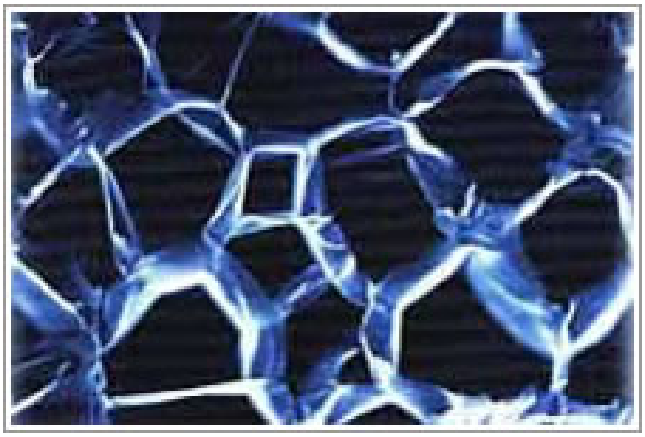
Slika 14. Stroj za rezanje stiropor blokova u ploče[14]

7. Skladištenje gotovih proizvoda

Gotovi proizvodi se odvoze u skladište gdje su sortirani po debljini i vrsti stiropora. Vrste stiropora koje se proizvode su označene po prostornoj težini stiropora u kgm^{-3}. Npr., 15-S gdje S označava samogasivost (otpornost na plamen).[3]

1.2.2 Svojstva pjenastog polistirena

Stiropor ima dobra toplinska svojstva zbog svoje strukture koja se sastoji od mnogo sićušnih ćelija ispunjenih tromim zrakom. Dokazano je da je zrak najbolji prirodni izolator. Stiropor kao toplinski izolator grije zimi te isto tako hladi ljeti što dovodi do velikih ušteda energije za grijanje i hlađenje koje pak imaju direktne posljedice na očuvanje okoliša.[15]



Slika 15. Ćelijasta struktura stiropora[11]

Prednost stiropora je u tome što se može proizvesti s različitim svojstvima i parametrima. Većina mehaničkih svojstava ovisi o gustoći materijala. Što je materijal gušći, to su mehanička svojstva bolja. Tako razlikujemo tlačnu čvrstoću koja je bitna na mjestima gdje se stiropor ugrađuje u podove te vlačnu čvrstoću koja je bitna kada se stiropor ugrađuje u fasadne sustave.[15]

Što se tiče toplinskih svojstava, stiropor ima izrazito malu toplinsku provodljivost. Stoga su toplinsko-izolacijska svojstva izvrsna. Toplinska provodljivost ovisi o temperaturi i gustoći. Porastom gustoće stiropora toplinska provodljivost pada što znači da su mu bolja izolacijska svojstva.[15]

Stiropor je otporan na vodu, morsku vodu, vapno, cement, gips, razrijeđene kiseline, bitumen, alkohol, ljepila i boje na bazi vode. Nije postojan u kombinaciji s: hladnim bitumenskim masama i premazima koje sadrže razrjeđivače; životinjskim gnojivom; razrjeđivačima (aceton, eter, benzol ili nitro); benzinima i sl.[15]

Stiropor pripada klasi "teško zapaljivih materijala". Takav stiropor u dodiru s plamenom ne gori već se samo tali, a pri uklanjanju plamena prestaje se taliti. U europskim normama je klasificiran kao Eurorazred E odnosno po DIN normi kao klasa B1 (tablica 1).[15]

Uzimajući u obzir svojstvo difuzije vodene pare, povećavanjem gustoće stiropora raste i otpor difuziji vodene pare. S obzirom da stiropor nije topljiv u vodi niti bubri u njoj, on gotovo ne upija vodu. I nakon što je 28 dana potopljen u vodi, može upiti vode do maksimalno 3% svoga volumena (samo površinski). Kada se izvadi iz vode stiropor se potpuno osuši. To je iznimno važno zato jer se time minimalno pogoršavaju njegova toplinsko-izolacijska svojstva.[15]

Tablica 1. Karakteristike pjenastog polistirena[8]

Toplinska provodljivost	λ=0,034-0,038 $Wm^{-1}K^{-1}$
Klasa zapaljivosti	B1(teško gorivi materijal)
Faktor otpora prolazu vodene pare	μ=30-70
Gustoća	16-28 kgm^{-3}

Tablica 2. Postojanost pjenastog polistirena[3]

Kemijska svojstva	
Voda, morska voda Uobičajeni građevinski materijali kao vapno, cement, gips Razrijeđene kiseline, alkalije Bitumen Ljepila i boje na bazi vode Alkohol	**Postojan**
Parafinska ulja, biljna i životinjska ulja i masti Dizelsko gorivo, vazelin	**Uvjetno postojan**
Hladni bitumen i bitumenske mase sa razrjeđivačima Životinjsko gnojivo Razrjeđivači (aceton, eter, nitro, benzoli) Normal i Super benzin	**Nepostojan**

Stiropor se uglavnom označava prema klasi tlačne čvrstoće tako da npr. EPS (PS-E) 100 znači:

- EPS označava ekspandirani polistiren (stiropor)
- 100 označava tlačnu čvrstoću u kPa.

1.2.3 Upotreba pjenastog polistirena

PS-E je možda najčešće korišten materijal u svakodnevnom životu. Može se koristiti za proizvodnju čaša za vruće napitke, u hladnjacima, u izolaciji, pakiranju itd. PS-E vremenom ne gubi temeljna svojstva i može se potpuno reciklirati i ponovno koristiti.[17]
PS-E ima širok raspon primjena, od upotrebe kao građevinskih materijala do pakiranja.[17]



Slika 16. Upotreba pjenastog polistirena u građevinarstvu[17]

PS-E pjena je izdržljiva, snažna i lagana te se može koristiti kao izolirani sustav za fasade, zidove, krovove i podove u zgradama, kao flotacijski materijal u izgradnji marina i pontona te za lagano popunjavanje cestovne i željezničke konstrukcije.[17]



Slika 17. Upotreba kod postavljanja fasada[18]

PS-E ima svojstva apsorpcije udaraca što ga čini idealnim za pohranu i transport krhkih artikala kao što su vina, kemikalije, elektronička oprema i farmaceutski proizvodi. Njegova toplinska izolacija i svojstva otpornosti na vlagu pogodni su za pakiranje kuhane hrane, kao i za pokvarljive proizvode poput plodova mora, voća i povrća.[17]



Slika 18. Ambalaža od pjenastog polistirena[17]



Slika 19. Upotreba kod transporta boca vina[19]

PS-E se također može koristiti za izradu modelnih aviona i dasaka za surfanje. Snaga PS-E pjene, zajedno sa svojstvima apsorbiranja udaraca čini je učinkovitom za upotrebu u dječjim sjedalima i biciklističkim kacigama. PS-E izolacijski materijal se također koristi u vrtlarstvu u posudama za sadnice radi unaprjeđivanja aeracije tla.[17] Najvažniji razlozi primjene PS-E materijala:[13]

- mala masa i laka prenosivost,
- lako recikliranje,
- lako laminiranje s epoksi smolom,
- visoka toplinska izolacija,
- pogodnost za vanjske/unutarnje radove,
- otpornost na vlagu,
- izuzetna izdržljivost,
- otpornost na prigušenje,
- lako označavanje tiskom u marketinške svrhe (tisak, reklame, promo naljepnice),
- višestruka upotrebljivost,
- niska cijena,
- proizvodnja u različitim oblicima i veličinama,
- visoke karakteristike apsorpcije udaraca,
- mogućnost primjene različitih prevlaka.

1.2.4 Utjecaj pjenastog polistirena na okoliš

Osnovna sirovina za proizvodnju polistirena je nafta, neobnovljiv i neodrživ resurs zaslužan za većinu zagađenja. Polistiren nije biorazgradiv. Ako dospije u prirodu postaje višestruko opasan za okoliš. U zemlji ispušta štetne sastojke i tako zagađuje tlo i vodu. Zbog svoje male mase pluta na vodi i lako se prenosi vjetrom. Može biti smrtonosan za ptice i morske životinje ako progutaju veću količinu. Polistiren se lako reciklira pa u proizvodnom ciklusu uopće nema otpada. Međutim, sakupljanje otpadnog građevinskog polistirena nije isplativo zbog malih količina i velikog volumena po masi, transporta i sl. Stoga sav otpadni polistiren završava nezbrinut i predstavlja opasnost za prirodu.[8]



Slika 20. Zagađenje okoliša pjenastim polistirenom[8]



Slika 21. Otpadni pjenasti polistiren[20]



Slika 22. Otpadni PS-E[20]

Kod zbrinjavanja polistirena spaljivanjem kao nusprodukt nastaju brojni štetni plinovi (policiklički aromatski ugljikovodici, ugljični monoksid, stirenski monomeri i dr.). U modernim spalionicama se polistiren pretvara uglavnom u ugljični dioksid, vodenu paru, talog (oko 1% početnog volumena) i dosta topline. Ta se dodatna toplina može koristiti za dobivanje struje ili pare.[8]

Tablica 3. Karakteristike PS-E-a te njegov utjecaj na okoliš[23]

BRIGA	KARAKTERISTIKE PS-E-a	ZAKLJUČAK
Ozonski omotač	Ne sadrži CFC ili HCFC	Nema oštećenja ozonskog omotača
Otpad	Predstavlja manje od 0,5% otpadnog materijala	98% zraka i inertan, stoga nema zagađenja vode, zraka ni tla
Zagađenje tla	Inertan, netopljiv, bez mirisa	Stabilan produkt, nema otrovnih emisija
Energijska oporaba	Učinkovito spaljivanje	Koristan izvor energije
Recikliranje	100% oporabljiv	Moguće recikliranje i upotrebljavanje više puta
Šume	Plastični materijal	Nepotrebna sječa stabala; šume te biljni i životinjski svijet su očuvani
Vodotok	Koristi paru u zatvorenom kružnom ciklusu	Nema otpadne vode
Zrak	Učinkovit i ekonomičan izolacijski materijal	Smanjuje potrošnju energije

PS-E je potpuno inertan materijal. Kao toplinsko-izolacijski materijal bitno smanjuje toplinske gubitke te time pridonosi smanjenju globalnog zagrijavanja i snižava emisiju ugljikova dioksida. PS-E ne pospješuje rast mikroorganizama, ne truli i ne stvara plijesan.[21] Proces proizvodnje PS-E-a troši malo energije i ne proizvodi otpad. Potrošnja vode korištena u proizvodnji PS-E-a je vrlo niska, a ta voda se može ponovo koristiti u procesu. Nema zagađenja površinske ili podzemne vodoopskrbe u blizini PS-E postrojenja jer su atmosferske i tekuće emisije vrlo male tijekom proizvodnje PS-E-a.[22] Iako pentan, koji se oslobađa tijekom proizvodnje i transformacije PS-E-a, pridonosi emisijama hlapljivih organskih spojeva (VOC - *Volatile organic compounds*), koji su uzrokovani ljudskom aktivnošću, oni se mogu naći samo u rasponu od 0-0,2%.[22] PS-E ne proizvodi plinoviti metan i ne oštećuje ozonski omotač jer ne koristi CFC (klorofluorougljici) ili HCFC (hidroklorofluorougljici) u proizvodnom procesu.[22] Ukupna količina energije potrebna za proizvodnju PS-E dijelova je 3 puta manja od one koja je potrebna za proizvodnju usporedivih proizvoda od papira. Iz svega navedenog može se zaključiti da uporaba PS-E-a doprinosi očuvanju šuma i okoliša.[23]

1.3 Oporaba pjenastog polistirena

1.3.1 Općenito

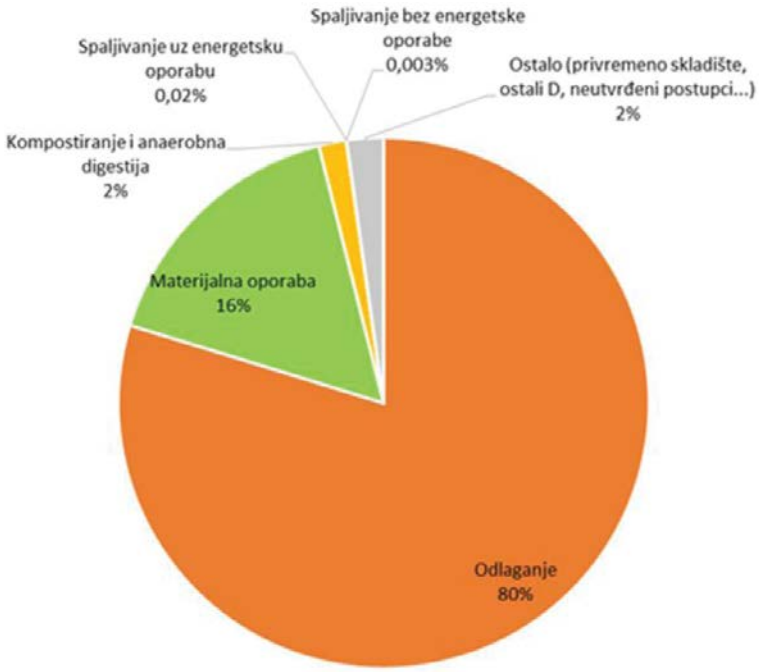
Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13) definirao je red prvenstva gospodarenja otpadom na sljedeći način:[24]

1. sprječavanje nastanka otpada (mjere kojima se smanjuju količine otpada uključujući ponovnu uporabu proizvoda ili produženje životnog vijeka proizvoda),
2. priprema za ponovnu uporabu (postupci oporabe kojima se proizvodi ili dijelovi proizvoda, koji su postali otpad provjerom, čišćenjem ili popravkom, pripremaju za ponovnu uporabu bez dodatne prethodne obrade),
3. recikliranje (svaki postupak oporabe, kojim se otpadni materijali prerađuju u proizvode, materijale ili tvari za izvornu ili drugu svrhu, osim uporabe otpada u energetske svrhe, odnosno prerade u materijal koji se koristi kao gorivo ili materijal za zatrpavanje),
4. drugi postupci oporabe npr. energetska oporaba, i
5. zbrinjavanje otpada.



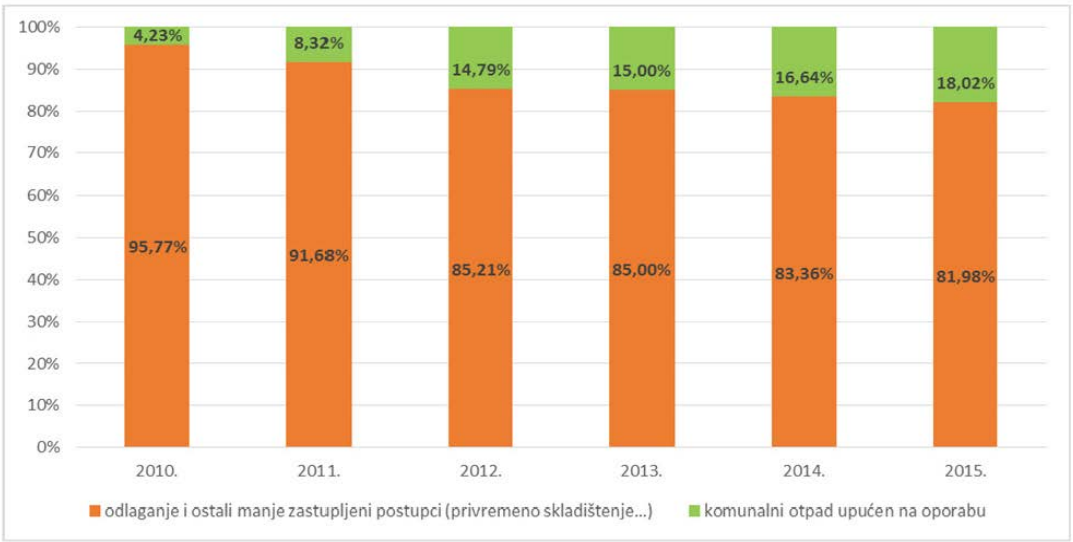
Slika 23. Hijerarhija gospodarenja otpadom[25]

Na slici 24 prikazan je udio postupaka oporabe/zbrinjavanja komunalnog otpada u Republici Hrvatskoj u 2015. godini.[26]



Slika 24. Udio postupaka oporabe/zbrinjavanja komunalnog otpada u 2015. godini (HAOP, 2016.)[26]

U razdoblju od 2010. do 2015. godine bilježi se porast udjela komunalnog otpada izravno upućenog na oporabu (slika 25). Za 2010. godinu taj udio iznosio je tek 4% (68.947 tona), dok za 2015. godinu iznosi 18% (298.026 tona).[26]



Slika 25. Gospodarenje komunalnim otpadom u RH od 2010. do 2015. (HAOP, 2016.)[26]

Postoje četiri osnovna načina smanjenja otpadnog materijala od pjenastog polistirena:[27]

1) SMANJENJE – odnosi se na smanjenje iskorištavanja prirodnih resursa. Optimiziranjem dizajna, konstruktori kalupa mogu smanjiti potrošnju PS-E-a, i tako smanjiti teret za okoliš i samu cijenu proizvodnje.

2) PONOVNA UPORABA – polistiren za transport može i morao bi biti više puta upotrebljavan, bilo za transport istih ili sličnih stvari ili ga se može razrezati, usitniti i kao takvog koristiti za drenažu i aerizaciju zemlje.

3) RECIKLIRANJE – proces obnove PS-E-a u svrhu proizvodnje novih materijala, kao što su umjetno drvo namijenjeno za izradu vrtnog namještaja ili novih plastičnih proizvoda kao što su vješalice ili CD kutije.

4) NOVI OBLIK ENERGIJE – pjenasti polistiren ima vrlo visoku ogrjevnu vrijednost (višu i od ugljena), i može biti sigurno spaljen radi dobivanja energije bez ispuštanja toksičnih para.

Prvi korak u sprječavanju nastanka otpada podrazumijeva odvajanje onih materijala koji se mogu oporabiti, tj. iskoristiti za proizvodnju novih proizvoda. Obnova, recikliranje i energijska oporaba se primjenjuju kako bi se kontrolirala količina otpada. Iako se recikliranje i obnova proizvoda sve češće primjenjuje, ukupna količina otpada i dalje raste, povećavajući potrebu za primarnim resursima.[28]

1.3.2 Problemi recikliranja pjenastog polistirena

Neke kvalitete koje čine polistiren korisnim također mogu raditi protiv njega kada je u pitanju recikliranje. Njegova lakoća otežava sakupljanje. Budući da zauzima veliku površinu, teško ga je i skupo transportirati. Jedan od problema cjelokupnog recikliranja plastike je taj što je potrebno skupiti istu vrstu materijala i sortirati ih prema njihovoj oznaci vrste - broj koji se obično nalazi na dnu spremnika. Neke druge polimere - poput PET (oznaka broj 1 - koristi se za boce bezalkoholnog pića i vode), HDPE (oznaka broj 2 - deterdženti za pranje rublja, boce za mlijeko i ulje itd.) i LDPE (oznaka broj 4 - plastične vrećice) - lakše je izolirati (slika 26). Veći problem je polistiren (oznaka broj 6). Dok su boce vode relativno čiste nakon odbacivanja, polistiren koji se koristi za pakiranje hrane često se miješa s papirom, ostacima hrane i drugim vrstama plastike.[29]

Materijal	Oznaka
1. PET - poli(etilen-tereftalat)	
2. PE-HD – polietilen visoke gustoće	
3. PVC - poli(vinil-klorid)	
4. PE-LD – polietilen niske gustoće	
5. PP - polipropilen	
6. PS - polistiren	
7. Ostali višeslojni (laminirani) materijali	

Slika 26. Simboli za razlikovanje plastične ambalaže[30]

Polistiren se obično ne može reciklirati lokalno, već se mora prevesti u centralizirano postrojenje, povećavajući troškove recikliranja i smanjujući poticaj za recikliranje. Također, reciklirani polistiren se u većini slučajeva ne može koristiti za spremanje hrane i pića zbog zdravstvenih problema, iako se materijal obično sterilizira procesom recikliranja. Umjesto toga, reciklirani PS-E se može koristiti za izradu ambalaže ili drugih materijala.[29]

Činjenica je da je često lakše i jeftinije proizvesti novi polistiren nego sakupljati, transportirati i obrađivati reciklirani materijal. Najizravniji način za recikliranje je ponovna upotreba polistirena. Ova metoda je idealna za pakiranje materijala.[29]

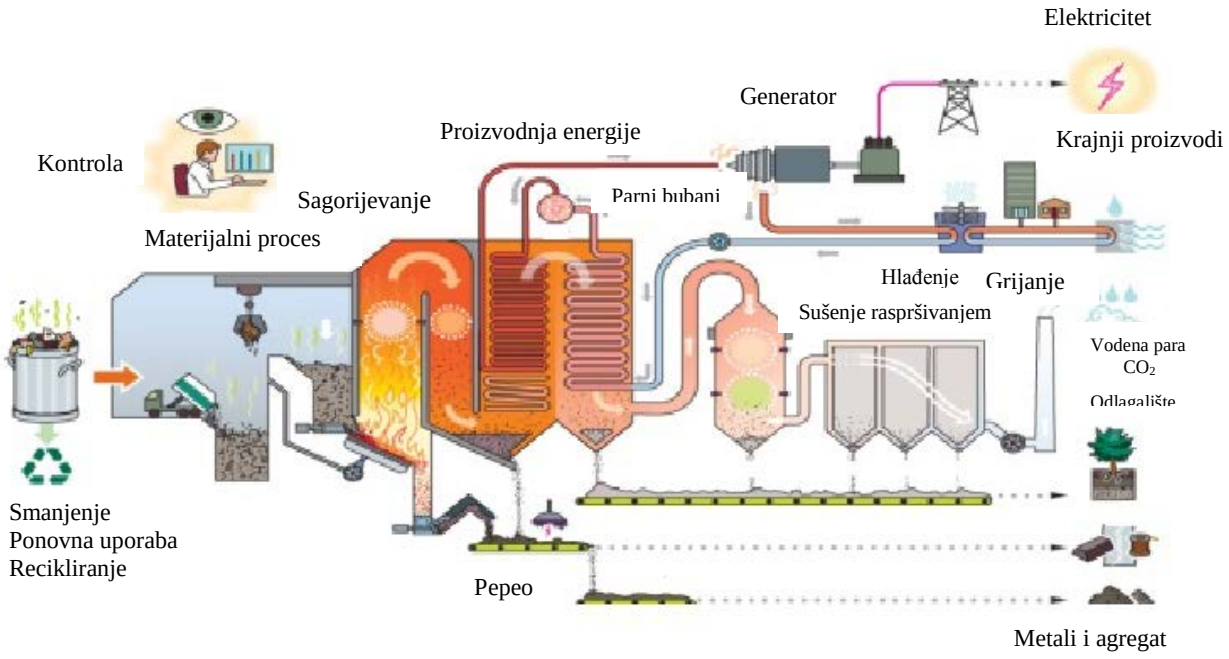
Postupak pretvorbe:

1. Reciklirani materijal se isporučuje u postrojenje i uklanjaju se onečišćenja poput papira i hrane.
2. Razvrstavanjem se odvaja čisti materijal od kontaminiranog otpada koji nakon toga ide na pranje.

3. Otpad se dovodi u stroj za mljevenje gdje se obrađuje u "pahuljice". Bilo koji dio koji nije bio čist je sada opran i osušen.
4. Toplina i trenje se koriste za otapanje "pahuljica", uklanjajući iz njih sav zrak.
5. Rastaljeni materijal se gura pod pritiskom u kalup s malim otvorima i ekstrudira kao niti polistirena, koji se hlade vodom i sjeckaju u kuglice.
6. Kuglice se šalju proizvođačima da ih koriste u razne svrhe, od igračaka, štitnika od sunca do izolacije zgrada.[29]

1.3.3 Prednosti, nedostaci i alternativa recikliranju

Transport prostranog polistirena u centre za recikliranje obično nije ekonomičan. Subjekti koji se bave recikliranjem su pronašli načine za komprimiranje materijala na praktičnije veličine. Strojevi za baliranje komprimiraju pjenastu ambalažu, smanjujući joj volumen. Druga metoda recikliranja je korištenje limonena, prirodnog otapala iz narančine kore. Limonen otapa i koncentrira PS-E. Kemijska tvar uzrokuje da se PS-E pjena "topi" bez topline, smanjujući ga na 5% svoje izvorne veličine. Toplinsko zbijanje koristi toplinu za smanjenje sjeckanog PS-E-a u koncentrirane opeke koje su jednostavnije za isporuku. Kada se polistiren spali u komunalnim spalionicama ne donosi ništa osim ugljičnog dioksida i vodene pare. To je dobro gorivo za procese proizvodnje energije iz otpada, koji iskorištavaju toplinu u korisne svrhe, poznate kao termičko recikliranje.[29]



Slika 27. Shema procesa proizvodnje energije iz otpada[31]

Najvidljivija korist recikliranja polistirena je u smanjenju smeća na kopnu i u moru. Polistiren zauzima veliki prostor na odlagalištima, gdje ostaje stotinama godina. Polistiren također predstavlja prijetnju morskom životu. S vremenom se razgrađuje u sitne čestice koje ribama izgledaju kao hrana i mogu ih pojesti. Pjena začepljuje probavne sustave morskih životinja, ubijajući ih. Procjenjuje se da PS-E čini 60 - 80% morskog smeća prema izvješću za istraživanje okoliša za 2008. godinu.[29] Recikliranje pomaže smanjenju količine koja ispliva na površinu mora. Recikliranje potrošnog polistirena također sprječava da se materijal zapali u požarima ili sagorijevnim bačvama. Polistiren može proizvesti otrovne kemikalije kada se zapali, osim ako se koriste učinkovite spalionice.[29]

Prednosti i poteškoće recikliranja polistirena dobar su primjer složenih problema koji se mogu pojaviti kada gledamo na načine očuvanja resursa i zaštite okoliša. Rješenja, kao u slučaju recikliranja polistirena, nisu uvijek jednostavna. No, ne može se nužno postavljati pitanje i okretati se alternativnim materijalima. Na primjer, papirnata šalica za kavu obično je obložena plastičnim materijalom i ne može se reciklirati. Ne razgrađuje se ni na odlagalištima. Čak i keramička šalica zahtijeva mnogo više energije za proizvodnju od one od polistirena. Dugoročnom upotrebom može doći do uštede, ali izbor nije tako jasan kao što se ponekad čini.[29]

1.3.4 Postupci oporabe pjenastog polistirena

Općenito, oporaba otpada jest svaki postupak ponovne obrade materijala radi njegova korištenja u materijalne i energetske svrhe. Oporaba generički znači ponovna uporaba, a obuhvaća postupke kojima se zatvara tok materijala i proizvoda zbog gospodarskih i ekoloških ciljeva.[32] Kada se govori o oporabi pjenastog polistirena govori se o tri vrste oporabe:

- ENERGIJSKA OPORABA– spaljivanjem se dobiva toplinska energija pomoću koje se može i najčešće se pali drugi otpad na odlagalištima širom svijeta, a rjeđe se rabi u svrhu stambenog grijanja ili grijanja bazena.

- KEMIJSKO RECIKLIRANJE – u svrhu dobivanja koksa ili sirove nafte i plinova u kemijskoj industriji.
- MEHANIČKO RECIKLIRANJE – u svrhu izrade drugih proizvoda.

1.3.4.1 Energijska oporaba (spaljivanje pjenastog polistirena)

Ovaj postupak oporabe PS-E-a može se nazvat i povrat energije. Naime veliki dio energije koji je utrošen za izradu proizvoda od PS-E-a, na ovaj se način može vratiti u obliku toplinske energije. Za kontaminirani otpad, kao što je ambalaža za hranu od PS-E-a, postupak spaljivanja predstavlja siguran i logičan izbor dobivanja vrijednosti od već otpisanog materijala.[33] Sagorijevanje PS-E-a u spalionicama za stvaranje energije ne stvara nikakve štetne plinove jer su emisije štetnih plinova pažljivo kontrolirane. Čitava industrija plastike je podržala ovaj oblik recikliranja pjenastog polistirena kao siguran i zdrav za okoliš. U modernim spalionicama PS-E otpušta većinu energije u obliku topline, često konstruirano tako da pomaže pri spaljivanju ostalog otpada, dok ostatak emisije otpada na vodu, ugljikov dioksid i sitne tragove netoksičnog pepela. Ogrjevna vrijednost pjenastog polistirena je viša i od nafte što znači da PS-E podržava sagorijevanje te osigurava vrijedan izvor energije u spalionicama.[33]

1.3.4.2 Kemijsko recikliranje

Kemijsko recikliranje podrazumijeva sve postupke koji tijekom oporabe iskorištavaju svojstva plastike i gume, pri čemu osim promjene oblika i funkcije primarnog proizvoda, dolazi do promjene njihove molekulne strukture.[34] Za kemijsku oporabu pogodni su svi polimeri:

- duromeri,
- elastomeri,
- elastoplastomeri i
- plastomeri.[35]

Produkti kemijskog recikliranja se dokazano mogu koristiti kao gorivo, a tehnologija koja stoji iza uspjeha je proces depolimerizacije koji rezultira visokom profitabilnošću i

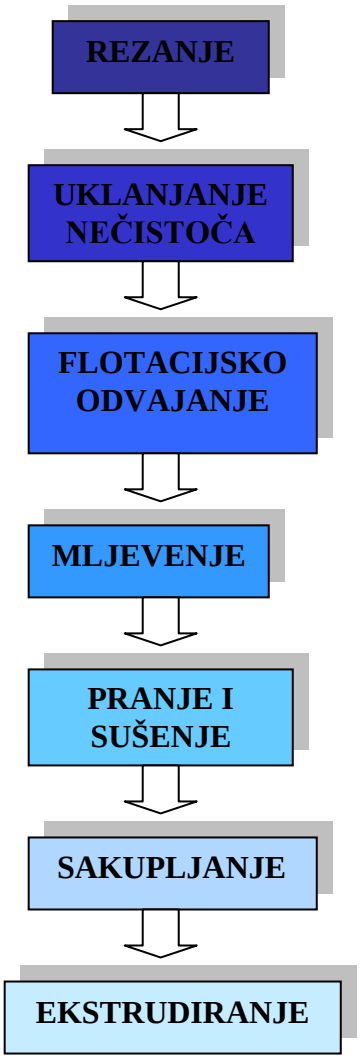
održivim industrijskim programom, osiguravajući visoku proizvodnost uz minimalni otpad.[36] Za razliku od kondenzacijskih polimera, PS se ne može reciklirati na svoj monomer jednostavnim kemijskim metodama. Umjesto toga, obično se primjenjuju termo-kemijske tehnike recikliranja kao što je piroliza. Zbog toga, PS može biti termički depolimeriziran na relativno niskim temperaturama kako bi se dobio monomerni stiren sa visokom selektivnošću. Piroliza polistirena je ispitivanjem dokazana kao učinkovit način recikliranja ovog polimera i obnavljanja njegovog monomera stirena.[37] Toplinska razgradnja pirolizom uključuje razgradnju polimernih materijala zagrijavanjem u odsutnosti kisika (obično u atmosferi ispunjenoj dušikom). Pri visokim temperaturama, ovisno o vrsti polimera, dolazi do cijepanja lanaca makromolekula.[38]

Reakcije pirolize mogu se, ovisno o različitim područjima, podijeliti na:

- niskotemperaturnu pirolizu ili bubrenje (do 500 °C),
- srednjotemperaturnu pirolizu (500 – 800 °C),
- visokotemperaturnu pirolizu (iznad 800 °C).[34]

1.3.4.3 Mehaničko recikliranje

Mehaničko recikliranje, koje se još naziva i sekundarno recikliranje, je postupak oporabe čvrstog plastičnog otpada za ponovnu uporabu u plastičarskim pogonima. Postupak je predstavljen i komercijaliziran diljem svijeta 1970-ih godina. Mehaničko recikliranje se može primijeniti za istovrsne polimere, npr. PE, PP, PS i sl., dok onečišćeni otpad zahtjeva dodatne operacije pripreme, kao što su razvrstavanje i pranje. Recikliranje mehaničkim postupkom uključuje određene postupke pripreme sirovine. Kako je to skup i energijski osjetljiv proces, oporabitelji se trude smanjiti potrebne korake pripreme što je više moguće. Općenito, prvi korak kod mehaničkog recikliranja je smanjenje veličine plastičnog otpada u prikladniji oblik, manje komade ili prah. Shema postupka mehaničkog recikliranja plastičnog otpada prikazana je na slici 28.[36]



Veliki komadi plastike se režu na male komade za daljnju obradu.

Papir, prašina i ostale nečistoće se uklanjaju iz plastike, najčešće pomoću ciklona.

Različite vrste plastike se izdvajaju u spremniku sa tekućinom, ovisno o njihovoj gustoći.

Odvojeni, istovrsni polimeri se melju. Ovaj korak je često prvi korak kod oporabitelja diljem svijeta.

Ovaj korak se odnosi na predpranje. Stvarno pranje se provodi kasnije, ako je potrebno. Pranje se provodi vodom, a primjenjuje se i kemijsko pranje kada je potrebno ukloniti ostatke ljepila.

Reciklat se sakuplja i skladišti za prodaju, nakon što se dodaju pigmenti ili neki drugi dodatci, ili se šalje na daljnju obradu.

Istovrsni reciklat se ekstrudira, hladi vodom te potom granulira.

Slika 28. Shema mehaničkog recikliranja plastičnog otpada[36]

Postoje dva tipa mehaničkog recikliranja: prvi postupak koji se provodi bez promjene volumena, dok se u drugom postupku pjenastom polistirenu smanjuje volumen.[39] Postupkom bez promjene volumena odnosno mljevenjem, sakupljeni pjenasti polistiren se pomoću drobilica usitnjava i može se rabiti za više različitih namjena. Najčešća primjena usitnjenog pjenastog polistirena je u zaštiti osjetljivih proizvoda pri pakiranju. Kutije za pakiranje i transport se napune komadićima pjenastog polistirena i u njih se ulaže proizvod (slika 29.), te se tako štiti od udara.[39]

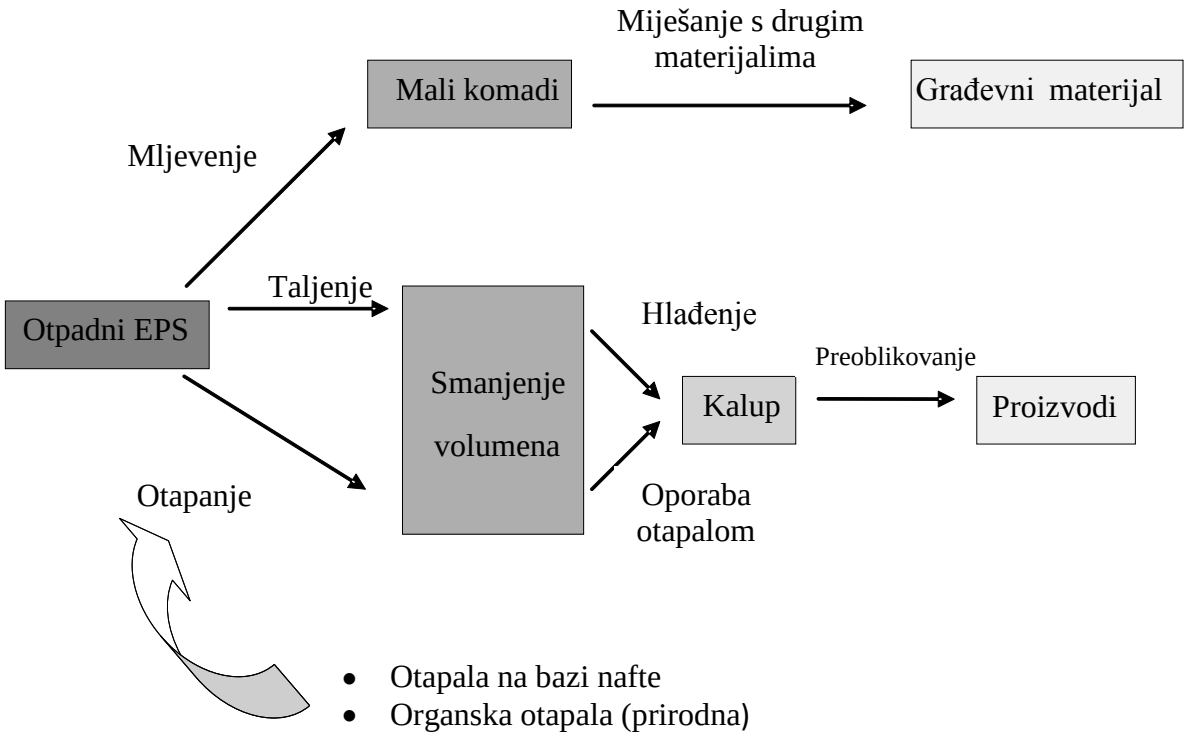


Slika 29. PS-E za popunjavanje praznog prostora u paketima[40]

Kada se govori o mehaničkom recikliranju pjenastog polistirena s promjenom, odnosno smanjenjem volumena tu postoje dva glavna načina recikliranja:

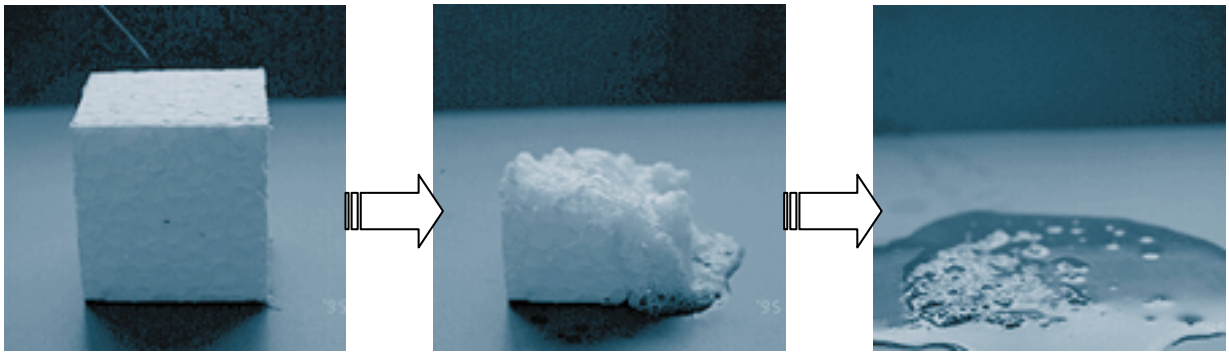
- taljenje i
- otapanje u otopini.

Za recikliranje pjenastog polistirena, obrada otapalom ili taljenje je potrebno za smanjenje volumena i naknadno preoblikovanje, kao što je prikazano na slici 30. Procesom taljenja se ne može izbjeći smanjenje kvalitete izvornog PS, tako da je tretman otapalom, u mnogim pogledima, poželjniji za učinkovit sustav recikliranja. Iako postoje razna otapala za PS, npr. ugljikovodici, alkil halidi, aromati, esteri i ketoni, otapala na osnovi nafte nisu povoljna za globalno okruženje. Limonen, koji je sastavni dio ulja agruma, pionir je među prirodnim otapalima za PS-E.[41]



Slika 30. Sustav recikliranja PS-E [41]

Ako se limonen, koji sačinjava oko 0,5% kore citrusa, nanese po pjenastom polistirenu, doći će do postupnog razlaganja polistirena kao što je prikazano na slici 31.[42]



Prije nanošenja limonena | Nakon 30 sekundi | Nakon 3 minute

Slika 31. Otapanje pomoću limonena[42]

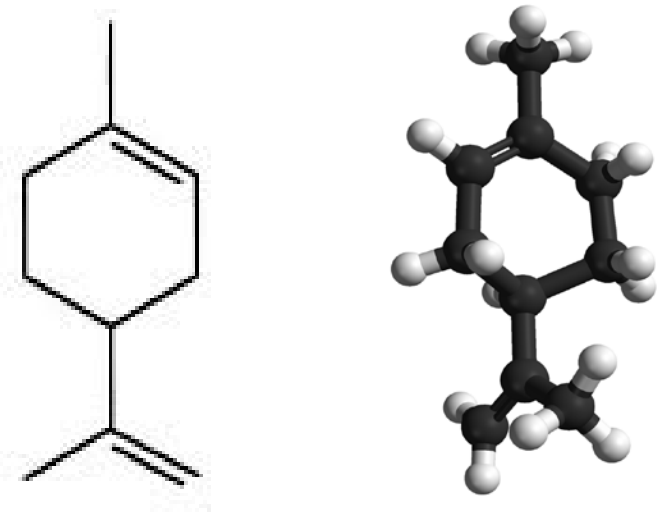
Ovo je noviji postupak kojeg je razvio Tsutomu Noguchi iz Sony-a. U Sony-u su proizveli kamione zvane Orange R-net, koji su imali dva spremnika od 270 litara limonena. Sam motor kamiona imao je i funkciju pokretanja miješalice u tankovima, a pjenasti polistiren korišten kao zaštita pri pakiranju elektroničkih uređaja iz Sony-a (npr. za oblaganje televizora) mogao je biti otopljen u potpunosti za 5 – 6 minuta. Znači samo recikliranje počinje već dok kamion transportira pjenasti polistiren. Kamion je bio sposoban nositi oko 300 kilograma PS-E-a, što odgovara PS-E-u korištenom za pakiranje 450 komada 28 inčnih televizora.[42]

Prednost ovog načina je mala emisija ugljikovog dioksida koji iznosi oko 0,6 kg CO_2 na 1 kg recikliranog pjenastog polistirena, što je ipak manje nego primjerice kod recikliranja taljenjem.[42]

Limonen u kojem se otapao PS-E sada je smolast pa je potrebno odvajanje limonena i polistirena. To se radi pomoću sustava odvajanja vakuum isparivanjem. Još jedna prednost limonena je ta da on razlaže samo polistiren, što znači da moguće postojanje papira, naljepnica i ostalih nečistoća ostaje izolirano u sustavu filtara pa se dobiva čisti polistiren. Sam postupak u tvornici je jednostavan i relativno jeftin i provodi se u nekoliko koraka. Mješavina limonena i pjenastog polistirena zagrijava se do 140 °C da bi mu se smanjila viskoznost, i tako olakšao protok kroz filtere gdje se sada odvajaju nečistoće. Nakon toga mješavina se dodatno grije na 240 °C i destilira u sustavu vakuum isparivanja. Pri navedenoj temperaturi isparava samo limonen i tako se pomoću vakuum pumpa odvaja od polistirena. Preostali polistiren se ekstrudira u obliku niti koje se na kraju pomoću granulatora usitnjavaju. Oporabljeni limonen se nakon hlađenja opet vraća u kapljevito stanje i ponovo koristi u istu svrhu nebrojeno puta.[42]

1.3.5 D-limonen kao otapalo za pjenasti polistiren

Otapanje PS-E-a u različitim otapalima ima važnu ulogu u recikliranju polistirena jer je atraktivna alternativa spaljivanju i mehaničkom recikliranju te zbog toga što je najjeftiniji i jedan od najučinkovitijih načina za recikliranje PS-E-a.[43] Jedan od novijih postupaka oporabe uključuje otapanje PS-E-a u d-limonenu, biorazgradljivom organskom otapalu koje se dobije ekstrakcijom iz kore citrusnog voća, npr. limuna ili naranče. Pri tome PS-E prelazi u gelasti materijal puno veće gustoće, volumen mu se značajno smanjuje, a ne dolazi do njegove razgradnje.[4]



Slika 32. Kemijska struktura i model molekule d-limonena [44]

D-limonen je bezbojna tekućina, a ime je dobio po limunu. Kora od limuna, kao i ostali agrumi, sadrži značajne količine ovog spoja, što pridonosi njegovom mirisu. Komercijalno se dobiva iz agruma dvjema osnovnim metodama: centrifugalnom separacijom ili destilacijom vodenom parom. Valja istaknuti da se na ovaj način iskorištava kora agruma, koja nastaje u velikoj količini tijekom procesa proizvodnje sokova i koja se uglavnom odbacuje kao otpad.[4] D-limonen je koncentriran u kori naranče i to u njenom vanjskom dijelu. Iz kore naranče d-limonen se može dobiti destilacijom vodenom parom. Destilat se sastoji od vode i d-limonena, koji se od vode odvaja dodatkom niskomolekulnog otapala, nemješljivog s vodom kao što je eter. Konačno, eter se odvoji od d-limonena destilacijom zahvaljujući velikoj razlici u tempetauri vrelišta (vrelište etera je 37 ºC, a d-limonena 176 ºC). Iskorištenje d-limonena u odnosu na masu narančine kore je oko 1 - 2 %.[4]

D-limonen se često koristi u kozmetičkim proizvodima, u prozvodnji hrane i lijekova, npr. kao začin koji maskira gorak okus alkaloida i kao mirisna komponenta u parfemima. Također se koristi kao botanički insekticid. D-limonen se sve više koristi kao otapalo i sredstvo za čišćenje, kao proizvod dobiven iz obnovljivih izvora. Koristi se kao sredstvo za uklanjanje boje, te kao otapalo nekih vrsta ljepila. U pripremi tkiva za histologiju ili histopatologiju d-limonen se često koristi kao manje toksična zamjena za čišćenje dehidriranih uzoraka. Po Međunarodnoj agenciji za istraživanje raka, IARC (engl. *International Agency for Research on Cancer*), d-limonen je svrstan u 3. grupu kancerogena, što znači da nije klasificiran kao kancerogen za ljude. Biorazgradljiv je, ali zbog niske točke paljenja, mora se tretirati kao opasan otpad za odlaganje.[4]

Prednosti primjene d-limonena pri oporabi PS-E-a su:

a) d-limonen je prirodno organsko otapalo visokog vrelišta (176 ºC) te je potpuno sigurno za uporabu;

b) primjenom d-limonena volumen PS-E-a se smanjuje za oko 25 puta, što rezultira značajnim smanjenjem troškova transporta do postrojenja za daljnu obradu;

c) otapanje PS-E-a d-limonenom se primjenjuje pri sobnoj temperaturi pa ne dolazi do razgradnje polistirena;

d) d-limonen se može regenerirati i višekratno koristiti;

e) potrebne su male količine d-limonena za otapanje PS-E-a.[4]

1.4 Karakterizacija pjenastog polistirena

1.4.1 Infracrvena spektroskopija[4]

Infracrvena (IR) spektroskopija jedna je od najčešće korištenih metoda za ispitivanje strukture materijala općenito pa tako i polimera. Veliko značenje IR spektroskopije temelji se na visokoj informacijskoj vrijednosti IR spektra i na mogućnostima ispitivanja raznovrsnih uzoraka. Područja primjene IR spektroskopije u analizi polimernih materijala mogu se podijeliti u šest osnovnih grupa, a to su: određivanje kemijske strukture, steričke strukture, konformacije, stanja sređenosti, orijentacije, istraživanje fizikalno-kemijskih procesa.[45]

Naime, IR spektar je vrlo karakteristično svojstvo neke tvari jer su položaj i intenzitet apsorpcijskih vrpci njene izuzetno specifične odlike, slično kao što su i otisci prstiju ljudi te ga je moguće iskoristiti za identifikaciju tvari. S druge strane, primjenjuje se za analizu uzoraka u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju. Stupa li elektromagnetsko zračenje u interakciju s materijom može doći do apsorpcije energije zračenja. Naime, poznato je da elektromagnetsko zračenje prenosi energiju, pri čemu su energija, E, i frekvencija zračenja, ν, međusobno direktno proporcionalne:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \qquad (1)$$

U izrazu 1 h je Planckov kvant djelovanja ili Planckova konstanta koja iznosi $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Js, c je brzina svjetlosti, a λ valna duljina zračenja. Kod uobičajenih mjerenja u IR području važna je upravo ta apsorpcija energije zračenja koja je karakteristično, frekvencijski ovisno svojstvo svake tvari. Važno je znati da molekula može apsorbirati elektromagnetsko zračenje odgovarajuće frekvencije samo ako je frekvencija ulaznog IR zračenja jednaka frekvenciji jedne temeljne vibracije molekule te ako je s pobuđenom vibracijom dotične molekule ili atomske skupine povezana promjena dipolnog momenta. Što je promjena dipolnog momenta veća, veći je intenzitet apsorpcijske vrpce.

Frekvencije, izražene u Hertzima (Hz) u infracrvenom području vrlo su veliki brojevi ($\approx 10^{14}$ - 10^{12}) pa se zbog jednostavnosti običava koristiti jedinicu valni broj, v (broj valova u dužini od 1 cm).

Infracrveno područje, izraženo u valnim brojevima, pokriva područje od 14820 do 10 cm^{-1}. Za IR spektroskopiju najvažnije je područje od 4000 do 400 cm^{-1}, jer se u tom području zbog apsorpcije energije zračenja javljaju temeljne molekulske vibracije koje obuhvaćaju promjenu duljine veze, tj. istezanje veze (engl. *stretching*) i promjenu kuta između veza, tj. savijanje veze (engl. *bending*).[46]

Za IR spektroskopiju važna je apsorpcija energije zračenja u uzorku, odnosno u IR spektroskopiji uspoređuje se količina zračenja propuštenog kroz uzorak s pozadinskom propusnošću IR spektroskopa. Rezultat je IR spektar koji se obično prikazuje kao transmitancija ili propusnost, *T*, gdje je $T=I/I_0$ pri čemu je *I* intenzitet propuštenog zračenja, a I_0 intenzitet zračenja koje pada na uzorak, naravno pri određenom valnom broju. U kvantitativnim mjerenjima umjesto propusnosti uobičajeno se koristi apsorbancija, *A*.

Polimerni uzorak mora se pripremiti prikladnom tehnikom za IR spektroskopijsko ispitivanje. Samo u rijetkim slučajevima uzorak se može staviti u zraku spektrometra bez postupka pripreme. Gotovo uvijek je potrebno mijenjati njegov oblik, agregatno stanje ili koncentraciju kako bi se mogao dobiti kvalitetan IR spektar. Najčešće upotrebljavana tehnika za topljive polimere je tehnika filma koja se sastoji od izlijevanja polimerne otopine odgovarajuće gustoće na podlogu, uklanjanja otapala, odvajanja filma od podloge i neposrednog spektroskopiranja filma. Uobičajene tehnike pripreme čvrstih uzoraka primjenjive i za polimere su KBr tehnika i Nujol tehnika. KBr tehnika je prikladna kod kvalitativnih mjerenja krtih, tvrdih tvari i materijala koji se mogu pretvoriti u prah. Nujol tehnika je starija od tehnike prešanja KBr praha, a temelji se na pravljenju suspenzije fino mljevene tvari u parafinskom ulju (Nujol®) ili heksaklorbutadienu i uglavnom se primjenjuje za jako higroskopne uzorke s kojima se ne mogu pripremiti KBr tablete zadovoljavajućih karakteristika. Kapljeviti uzorci mogu se nanijeti neposredno između dvije NaCl pločice, što se naziva tehnikom kapilarnog filma. Pri tom valja paziti da uzorak nije otapalo za NaCl pločice.

Posljednjih godina razvijena je nova tehnika, koja je revolucionalizirala analizu krutih i kapljevitih uzoraka u pogledu pripreme uzorka i reproducibilnosti spektra, pod nazivom prigušena totalna refleksija (engl. *Attenuated Total Reflectance*, ATR). ATR tehnika zasniva se na mjerenju promjena koje se javljaju u unutarnjoj potpuno reflektiranoj IR zraci koja je u kontaktu s uzorkom. IR zraka je usmjerena na optički gusti kristal s visokim indeksom refrakcije pri određenom kutu. Ova unutarnja refleksija stvara kratkotrajni val

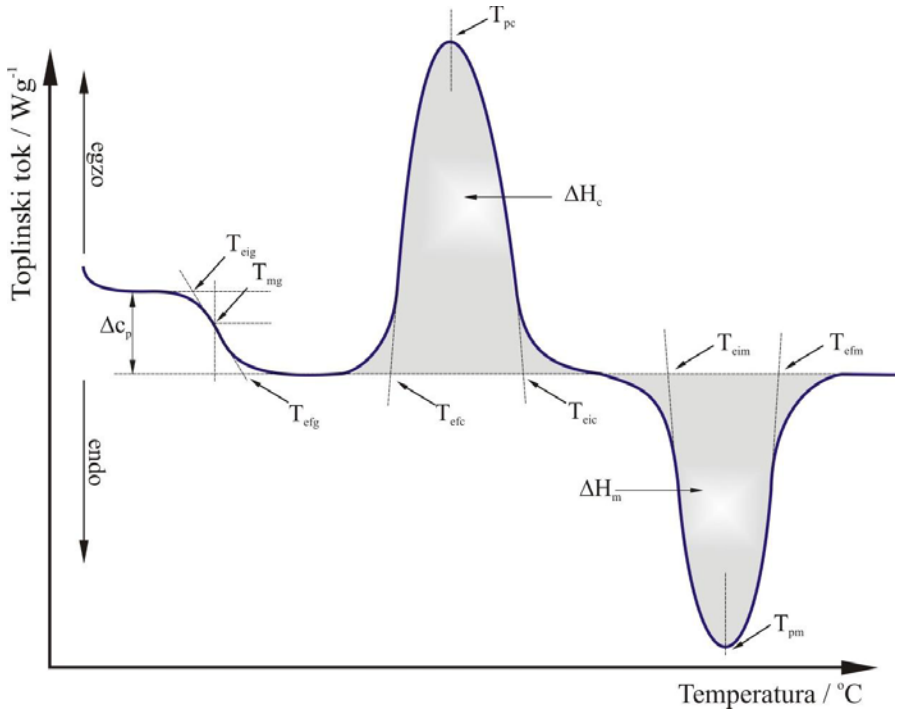
koji se širi izvan površine kristala u uzorak, koji je u neposrednom kontaktu s kristalom. Kratkotrajni val prodire samo nekoliko mikrona (0,5 μ – 5 μ) izvan površine kristala u uzorak, što zahtijeva dobar kontakt između uzorka i površine kristala. U područjima IR spektra gdje uzorak apsorbira energiju kratkotrajni val će biti prigušen ili izmijenjen. Prigušena energija iz svakog kratkotrajnog vala vraća se natrag prema IR zraci, koja izlazi na suprotnom kraju kristala i zatim prema detektoru u IR spektrometru.

Postoji više izvedenica, ali za svakodnevnu uporabu najprikladnija izvedba ATR-a je vodoravna prigušena totalna refleksija (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) koja pokazuje mnogobrojne prednosti nad klasičnim tehnikama (jednostavnost uporabe, vremenske uštede). Da bi tehnika bila uspješna nužno je da uzorak bude u izravnom kontaktu s ATR kristalom i da indeks refrakcije kristala bude značajno veći od onoga za uzorak. Tipični ATR kristali imaju indeks refrakcije između 2,38 i 4,01 pri 2000 cm^{-1}. Dostupno je nekoliko kristalnih materijala za ATR tehniku. Najčešće korišteni su ZnSe i Ge, za HATR tehniku. ZnSe je relativno najjeftiniji i idealan je za analizu kapljevina i neabrazivnih pasta i gelova. Ge ima daleko najveći indeks refrakcije i može se upotrijebiti za analizu slabih kiselina i baza. Zbog svoje robusnosti i trajnosti, najbolji materijal za izradu ATR kristala je dijamant. Iako je njegova cijena očigledno veća od cijene ostalih dostupnih ATR materijala, s obzirom na svojstva isplativost je neupitna tijekom cijelog uporabnog vijeka uređaja, što se ne može reći za ZnSe i Ge koji su osjetljivi na ogrebotine i lom prilikom neodgovarajuće upotrebe.
Uzorak pripremljen odabranom tehnikom stavi se u spektrometar te se iz dobivenog spektrograma koristeći korelacijske tablice s karakterističnim IR vibracijama i/ili usporedbom sa spektrogramima poznatih polimera u IR atlasima ili računalnim bazama identificira polimer.

1.4.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala općenito, pa tako i polimera. Metoda je brza, a za rad su potrebne minimalne količine uzorka (desetak miligrama). Toplinska analiza DSC-om zasniva se na zagrijavanju (ili hlađenju) uzorka i inertnog, referentnog materijala, programiranom brzinom u termostatiranom bloku.

Zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka javljaju se toplinski prijelazi (npr. taljenje, isparavanje, kristalizacija ili umrežavanje) što rezultira endotermnom ili egzotermnom promjenom. Količina topline (snaga) potrebna za održavanje temperature ćelije ispitka jednake temperaturi referentne ćelije tijekom prijelaza registrira se kao odmak od bazne linije na DSC krivulji.[47] Rezultat se očitava izravno u miliwatima (mW), a ta vrijednost je u svakom trenutku ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u ispitku. Kalorimetrijski podaci dobiveni DSC analizom mogu se prikazati krivuljom kao na slici 33.[47]



Slika 33. Prikaz i određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije[47]

Dogovorno, endotermni prijelazi i promjena toplinskog kapaciteta očituju se kao dolje, a egzotermni prijelazi kao pomak ordinate od bazne linije prema gore. Karakteristika kristalastih polimera, talište, *Tt*, je fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina (porast entalpije). Za amorfne polimere karakteristično je staklište, prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje. Staklište je fazni prijelaz drugog reda pri kojem se mijenja toplinski kapacitet uzorka. Kako kod niza kristalastih polimera udio amorfne faze može biti velik, to je moguće postojanje oba prijelaza.[47]

Talište i toplina taljenja određuju se prema hrvatskoj normi HRN EN ISO 11357-3:2009.[48] Talište čistih tvari (oštar fazni prijelaz prvog reda) je izotermno svojstvo - temperatura uzorka ne raste tijekom faznog prijelaza pa je talište definirano kao prva temperatura pri

kojoj se prijelaz javlja. Budući da je prvu temperaturu pri kojoj se prijelaz javlja na DSC krivulji teško precizno odrediti, određuje se tzv. ekstrapolirana početna temperatura taljenja, T_{eim}. Masa ispitka nema utjecaja na tu temperaturu. Međutim, površina ispod krivulje, odnosno toplina taljenja, ΔH_t, temperatura u vršku endoterme, T_{pm} kao i ekstrapolirana konačna temperatura taljenja T_{efm} ovise o masi uzorka. Stoga rezultati ispitivanja moraju sadržavati $T_{ep,t}$, $T_{m,t}$ i $T_{ek,t}$ (izraženo u °C, zaokruženo na najbliži cijeli broj), te ΔH_m (izraženo u J g^{-1}, jedno decimalno mjesto). Analogno određivanju karakterističnih temperatura pri taljenju, mogu se odrediti i karakteristične temperature pri kristalizaciji polimera iz taljevine (tablica 4).[48]

Staklište, termodinamički prijelaz drugog reda, promatra se kao postupno odstupanje od bazne linije, a prema HRN ISO 11357-2:2009[49] definira se kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti, T_{mg}.[49] Rezultati ispitivanja moraju sadržavati i ekstrapoliranu početnu, T_{eig} i ekstrapoliranu konačnu temperaturu staklastog prijelaza, T_{efg} (izraženo u °C, zaokruženo na najbliži cijeli broj). Masa ispitka nema utjecaja na navedene temperature. No, preporuča se rabiti veće mase uzoraka kako bi efekt pri staklastom prijelazu bio izraženiji.[48]

Tablica 4. Značajke DSC krivulje[48]

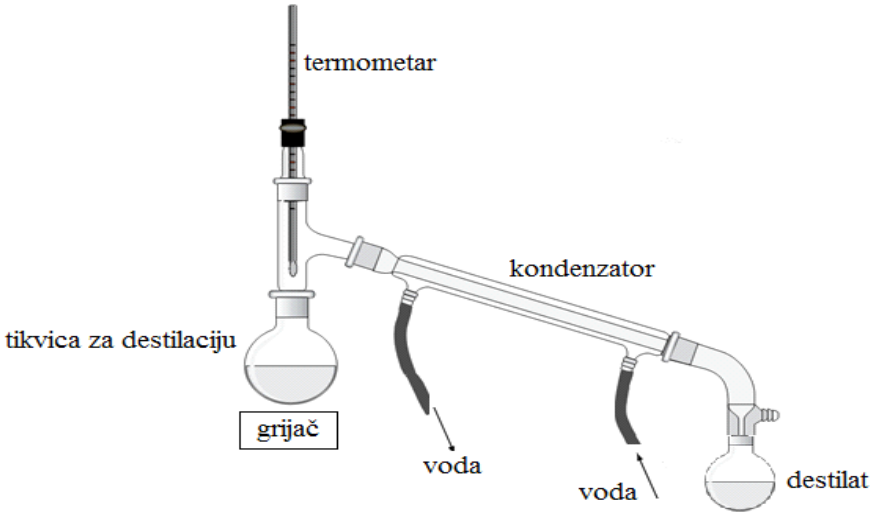
Značajka	Oznaka	Metoda
Staklište	T_{eig}– ekstrapolirana početna temperatura / °C	HRN ISO 11357-2:2009[48]
	T_{mg} – midpoint temperatura / °C	
	T_{efg} – ekstrapolirana konačna temperatura / °C	
	Δc_p– promjena speccifičnog kapaciteta staklišta / Jg^{-1}°C	
Talište	T_{eim} – ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C	HRN ISO 11357-3:2009[48]
	T_{pm} – temperatura u minimumu taljenja / °C	
	T_{efm} – ekstrapolirana konačna temperatura taljenja / °C	
	ΔH_m– toplina taljenja / Jg^{-1}	
Kristalište	T_{eic} – ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C	HRN ISO 11357-3:2009[48]
	T_{pc} – temperatura u maksimumu kristalizacije / °C	
	T_{efc} – ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije / °C	
	ΔH_C– toplina kristalizacije / Jg^{-1}	

DSC mjerenja uobičajeno zahtijevaju provođenje preliminarnog zagrijavanja s ciljem poništavanja toplinske prošlosti uzorka. Posljedično, uzorak je potrebno ohladiti te ponoviti zagrijavanje. Značajke DSC krivulja se određuju iz drugog zagrijavanja. Iznimno, ako je od interesa ispitati svojstva izravno nakon pripreme, DSC značajke se mogu odrediti iz prvog zagrijavanja. Uobičajeno se prvo i drugo zagrijavanje provode u istom temperaturnom intervalu. Standardna brzina zagrijavanja je 20 °C min^{-1}, a dozvoljeno je zagrijavati i brzinom od 10 °C min^{-1}. Nakon postizanja određene temperature preporuča se zadržavanje od 5 minuta na toj temperaturi prije sljedećeg koraka. DSC se, osim za određivanje topline faznih prijelaza, koristi za određivanje topline kemijskih reakcija (npr. reakcija polimerizacije, umrežavanja, oksidacije, razgradnje), određivanje niza termodinamičkih veličina itd.[48]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 Postupak izolacije limonena

Kupljenim narančama odvojen je bijeli (unutarnji) dio kore budući da on uopće ne sadrži ili sadrži vrlo malo limonena. Tako očišćenih 100 g narančine kore prebačeno je u mikser te dobro izmiksano. Tokom miksanja se postepeno dodavalo 300 mL vode. Smjesa se zatim prebacila u tikvicu za destilaciju i dodalo se nekoliko kamenčića za vrenje. Volumen smjese u tikvici nije smio preći polovinu volumena tikvice. Destilacija se provodila pri temperaturi od 98 – 100 °C, uz stalnu kontrolu temperature.[4]



Slika 34. Aparatura za destilaciju limonena iz narančine kore[4]

Zagrijavanje nije smjelo biti naglo da ne bi došlo do prelaska smjese direktno iz tikvice za destilaciju u hladilo. Budući da je voda kontinuirano prelazila u destilat, povremeno su dodane male količine vode u tikvicu za destilaciju. Dobiveni destilat je prebačen u lijevak za odjeljivanje, nakon čega je dodano 50 mL dietiletera. Lijevak je lagano promućkan i ostavljen da bi došlo do odvajanja slojeva. Pri tome se limonen nalazio otopljen u eteru kao gornji sloj, dok je donji sloj bio voda. Voda se ispustila, a gornji sloj se prebacio u novu tikvicu koja je stavljena u vodenu kupelj kako bi se uklonio eter, a ostao limonen.[4]

2.2 Precipitacija pjenastog polistirena

U radu je korišten pjenasti polistiren koji služi za čuvanje predmeta u kutijama pri transportu. Prikupljeni uzorak prebačen je u čašu te pokapan dobivenim limonenom, pri čemu je uzorak prešao u gel stanje. Uzorak je zatim otopljen u 55 mL metiletilketona (otapalo za PS-E). Čaša je stavljena na miješalicu i uz polagano miješanje iz birete se postupno dodavao metanol (neotapalo za PS). U blizini mjesta gdje se dokapavao metanol, otopina je u trenutku postala bijela uslijed taloženja polimera zbog trenutne visoke koncentracije neotapala. Kad se miješanjem sustav ponovo homogenizirao, bjelilo je brzo nestalo. Nastavilo se s dodavanjem metanola dok cijela otopina nije postala mliječno bijela. Cijeli postupak se provodio uz miješanje. Nakon prestanka miješanja gel-faza se skupljala na dnu čaše te se nakon izvjesnog vremena izvršila filtracija. Filter s talogom se zatim stavio na sušenje u sušionik na 80 °C na 8 sati.[4] Konačno je nakon sušenja dobiven precipitirani PS-E ($PS\text{-}E^p$).

2.3 Karakterizacija precipitiranog pjenastog polistirena

2.3.1 Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija upotrijebljena je za određivanje karakterističnih pikova, odnosno utvrđivanje utjecaja precipitacije na strukturu istraživanog PS-E-a. U tu svrhu korišten je FTIR spektrofotometar Spectrum One (PerkinElmer, SAD) (slika 35) u području valnih brojeva 650 - 4000 cm^{-1} uz rezoluciju od 4 cm^{-1}. FTIR spektrogrami uzoraka snimljeni su HATR tehnikom na ZnSe kristalu.

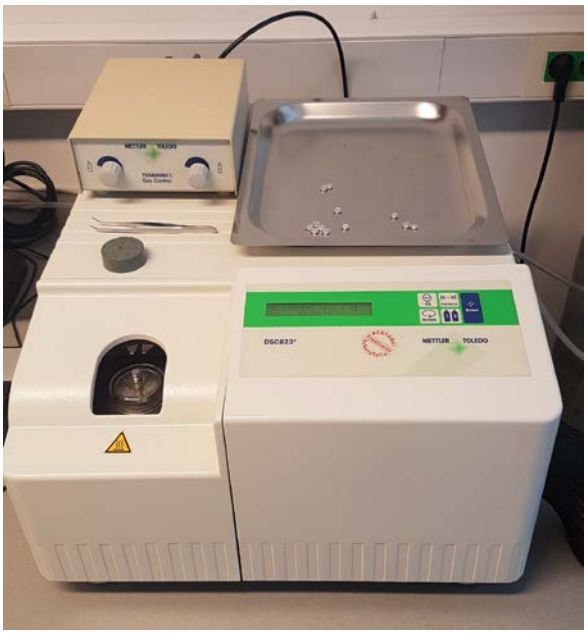


Slika 35. FT-IR spektrometar Spectrum One (Perkin–Elmer) s dodatkom za snimanje HATR tehnikom[4]

HATR tehnika ne zahtijeva posebnu pripremu za analizu. Mora se osigurati dobar kontakt između uzorka i kristala od ZnSe što se postiže pomoću ručice za primjenu sile i odgovarajućeg poklopca (slika 35). Kako bi se kompenzirao utjecaj podloge (npr. kristal ZnSe) na spektar samog uzorka, nužno je prije spektroskopiranja uzorka provesti tzv. referentno mjerenje kojim se snimi spektar podloge na koju je uzorak nanesen ili se snimi okolina uzorka. Na taj način je omogućena tzv. pozadinska korekcija (engl. *background*) i osigurano da dobiveni spektar potječe isključivo od uzorka.[4]

2.3.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Određivanje toplinskih svojstava pripravljenih uzoraka provedeno je u diferencijalnom pretražnom kalorimetru DSC 823^e (Metler Toledo, Švicarska) u struji dušika (30 cm^3min^{-1}) od 25 °C do 300 °C brzinom od 20 °Cmin^{-1}. Aparatura je kalibrirana indijem (T_m=156,8 °C, ΔH_m=58,47 Jg^{-1}), a prije početka rada sustav je stabiliziran 1 sat. Uzorci mase 22,8620 mg (PS-E) i 18,4680 mg (PS-E^p) prešanjem su zatvoreni u aluminijske posudice probušenih poklopaca.



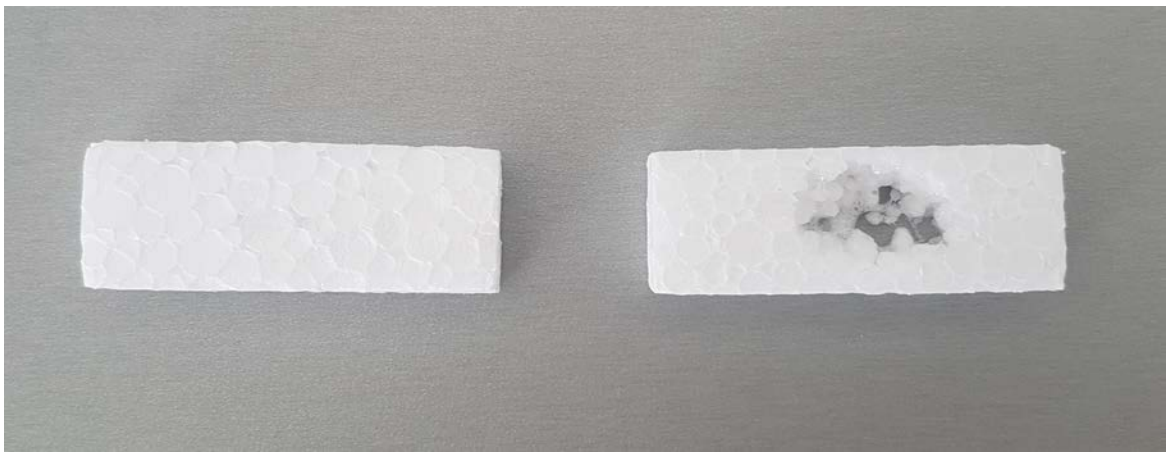
Slika 36. Diferencijalni pretražni kalorimetar DSC823^e (Mettler Toledo)

Rezultat analize je DSC krivulja koja prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. Dobivene krivulje su u svrhu usporedbe svedene na jediničnu masu (normalizirane). Snimanje i obrada podataka provodi se pomoću STAR^e softwarea.

3. REZULTATI

3.1 Primjena izdvojenog limonena na uzorak pjenastog polistirena

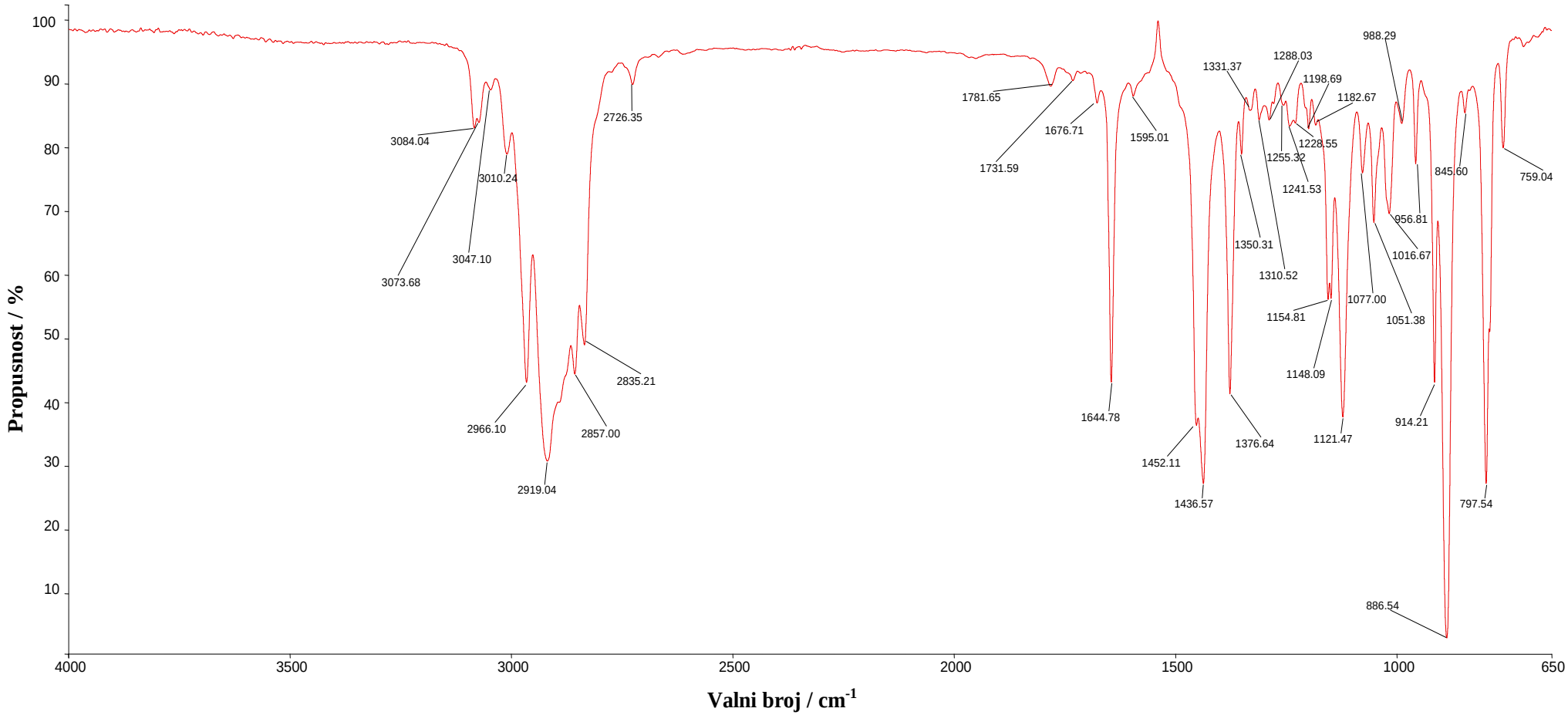
Prema literaturi[4], kada se limonen dokapa na PS-E, on prelazi u gelasti materijal puno veće gustoće, volumen mu se značajno smanjuje, a ne dolazi do njegove razgradnje. Kao što je prikazano na slici 37, utjecaj limonena na pjenasti polistiren provjeren je na način da je par kapi izoliranog limonena kapaljkom preneseno na jedan uzorak prikupljenog pjenastog polistirena, pri čemu se uzorak počeo otapati čim je došao u dodir s limonenom.



Slika 37. Netaknut uzorak PS-E-a te uzorak koji je pokapan limonenom

3.2. Infracrvena spektroskopija

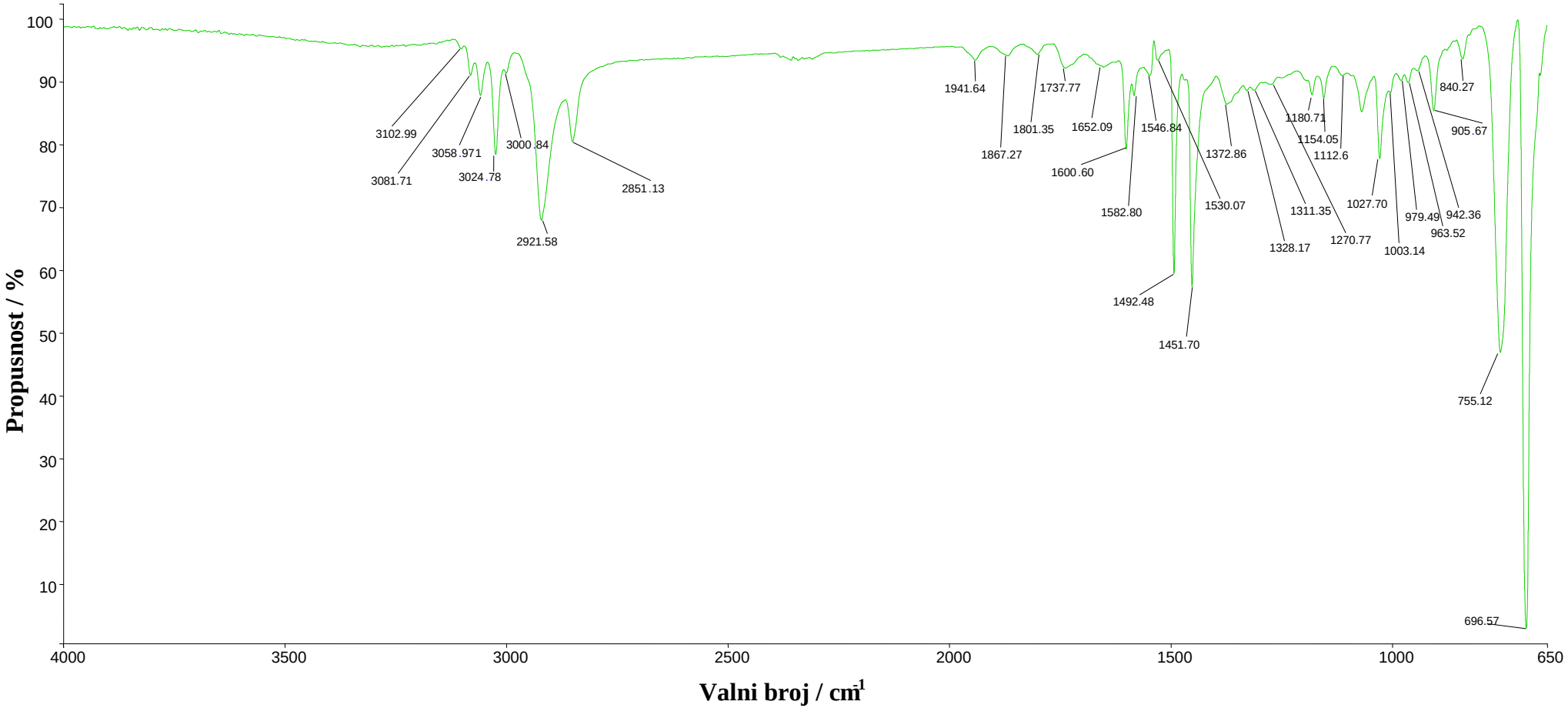
FT-IR spektrogram izoliranog limonena prikazan je na slici 38, a valni brojevi vibracijskih vrpci u tablici 5. Spektrogrami istraživanih uzoraka PS-E i PS-E^p prikazani su na slikama 39 i 40, a valni brojevi vibracijskih vrpci dani su u tablici 6.



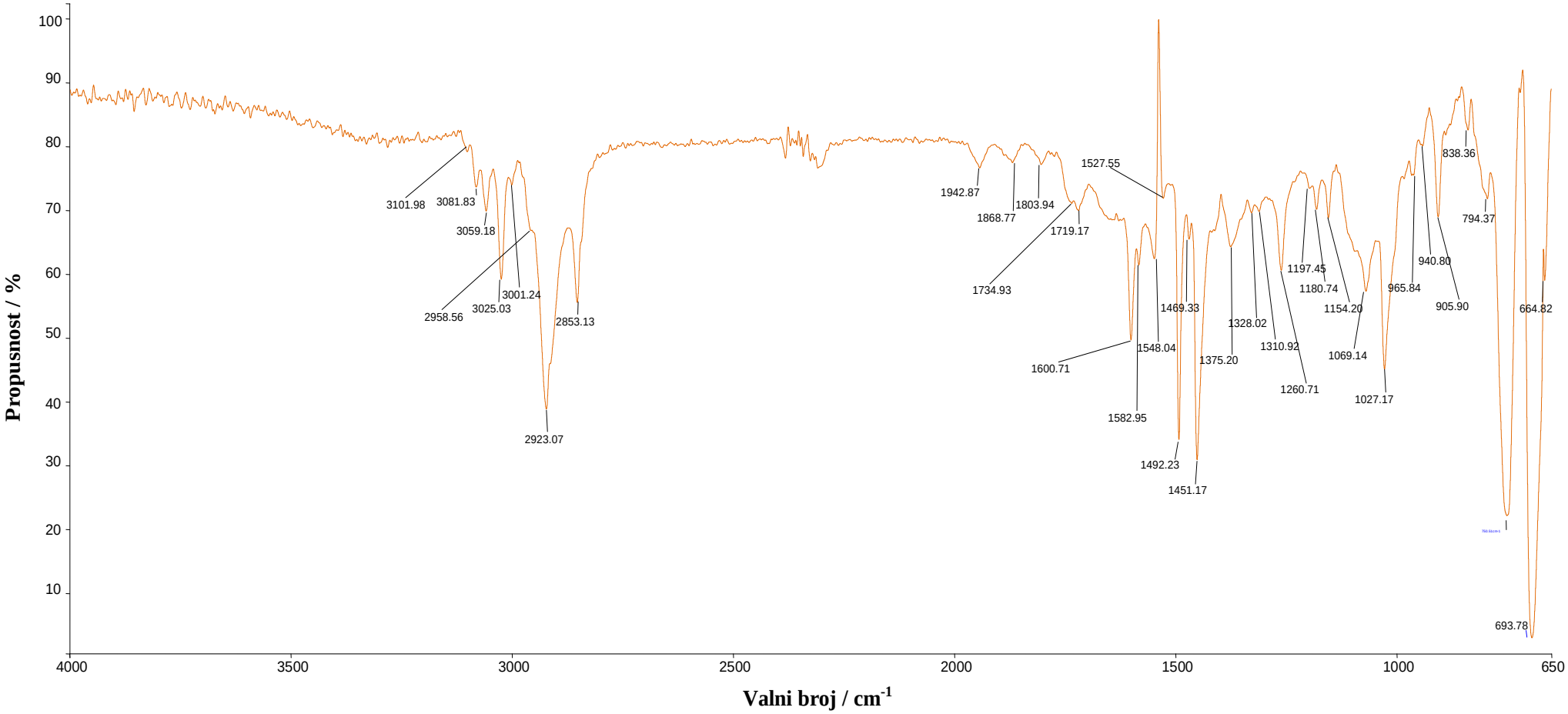
Slika 38. FT-IR spektrogram izoliranog limonena

Tablica 5. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci limonena, izraženi u cm^{-1}

Valni broj	**Značajke valnog broja[51]**	**Valni broj**	**Značajke valnog broja[51]**
3084	Istezanje C-H veze iz aromatskog prstena	**1199**	Savijanje u ravnini C-H veze iz aromatskog prstena
3074	Istezanje C-H veze iz aromatskog prstena	**1183**	Savijanje u ravnini C-H veze iz aromatskog prstena
3047	Istezanje C-H veze iz aromatskog prstena	**1155**	Savijanje u ravnini C-H veze iz aromatskog prstena
3010	Istezanje C-H veze iz aromatskog prstena	**1148**	Savijanje u ravnini C-H veze iz aromatskog prstena
2966	Asimetrično istezanje C-H veze iz CH_3 skupine	**1121**	Savijanje u ravnini C-H veze iz aromatskog prstena
2919	Asimetrično istezanje C-H veze iz CH_2 skupine	**1077**	Savijanje u ravnini C-H veze iz aromatskog prstena
2857	Simetrično istezanje C-H veze iz CH_3 skupine	**1051**	Savijanje u ravnini C-H veze iz aromatskog prstena
2835	Simetrično istezanje C-H veze iz CH_2 skupine	**1017**	Savijanje u ravnini C-H veze iz aromatskog prstena
1645	Istezanje C=C veze	**988**	Savijanje =C-H veze
1452	Simetrično savijanje u ravnini C-H veze iz CH_2 skupine	**957**	Savijanje =C-H veze
1437	Simetrično savijanje u ravnini C-H veze iz CH_2 skupine	**914**	Savijanje =C-H veze
1377	Simetrično savijanje u ravnini C-H veze iz CH_3 skupine	**887**	Savijanje izvan ravnine =C-H veze iz aromatskog prstena
1255	Savijanje u ravnini C-H veze iz aromatskog prstena	**846**	Savijanje izvan ravnine =C-H veze iz aromatskog prstena
1242	Savijanje u ravnini C-H veze iz aromatskog prstena	**798**	Savijanje izvan ravnine =C-H veze iz aromatskog prstena
1229	Savijanje u ravnini C-H veze iz aromatskog prstena	**795**	Savijanje izvan ravnine =C-H veze iz aromatskog prstena



Slika 39. FT-IR spektrogram PS-E-a



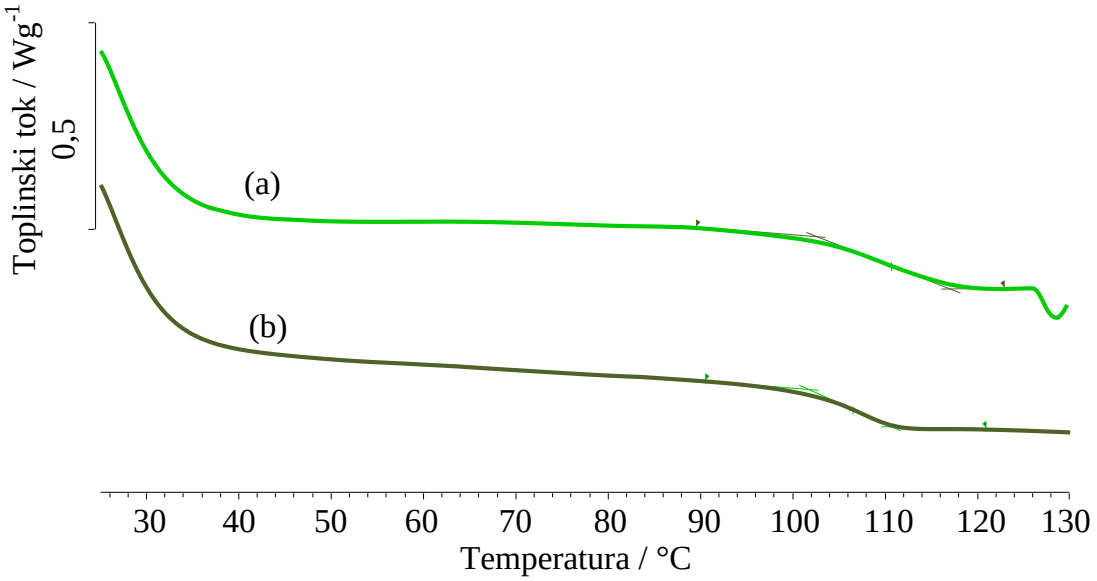
Slika 40. FT-IR spektrogram PS-E^{p}-a

Tablica 6. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci istraživanih uzoraka PS-E i PS-E^p, izraženi u cm^{-1}

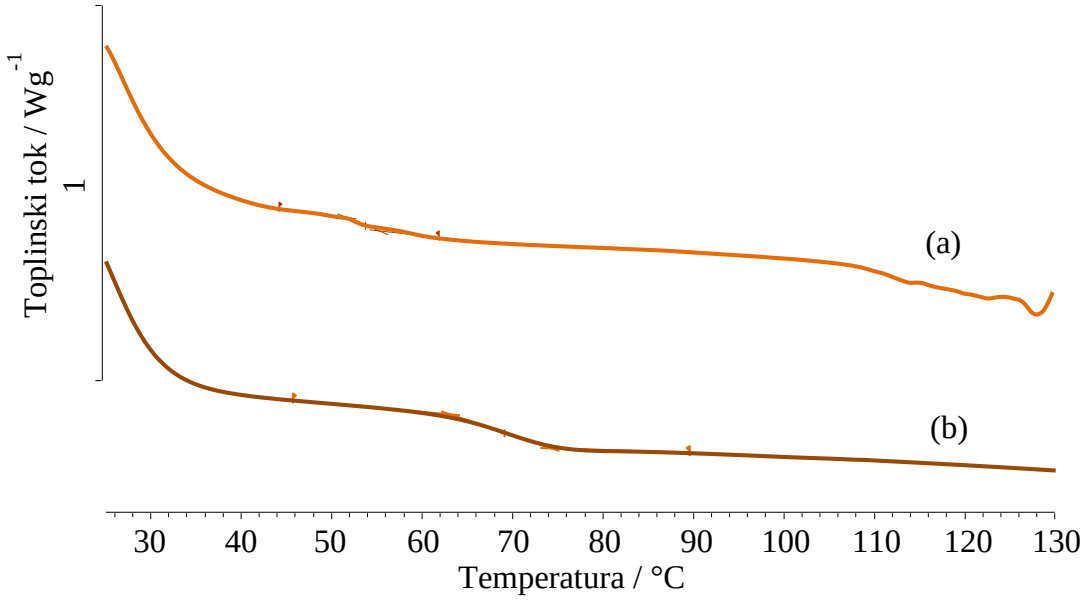
PS-E		**PS-E^p**		**PS-E**		**PS-E^p**	
Valni broj	**Značajka[45,51]**	**Valni broj**	**Značajka[45,51]**	**Valni broj**	**Značajka[45,51]**	**Valni broj**	**Značajka[45,51]**
3103	Apsorpcija aromatskog prstena	**3102**	Apsorpcija aromatskog prstena	**1492**	Istezanje aromatskog prstena	**1492**	Istezanje aromatskog prstena
3082	Apsorpcija aromatskog prstena	**3082**	Apsorpcija aromatskog prstena	**1452**	Istezanje aromatskog prstena	**1451**	Istezanje aromatskog prstena
3059	Apsorpcija aromatskog prstena	**3059**	Apsorpcija aromatskog prstena	**1373**	Simetrično savijanje u ravnini C-H veze	**1375**	Simetrično savijanje u ravnini C-H veze
3025	Apsorpcija aromatskog prstena	**3025**	Apsorpcija aromatskog prstena	**1328**	C-H savijanje	**1328**	C-H savijanje
3001	Apsorpcija aromatskog prstena	**3001**	Apsorpcija aromatskog prstena	**1311**	C-H savijanje u ravnini	**1311**	C-H savijanje u ravnini
2922	Asimetrično C-H istezanje iz – CH_2 skupine	**2923**	Asimetrično C-H istezanje iz – CH_2 skupine	**1271**	C-H savijanje u ravnini	**1261**	C-H savijanje u ravnini
2851	Simetrično C-H istezanje iz – CH_2 skupine	**2853**	Simetrično C-H istezanje iz – CH_2 skupine	**1181**	C-H savijanje u ravnini	**1181**	C-H savijanje u ravnini
1942	C-H istezanje	**1943**	C-H istezanje	**1154**	C-H savijanje u ravnini	**1154**	C-H savijanje u ravnini
1867	C-H istezanje	**1859**	C-H istezanje	**1028**	C-H savijanje u ravnini	**1027**	C-H savijanje u ravnini
1801	C-H istezanje	**1804**	C-H istezanje	**964**	C-H savijanje izvan ravnine	**966**	C-H savijanje izvan ravnini
1738	C-H istezanje	**1735**	C-H istezanje	**942**	C-H savijanje izvan ravnine	**941**	C-H savijanje izvan ravnine
1652	C-H istezanje	**1719**	C-H istezanje	**906**	C-H savijanje izvan ravnine	**906**	C-H savijanje izvan ravnine
1601	Istezanje aromatskog prstena	**1601**	Istezanje aromatskog prstena	**840**	C-H savijanje izvan ravnine	**838**	C-H savijanje izvan ravnine
1583	Istezanje C-C veze aromatskog prstena	**1583**	Istezanje C-C veze aromatskog prstena	**755**	C-H savijanje izvan ravnine, monosuptituirani prsten	**751**	C-H savijanje izvan ravnine, monosupstituirani prsten
1547	Istezanje C-C veze aromatskog prstena	**1548**	Istezanje C-C veze aromatskog prstena	**697**	C-H savijanje izvan ravnine, monosupstituirani prsten	**694**	C-H savijanje izvan ravnine, monosuptituirani prsten
1530	Istezanje C-C veze aromatskog prstena	**1528**	Istezanje C-C veze aromatskog prstena				

3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Normalizirane DSC krivulje istraživanih uzoraka snimljene u inertu prikazane su na slikama 41 i 42. Značajke DSC krivulja, određene prema primjeru na slici 33, prikazane su u tablici 7.



Slika 41. Normalizirane DSC krivulje prvog (a) i drugog (b) zagrijavanja PS-E-a.



Slika 42. Normalizirane DSC krivulje prvog (a) i drugog (b) zagrijavanja PS-E^{p}-a.

Tablica 7. Značajke DSC krivulja istraživanih uzoraka

Značajke			Uzorak	
			PS-E	**PS-E^p**
1° zagrijavanje	T_g / °C	T_{eig}	102	51
		T_{mg}	110	53
		T_{efg}	117	55
	Δc_p / $Jg^{-1}{}^oC^{-1}$		0,384	0,099
2° zagrijavanje	T_g / °C	T_{eig}	101	63
		T_{mg}	106	69
		T_{efg}	110	74
	Δc_p / $Jg^{-1}{}^oC^{-1}$		0,275	0,271

4. RASPRAVA

4.1 Infracrvena spektroskopija

S ciljem potvrđivanja strukture limonena, snimljen je FT-IR spektrogram izoliranog limonena koji je prikazan na slici 38, a valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci prikazani su u tablici 5. Usporedbom dobivenog spektrograma, odnosno karakterističnih pikova (slika 38, tablica 5) s dostupnom literaturom[50], može se potvrditi da je doista riječ o limonenu. Neke od karakterističnih apsorpcijskih vrpci koje to potvrđuju su apsorpcijske vrpce 2966 i 2857 cm^{-1} koje predstavljaju asimetrično i simetrično istezanje C-H veze iz CH_3 skupine, apsorpcijske vrpce 2920 i 2835 cm^{-1} koje predstavljaju asimetrično i simetrično istezanje C-H veze iz CH_2 skupine, apsorpcijska vrpca 1645 cm^{-1} koja predstavlja istezanje C=C veze te apsorpcijska vrpca 1377 cm^{-1} koja predstavlja simetrično savijanje u ravnini C-H veze iz CH_3 skupine.[50]

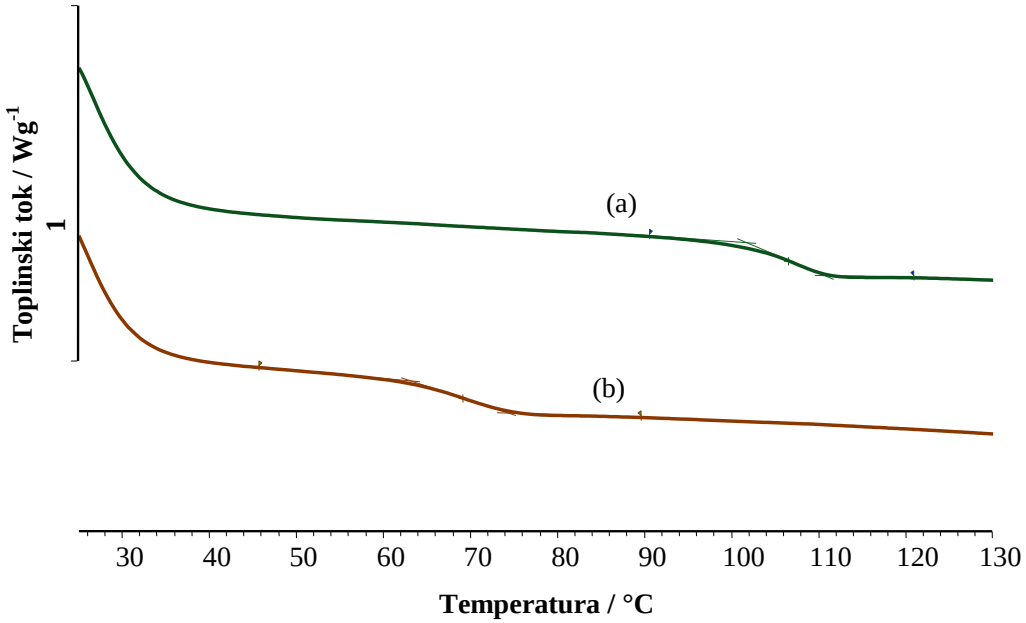
Snimljen je FT-IR spektrogram PS-E-a i prikazan je na slici 39, a valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci prikazani su u tablici 6. FT-IR spektrogram precipitiranog PS-E-a ($PS\text{-}E^p$) prikazan je na slici 40, a valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci također su dani u tablici 6.

Karakteristični spektar polistirena pokazuje vrpce pri 2922 i 2850 cm^{-1} koje odgovaraju asimetričnom i simetričnom C-H istezanju iz $-CH_2$ skupine. Tipične apsorpcije aromatskog prstena prisutne su između 3100 i 3000 cm^{-1}, CH istezanje, *overton* i kombinacija vrpci u području 2000 – 1650 cm^{-1}, istezanje aromatskog prstena pri 1600, 1494 i 1450 cm^{-1}, C-H savijanje u ravnini u području 1300 – 1000 cm^{-1} te C-H savijanje izvan ravnine u području 900 – 600 cm^{-1}. Dva oštra pika pri 756 i 699 cm^{-1} upućuju na to da je riječ o monosupstituiranom prstenu.[45,51] S obzirom na identificirane karakteristične vrpce prisutne u polistirenu, prikazane u tablici 6, potvrđeno je da je doista riječ o polistirenu.

Usporedbom dobivenih spektrograma, odnosno najznačajnijih vibracijskih vrpci PS-E-a i $PS\text{-}E^p$-a danih u tablici 6, može se zaključiti da nema značajne razlike između valnih brojeva vibracijskih vrpci PS-E-a i $PS\text{-}E^p$-a. Time se može zaključiti da precipitacija nije značajno utjecala na pomak vibracijskih vrpci PS-E-a i $PS\text{-}E^p$-a.

4.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Određivanje utjecaja precipitacije na toplinska svojstava PS-E-a provedeno je primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije u struji dušika. Rezultat analize su normalizirane DSC krivulje prikazane na slikama 41 i 42. Na temelju prikazanih DSC krivulja određene su karakteristične temperature staklastog prijelaza istraživanih PS-E-a i PS-E^p-a (tablica 7). DSC krivulja drugog zagrijavanja PS-E-a (slika 41) pokazuje staklište (T_{eig}) pri 101 ^oC, (T_{mg}) pri 106 ^oC i (T_{efg}) pri 110 ^oC dok je specifični toplinski kapacitet (Δc_p) 0,275 $Jg^{-1o}C^{-1}$. Prema literaturi[52], staklište polistirena se nalazi u području 80-105 ^oC. S obzirom na dobivene krivulje, staklište uzorka PS-E-a se nalazi u području 100-110 °C što odgovara polistirenu.



Slika 43. Normalizirane DSC krivulje drugog zagrijavanja PS-E-a (a) i PS-E^p-a (b)

Kod DSC krivulja prvog i drugog zagrijavanja PS-E^p-a (slika 43) uočavaju se značajne razlike u odnosu na DSC krivulje PS-E-a (slika 41). DSC krivulja drugog zagrijavanja PS-E^p-a (slika 42) pokazuje staklište (T_{eig}) pri 63 °C, (T_{mg}) pri 69 °C i (T_{efg}) pri 74 °C dok specifični toplinski kapacitet iznosi (Δc_p) 0,271 $Jg^{-1o}C^{-1}$. Precipitirani PS-E^p u drugom zagrijavanju pokazuje staklište koje je za 38 °C (T_{eig}), 37 °C (T_{mg}) i 36 °C (T_{efg}) niže u odnosu na drugo zagrijavanje PS-E-a (slika 43), dok je specifični toplinski kapacitet gotovo jednak, odnosno manji samo za 0,004 $Jg^{-1o}C^{-1}$. U postupku precipitacije kao otapalo

korišten je metanol. Obzirom da je sušenje uzorka provedeno pri 80 °C, što je značajno više od temperature vrelišta metanola (64,5 °C)[53], nije vjerojatno da je metanol imao utjecaj na staklište polistirena. S druge strane, obzirom na znatno sniženo staklište PS-E^{p}-a može se zaključiti da je uzrok tome najvjerojatnije zaostali limonen koji u postupku precipitacije nije uklonjen u potpunosti. Rezultati FT-IR analize nisu u skladu s rezultatima DSC analize, odnosno na dobivenom spektru PS-Ep-a nisu uočene karakteristične vrpce koje bi odgovarale eventualno prisutnome limonenu. Konačno, može se zaključiti da precipitacija u ovom slučaju nije dobra metoda za odvajanje PS-E-a od limonena.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je ustvrditi mogućnost primjene limonena kao ekološkog otapala u procesu oporabe pjenastog polistirena. Također, primjenom infracrvene spektroskopije i diferencijalne pretražne kalorimetrije cilj je bio odrediti utjecaj precipitacije na strukturu i toplinska svojstva PS-E-a. Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Usporedbom dobivenih spektrograma, odnosno najznačajnijih vibracijskih vrpci PS-E-a i PS-E^p-a, može se zaključiti da nema značajne razlike između valnih brojeva vibracijskih vrpci navedenih istraživanih uzoraka te da precipitacija nije značajno utjecala na pomak vibracijskih vrpci PS-E-a i PS-E^p-a.
- Temeljem prikazanih DSC krivulja i karakterističnih temperatura staklišta istraživanih PS-E-a i PS-E^p-a, može se zaključiti da je postupak precipitacije značajno utjecao na staklište PS-E-a.
- PS-E^p u odnosu na PS-E pokazuje značajno niže vrijednosti staklišta za čak 38 ^{o}C (T_{eig}), 37 ^{o}C (T_{mg}) i 36 ^{o}C (T_{efg}), dok je specifični toplinski kapacitet manji samo za 0,004 Jg^{-1o}C^{-1}. Mogući uzrok znatno sniženom staklištu je najvjerovatnije zaostali limonen. Rezultati FT-IR analize nisu u skladu s rezultatima DSC analize, odnosno na dobivenom spektru PS-Ep-a nisu uočene karakteristične vrpce koje bi odgovarale eventualno prisutnome limonenu. Može se zaključiti da precipitacija u ovom slučaju nije dobra metoda za odvajanje PS-E-a od limonena.

6. LITERATURA

1.URL: https://www.chemicalsafetyfacts.org/polystyrene-post/ (30.1.2018)

2. URL: http://www.madehow.com/Volume-1/Expanded-Polystyrene-Foam-EPF.html (30.1.2018)

3. *Filip Prerbeg*, Pola stoljeća stiropora, URL: http://www.gradimo.hr/clanak/pola-stoljeca-stiropora/24300 (17.2.2018)

4. *Matko Erceg*, Struktura i svojstva polimera – priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2015.

5. URL: https://sh.wikipedia.org/wiki/Polistiren (30.1.2018)

6. URL: https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?page=3&hr=polikondenzacijski+polimer (30.1.2018)

7. URL: https://www.creativemechanisms.com/blog/polystyrene-ps-plastic (30.1.2018)

8. URL: http://www.innova.com.br/en/produtos (17.4.2018)

9. URL: http://horecapack.com/hr/proizvodi (17.4.2018)

10. URL: http://www.tapiker.hr/hrvatski/detalji-proizvoda_9/stiropor-kugle-set-50-1_5492/ (30.1.2018)

11. URL: http://www.arhiteko.hr/menu.html?http://www.arhiteko.hr/_polistiren.html (30.1.2018)

12. URL: http://geofoam.syr.edu/GRC_Manufacture.asp (1.2.2018)

13. URL: http://www.fpmfoam.com/how-is-eps-manufactured.htm (17.4.2018)

14. URL: http://www.civil.utah.edu/~bartlett/Geofoam/3a%20%20JACKON%20presentasjon%20EPS%202011%20Lillestrom%20-%20final%202011-03-28%20RWA.pdf (17.4.2018)

15. URL: http://www.ariesgrad.com/default.asp?cms=GHJIHF (1.2.2018)

16. URL: https://www.webgradnja.hr/specifikacije/384/kempor-ekspandirani-polistiren-stiropor-eps/ (27.2.2018)

17. URL: http://www.hotwiresystems.com/what-is-polystyrene-eps-xps-different-uses-of-polystyrene/ (30.1.2018)

18. URL: http://www.eistra.info/sadrzaj/trebam-ponudu-za-izradu-stiropor-fasade/9906_11 (27.2.2018)

19. URL: http://stirodurart.rs/galerija/ambalaza-od-stiropora.html (27.2.2018)

20. URL: http://eps-compactor.org/tag/eps-recycling-news/ (18.4.2018)
21. *Josipa Udiković:* Osnovni tipovi i uporabna svojstva pjenećeg polistirena Okirol, URL: file:///C:/Users/DELL/Downloads/34_37udikovic1_2008.pdf (13.3.2018)
22. URL: http://www.eps.co.uk/pdfs/eps_and_the_environment.pdf (18.4.2018)
23. URL: http://www.polymos.com/en/Environment/Materials-and-the-environment (18.4.2018)
24. URL: http://www.fzoeu.hr/hr/gospodarenje_otpadom/red_prvenstva_gospodarenja_otpadom/ (20.2.2018)
25. URL: http://www.zatostovolimzadar.hr/gospodarenje_otpadom02.php (20.2.2018)
26. Narodne novine (NN 3/2017), URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_01_3_120.html (20.2.2018)
27. URL: http://www.epsrecycling.org/eps-recycling (20.2.2018)
28. *Kogler K.*, Life and waste recycling, URL: www.ec.europa.eu/environment/life/publications/lifepublications/lifefocus/documents/recycling.pdf (20.2.2018)
29. *John Kelly*, How does polystyrene recycling work?, URL: https://science.howstuffworks.com/environmental/green-science/polystyrene-recycling.htm (30.1.2018)
30. URL: http://zg-magazin.com.hr/kako-se-oznacava-pojedina-vrsta-plastike/ (18.4.2018)
31. URL: http://www.deltawayenergy.com/wte-tools/wte-anatomy/ (15.2.2018)
32. *D. Opsenica, M. Šercer, G. Barić*, Oporaba plastike i gume, MTG topograf, Zagreb, 2000.
33. BPF EPS Group, URL: http://www.eps.co.uk/sustainability/recycling_practicalities.html (21.2.2018)
34. *Šercer, M., Opsenica, O., Barić, G.*: Oporaba plastike i gume, mtg topograf d.o.o., Zagreb, 2000.
35. *Čatić, I.*: Proizvodnja polimernih tvorevina, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006.
36. *Al-Salem S.M., Lettieri P., Baeyens J.*: Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW), URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X09002190?via%3Dihub#bbib69 (5.3.2018)

37. *Achilias D.S., Kanellopoulou, Megalokonomos P., Lappas A.A., Anatonakou E.*: Chemical Recycling of Polystyrene by Pyrolysis: Potential Use of the Liquid Product for the Reproduction of Polymer, URL: http://www.academia.edu/5881888/Chemical_Recycling_of_Polystyrene_by_Pyrolysis_Potential_Use_of_the_Liquid_Product_for_the_Reproduction_of_Polymer (15.3.2018)
38. *Achilias D.S., Roupakias C., Megalokonomos P., Lappas A.A., Anatonakou E.V.*: Chemical recycling of plastic waste made from polyethylene and polypropylene, URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407009478?via%3Dihub (21.2.2018)
39. *Acierno S., Carotenuto C., Pecce M.*: Compressive and Thermal Properties of Recycled EPS Foams, URL: https://www.researchgate.net/publication/232876332_Compressive_and_Thermal_Properties_of_Recycled_EPS_Foams (23.4.2018)
40. URL: https://news.unipack.ru/49688/ (22.2.2018)
41. *Kazuyuki Hattori,* Recycling of Expanded Polystyrene Using Natural Solvents, URL: https://www.intechopen.com/books/recycling-materials-based-on-environmentally-friendly-techniques/recycling-of-expanded-polystyrene-using-natural-solvents (22.2.2018)
42. *J. S. Garcia Bobadilla, M. C. Riano Alvarez, J. M. Suarez Olave, M. V. Rodriguez,*Using Oranges for Styrofoam Recycling, URL: https://prezi.com/4upajaklo0pl/using-oranges-for-styrofoam-recycling/ (22.2.2018)
43. *M. T. García, I. Gracia, G. Duque, A. de Lucas, J. F. Rodríguez,* Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process, URL: http://www.afinitica.com/arnews/sites/default/files/techdocs/XPS%20Solvents.pdf (22.2.2018)
44. URL: https://elixinol.com/hr/blog/terpenoids-hemp-d-limonene/ (27.2.2018)
45. *B. Stuart* , Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Ltd, England, 2004.
46. *T. Kovačić,* Struktura i svojstva polimera, Sveučilište u Splitu, Split, 2010.
47. *M. Jakić,* Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2014.
48. *HRN ISO 11357-3*: 2009 Plastika - Diferencijalna pretražna kalorimetrija - 3. dio: Određivanje tališta, kristališta i topline taljenja i kristalizacije.
49. *HRN ISO 11357-2*: 2009 Plastika - Diferencijalna pretražna kalorimetrija - 2. dio: Određivanje temperature staklastog prijelaza.

50. *T. I. N. Ezejiofor, N. V. Eke, R. I. Okechukwu, R. N. Nwoguikpe, C. M. Duru*, Waste to wealth: Industrial raw materials potential of peels of Nigerian sweet oreange (Citrus sinensis), African Journal of Biotechnology 10(33) (2011) 6257-6264.
51. *H. Günzler, H-U. Gremlich*, Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb, 2006.
52. *M. Erceg*, Prerada plastike i gume, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2015.
53. *Z. Janović*, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011.