



Innovative value chain development
for sustainable plastics in Central Europe

www.plastice.org

Bioplasty – ich perspektíva a nová legislatíva

Dušan Bakoš
STU Bratislava

CHÉMIA 2013 Liptovský Ján, 25. – 27. septembra 2013
Plasty a relevantná chemická legislatíva



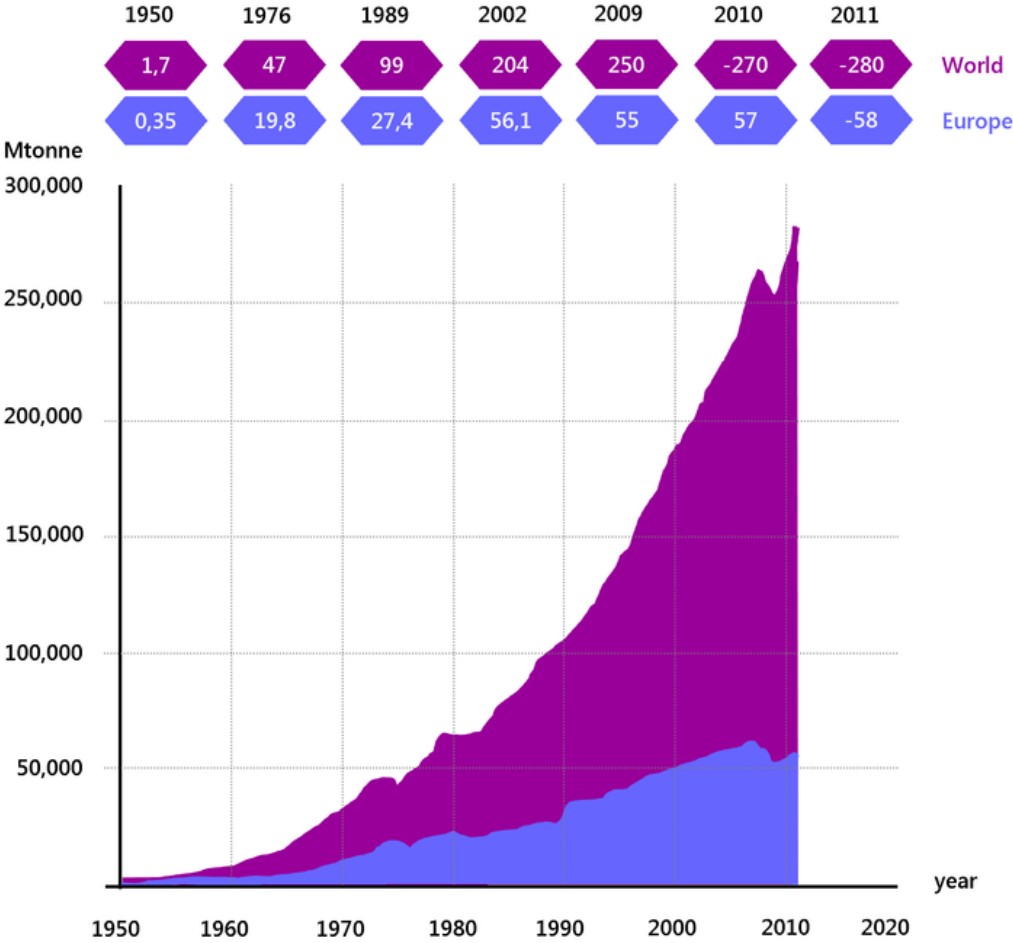
**CENTRAL
EUROPE**
COOPERATING FOR SUCCESS.



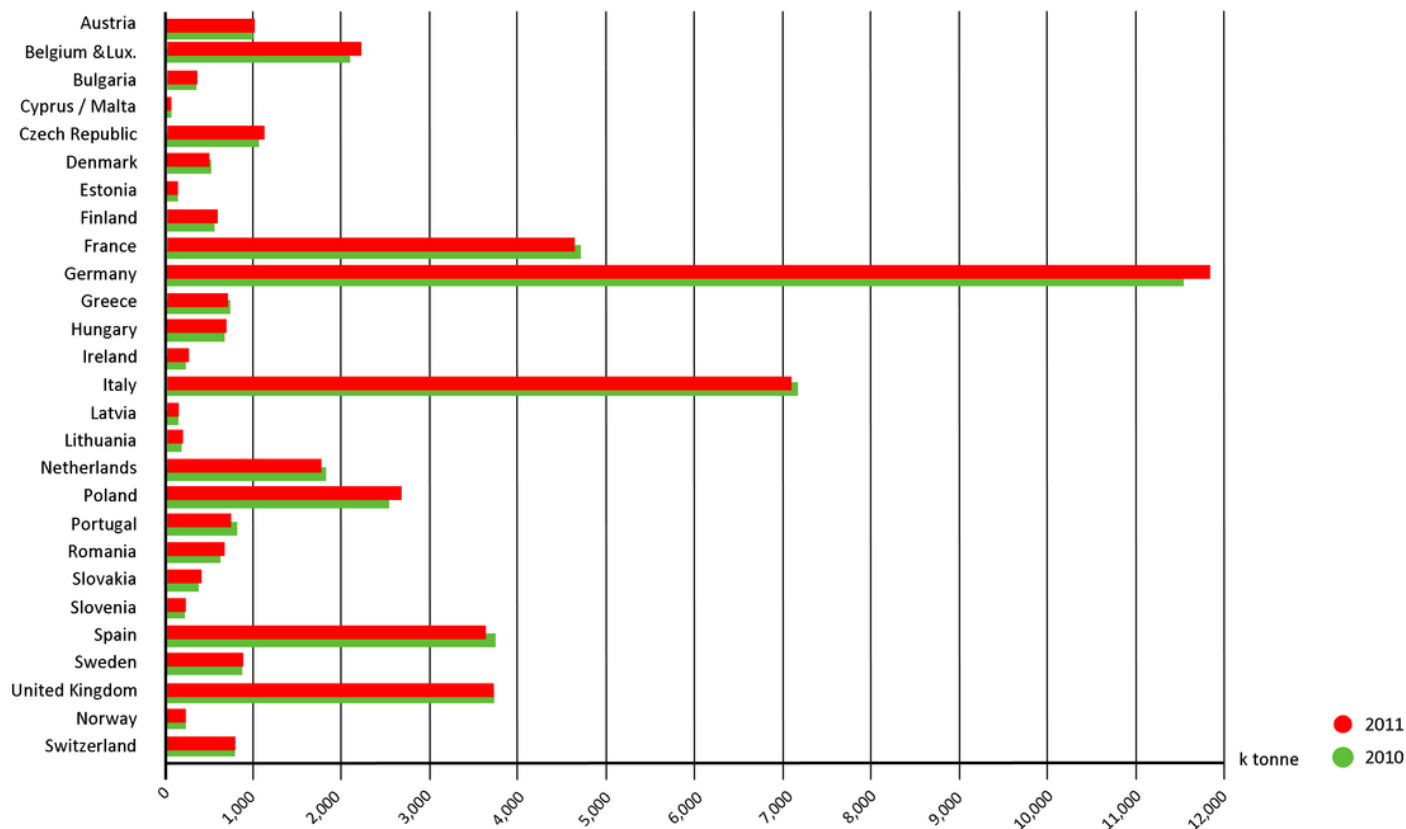
EUROPEAN UNION
EUROPEAN REGIONAL
DEVELOPMENT FUND

This project is implemented through the CENTRAL EUROPE programme co-financed by the ERDF

PRODUKCIA PLASTOV VO SVETE

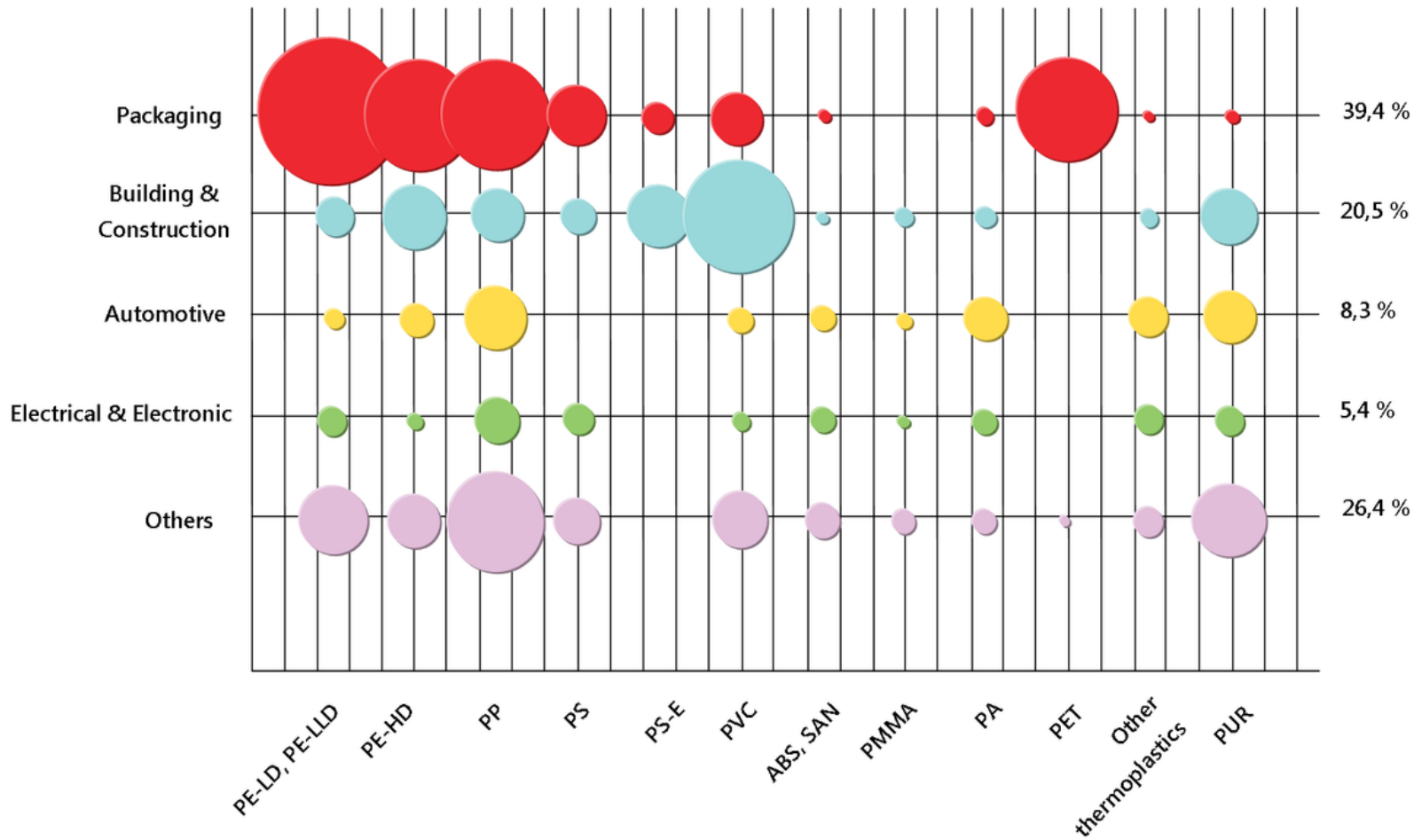


DOPYT PO PLASTOCH



Ďalšie informácie o klasickom priemysle plastov možno nájsť na stránke Plastics Europe Association:
<http://www.plasticseurope.org/plastics-industry/market-and-economics.aspx>

SPOTREBA PLASTOV



Giant Pollution Mass at Sea

When an oceanic garbage patch the size of Texas dumps some of its treasures along the West Coast this summer, By Marsha Walton -- CNN

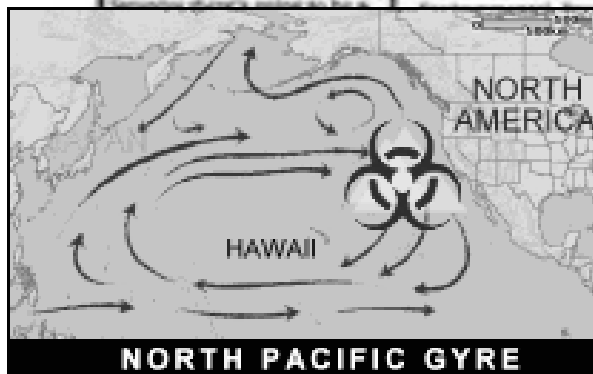


VÝZVY

Plastic Litter and Waste Cleanup Costs Approach a Billion Dollars ...

Calling environ

- ▲ Prekonať problémy s plastovým odpadom.
- ▲ Nahradiť nedegradovateľné polyméry z fosílnych zdrojov biodegradovateľnými plastami.
- ▲ Dostať bioplasty z obnoviteľných zdrojov na trh.

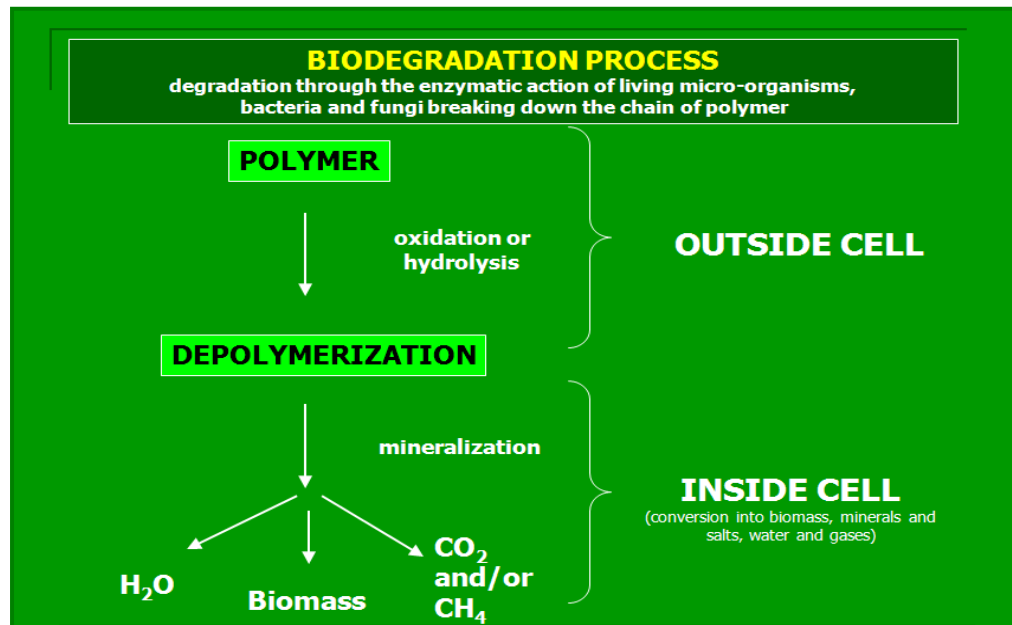


TRASHED !!!!

Across the Pacific Ocean, *Plastics, Plastics, Everywhere*

Texas sized trash mass floating in the North Pacific Ocean. An "eyes-on" report ... Charles Moore/ Natural History v.112, n.9, Nov. 2003

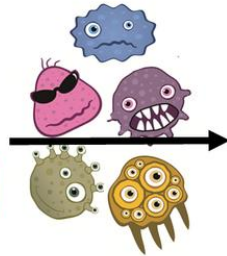
BIODEGRADOVATEĽNÉ PLASTY



BIODEGRADÁCIA PLASTOV



AERÓBNA DEGRADÁCIA



OXID UHLIČITÝ

+



VODA

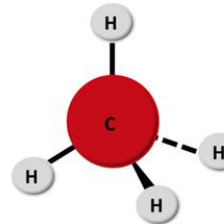
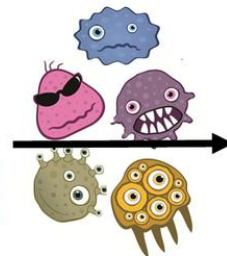
+



BIOMASA



ANAERÓBNA DEGRADÁCIA



METÁN

+



VODA

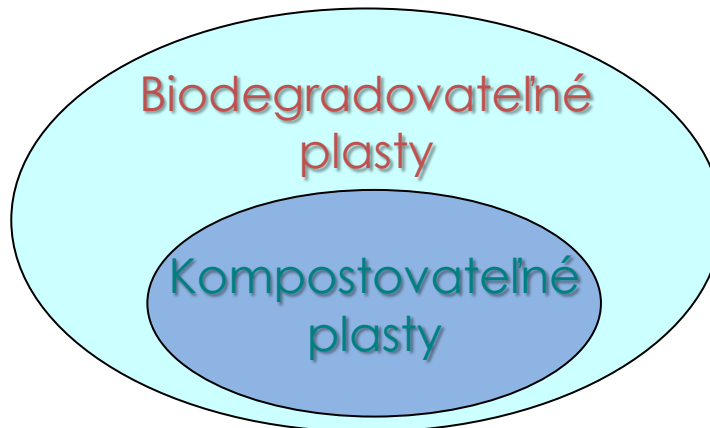
+



BIOMASA

Kompostovateľné plasty

Priemyselné kompostovanie je proces pri ktorom prebieha rozklad biodegradovateľného odpadu na stabilné, nezávadné produkty, ktoré sa ďalej používajú v pôdohospodárstve. Uskutočňuje pri vyšších teplotách v porovnaní s domácim kompostovaním; teplota kompostovacej haldy by mala byť vyššia ako 60 °C najmenej jeden týždeň, aby sa odstránili patogény. V súlade s **normou EN 13432**, musí byť **mineralizovaných 90 %** materiálu/výrobkov za **menej ako 6 mesiacov**. Kompostovateľné plasty počas kompostovania fragmentujú a mineralizujú. Dôležité je, aby čas potrebný pre degradáciu bioplastov bol v zhode s cyklom kompostovania.



Výrobok ktorý je „kompostovateľný“ musí byť biodegradovateľný.
Ale opačná logika nemusí byť pravdivá.

Kompostovateľné plasty



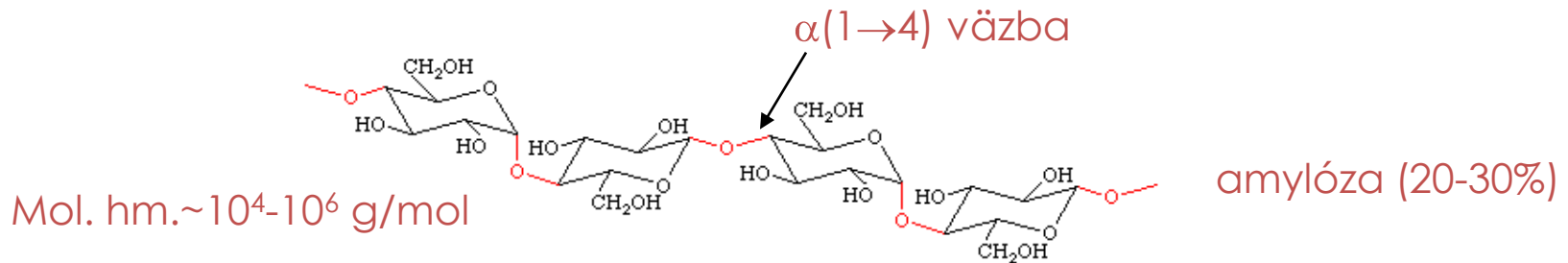
Kompostovanie je programom pre nakladanie s odpadmi a aplikácie v poľnohospodárstve pri rozvoji biodegradovateľných plastov

Príklady použitia biodegradovateľných plastov

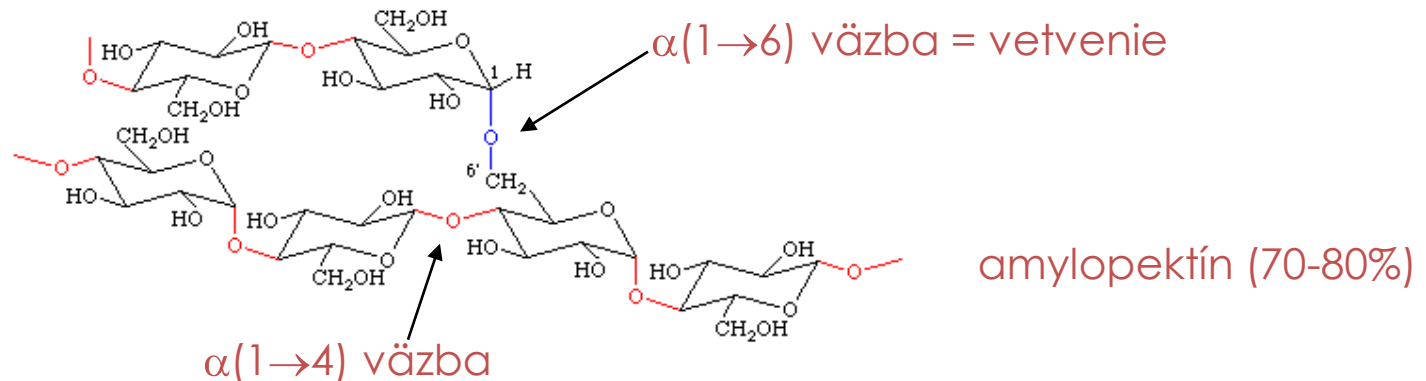


Pri sledovaní cieľov **udržateľného rozvoja** a obmedzenia **environmentálnych dopadov biodegradovateľné plasty z obnoviteľných zdrojov** logicky znamenajú najlepšiu alternatívu, no musí sa urobiť všetko čo je v našich silách aby sme optimalizovali používanie nebiodegradovateľných plastov z neobnoviteľných zdrojov.

Molekuly škrobu



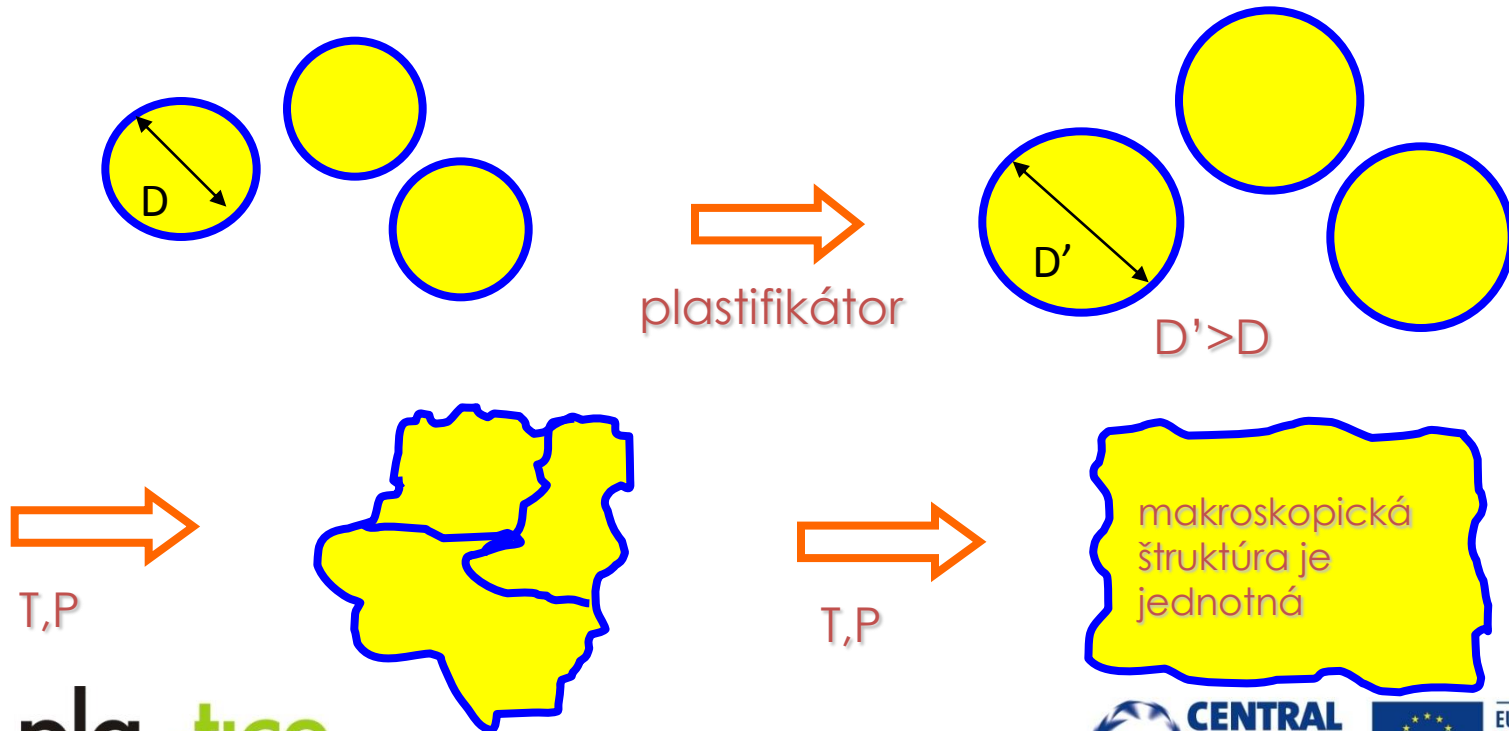
Mol. hm. $\sim 10^6 - 10^8$ g/mol



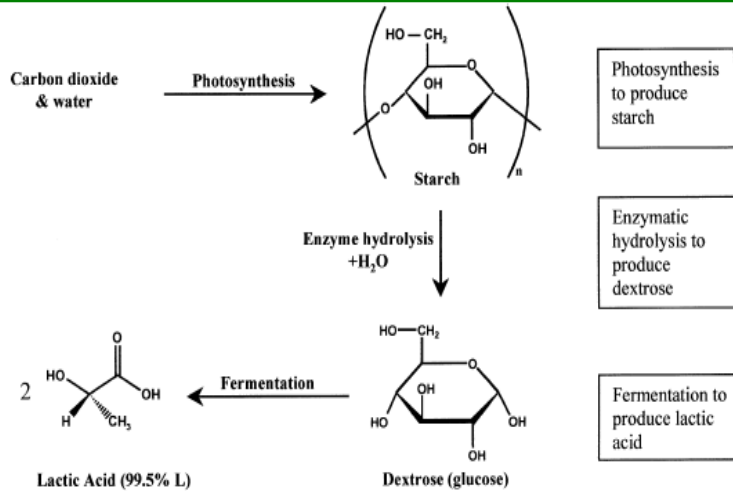
Vetvenie nedovoľuje veľa interakcií; štruktúra je dostupná; škrob je hydratovaný.

Spracovanie škrobu

- V literatúre sa používajú termíny “termoplastický”, “deštruktúrovaný”, “želatinovaný” a “plastický” škrob.
- Jedná sa o to isté: **štruktúra je rozbitá kombináciou plastifikátora, teploty a tlaku aby sa škrob dostal do stavu, keď ho možno spracovať.**
- Jediný rozdiel môže byť, že termoplastický a deštruktúrovaný majú v procese za T a P rozrušený reťazec (hydrolýza).



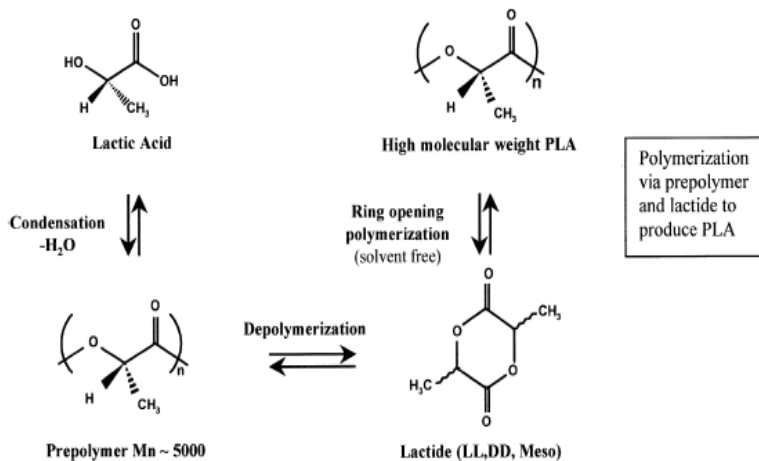
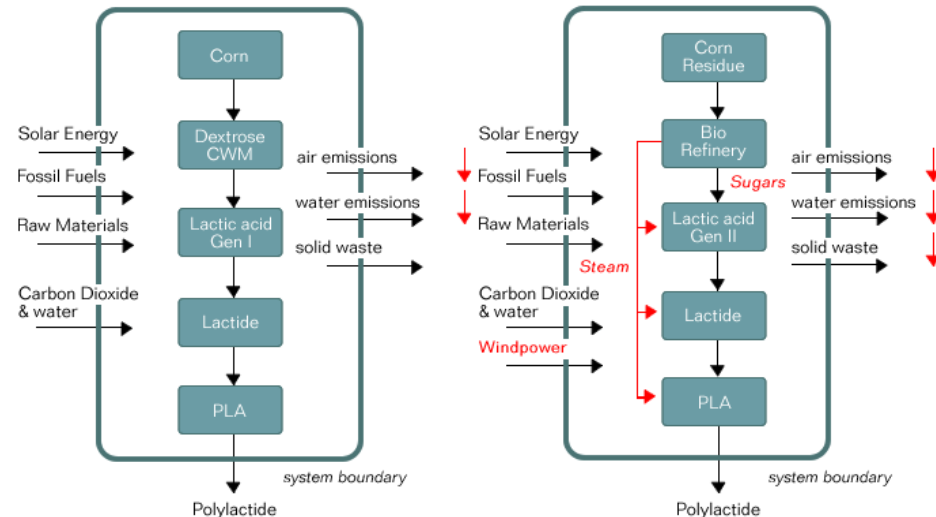
Kyselina polymliečna – polyglykolid (PLA)



Zlepšovanie procesu

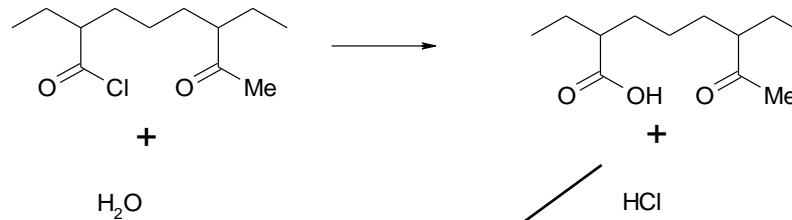
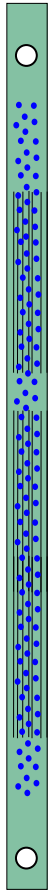
PLA1 = CURRENT PROCESS

PLA B/WP=5-8 YEAR TARGET

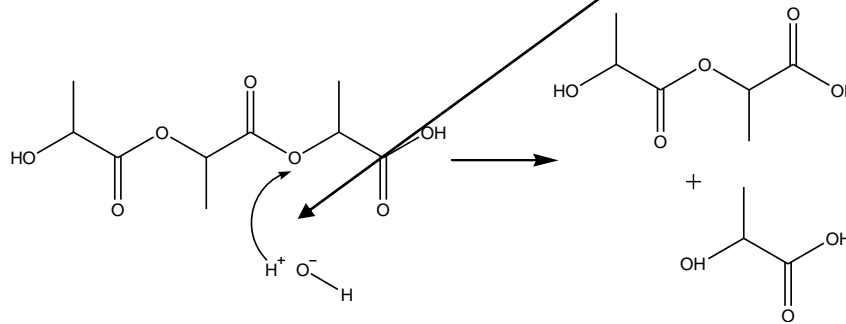


Kyselina polymliečna – polyglykolid (PLA)

VODA



Polyester sa trhá hydrolyzou esterových skupín

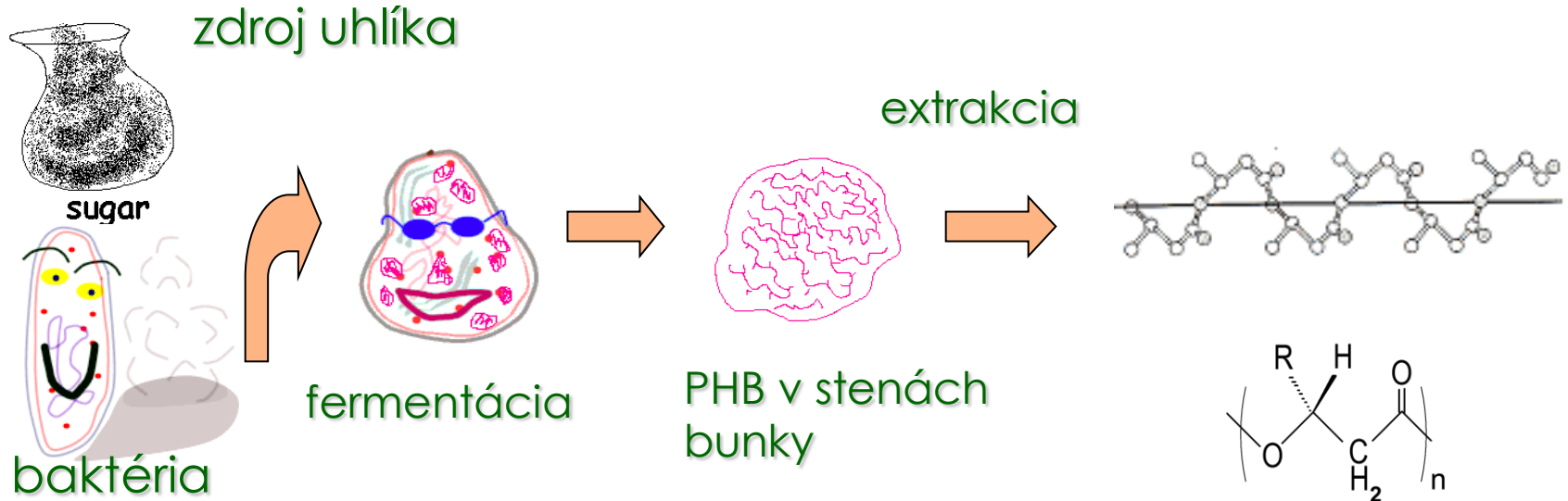


Kaskádová degradácia PLA

Premenné ovplyvňujúce čas degradácie

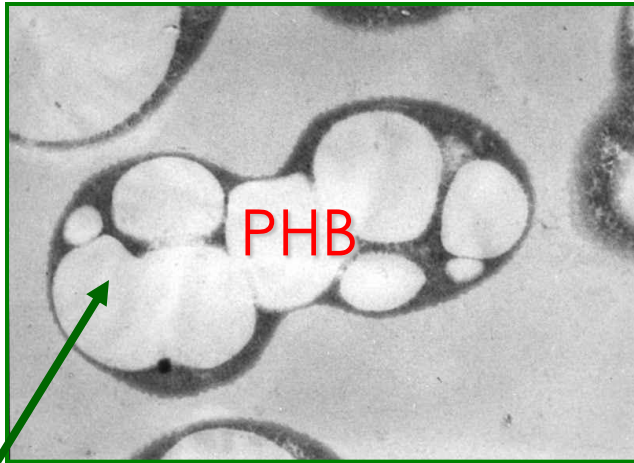
- Mechanické namáhanie
- T_g
- Mólová hmotnosť
- Koncentrácia mikrokapsúl

Polyhydroxybutyrát (PHB)

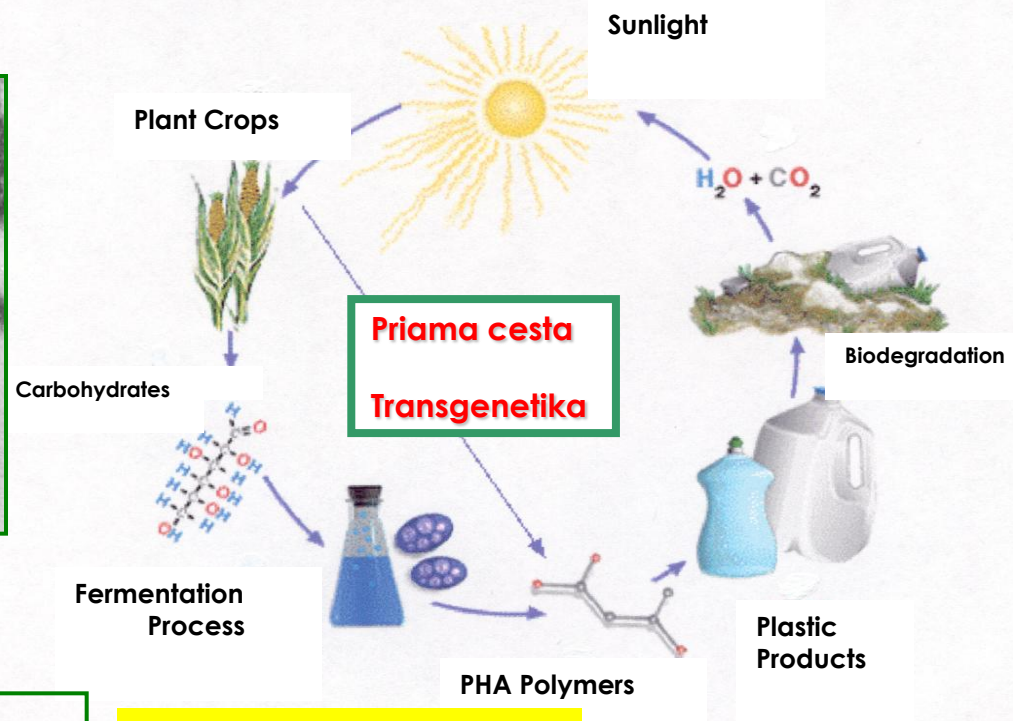


- Polyhydroxybutyrát (PHB) je lineárny termoplastický polyester vyrábaný riadeným bakteriálnym fermentačným procesom.
- Objavený francúzskym mikrobiológom *Maurice Lemoignerom* v roku 1923.
- Budúca generácia PHB bude pochádzať z transgenetiky rastlina/microorganizmus
- Cena v škále od 1-2 \$/lb

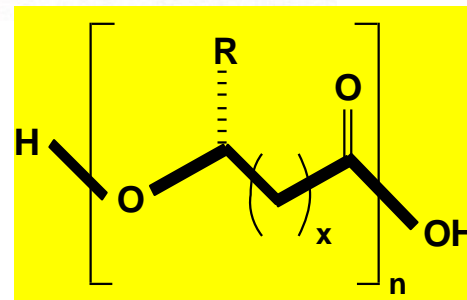
Vývoj polyhydroxyalkanoátov (PHA)



Biele zhluky in microorganism



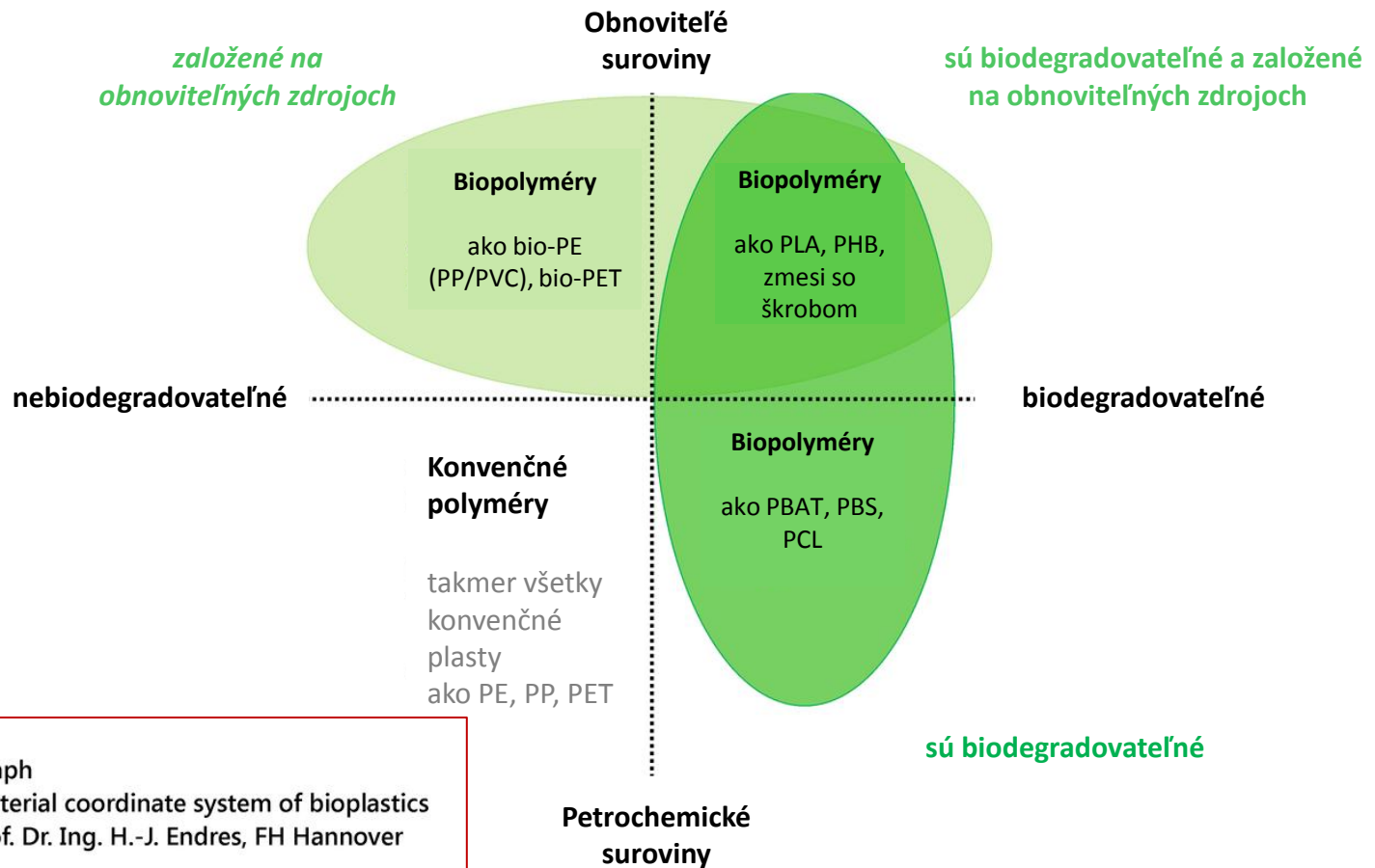
PHA	R
PHB	- CH ₃
PHV	-CH ₂ CH ₃
PHBV (Biopol®)	- CH ₃ & CH ₂ CH ₃
PHBHx	-CH ₃ & - CH ₂ CH ₂ CH ₃
PHBO	-CH ₃ & -(CH ₂) ₄ CH ₃



R = uhľovodík
(do C13)
x = 1 až 3 alebo viac

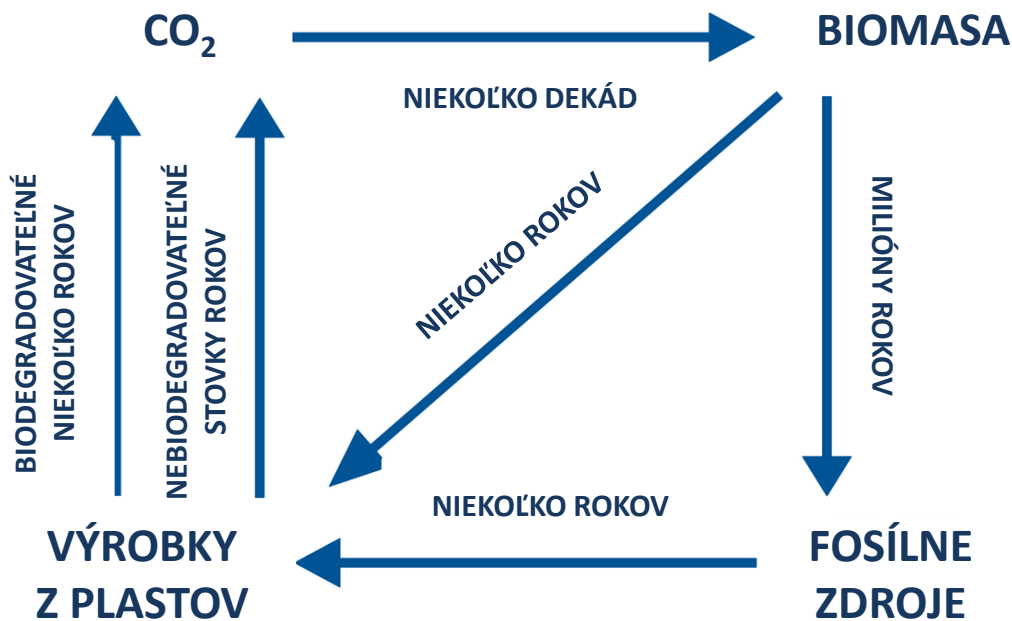
PHA štruktúra

KATEGÓRIE PLASTOV



Graph
Material coordinate system of bioplastics
Prof. Dr. Ing. H.-J. Endres, FH Hannover

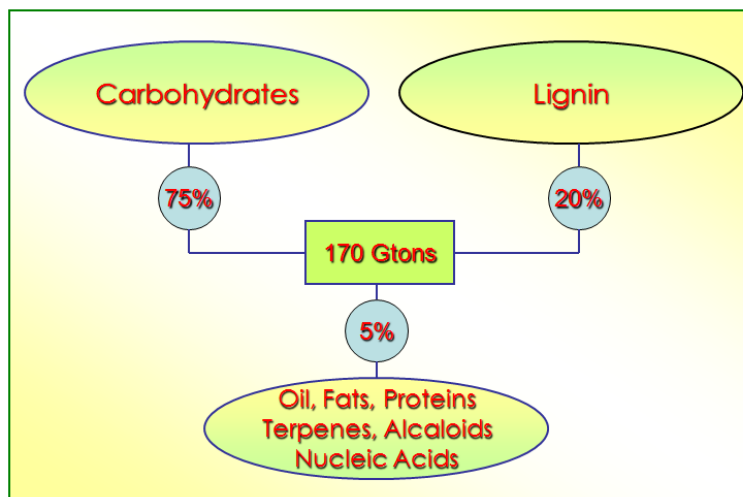
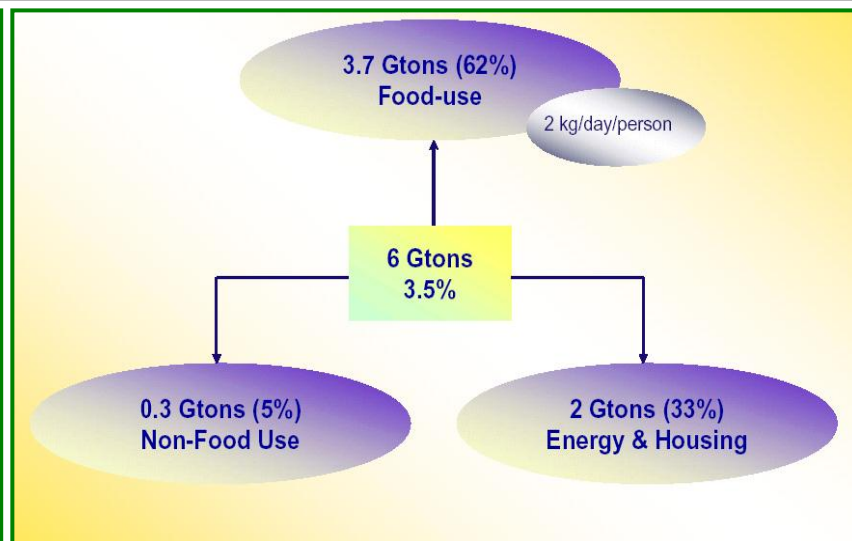
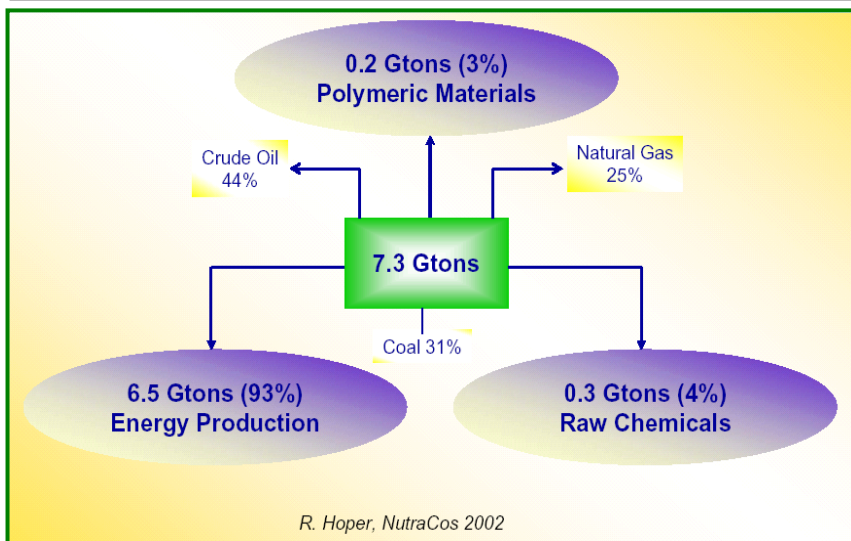
Plasty z obnoviteľných vs. neobnoviteľných zdrojov



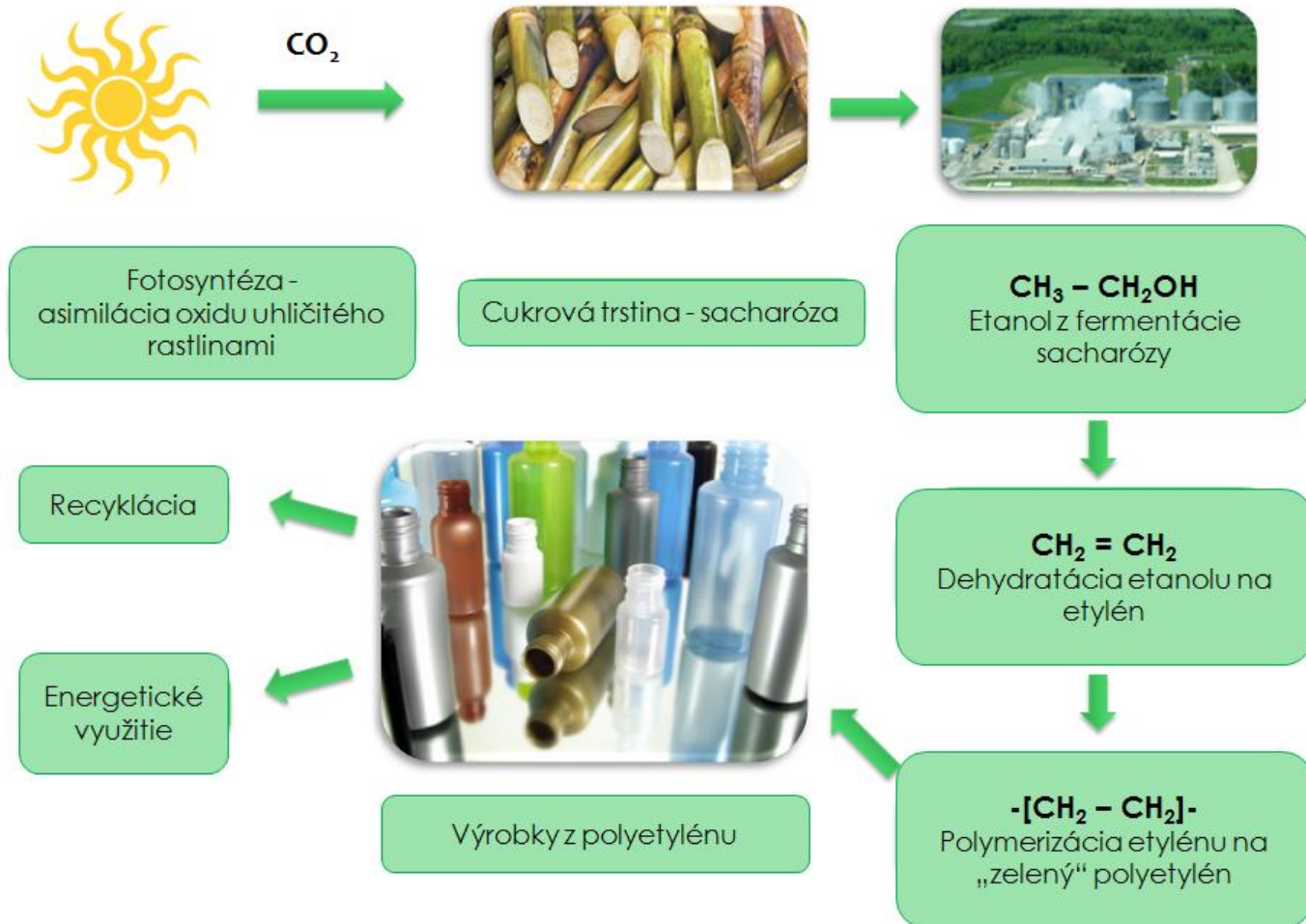
Pri našej veľkej závislosti na fosílnych palivách berieme zo Zeme rezervy, ale ich nenahrádzame. Tak zabráňujeme budúcim generáciám aby mali tie isté možnosti využívať rovnakým spôsobom tieto zdroje. Navyše ich spaľovanie emituje veľké množstvá oxidu uhličitého do prírodného prostredia. Je to jeden z hlavných skleníkových plynov, ktoré sú zodpovedné za otepľovanie zemskej atmosféry a spojené klimatické zmeny.

Odstránením používania fosílnych palív iba uzatvárame kruh: **BIOMASA-PLASTOVÉ PRODUKTY-CO₂**; a zostávame v časových škálach ktoré sú skutočne naše.

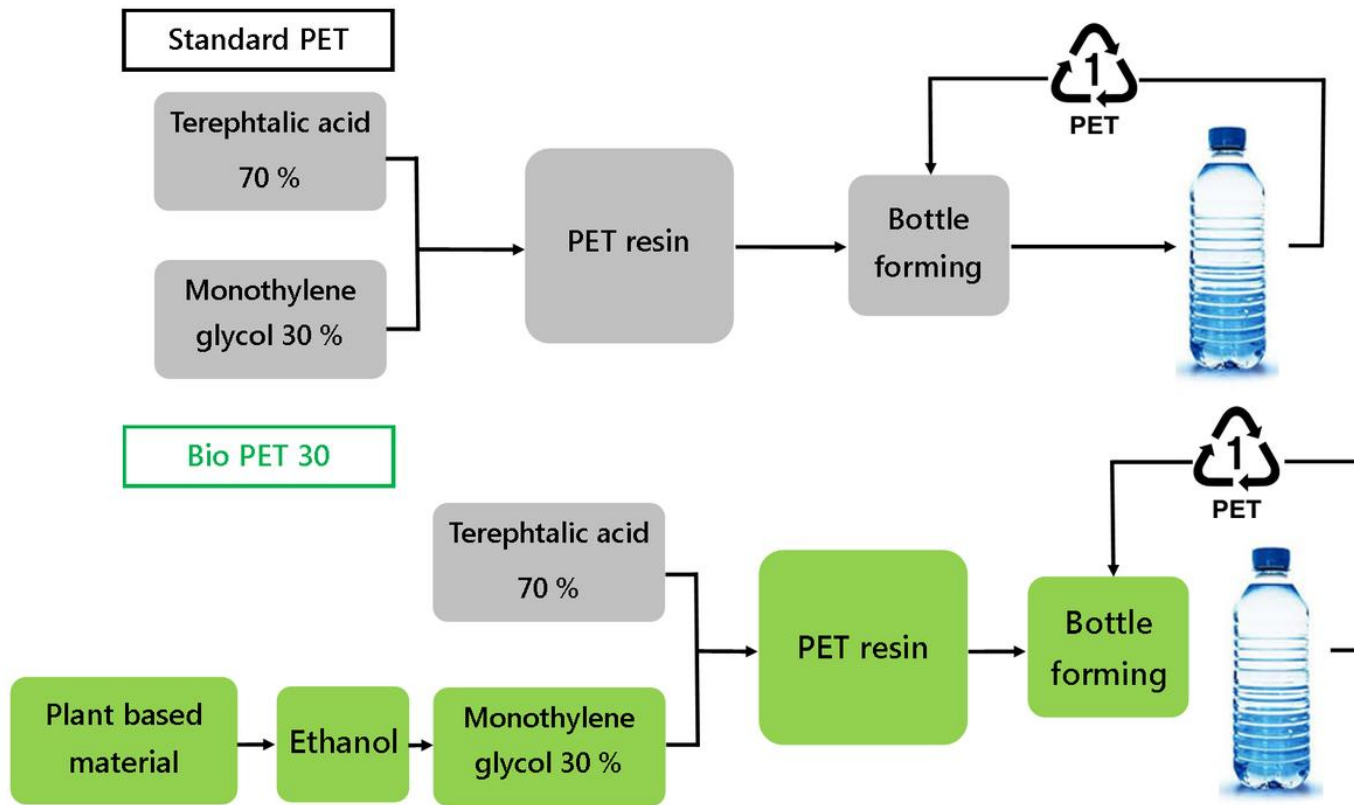
Využívané zdroje a zásoby biomasy



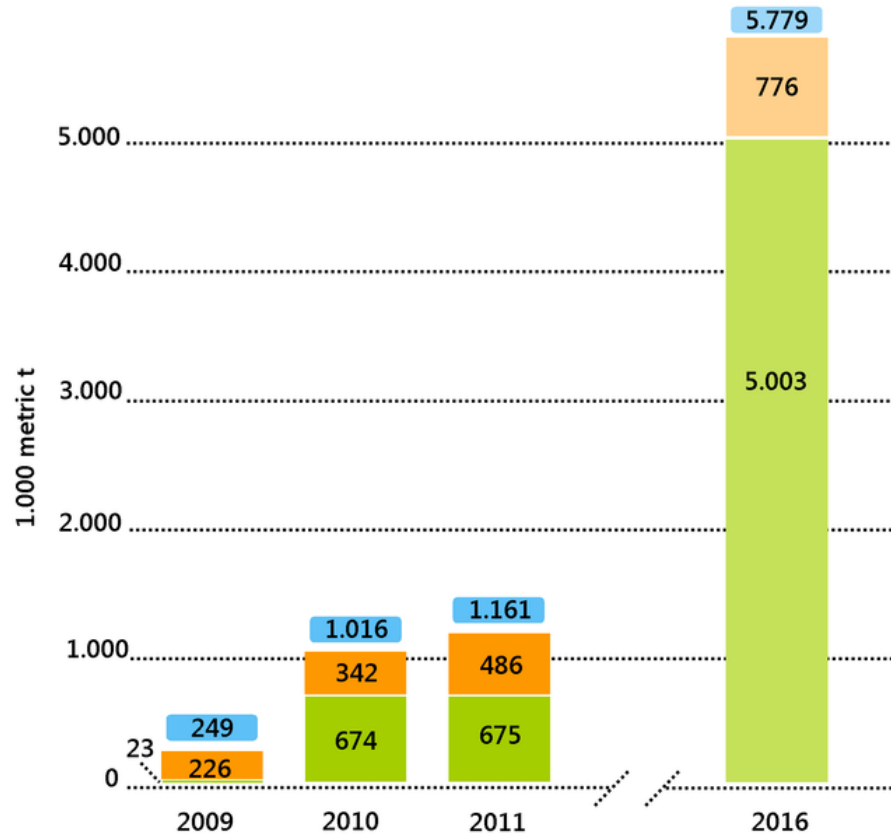
Bio-polyetylén



„Zelená fľaša“ COCA COLA

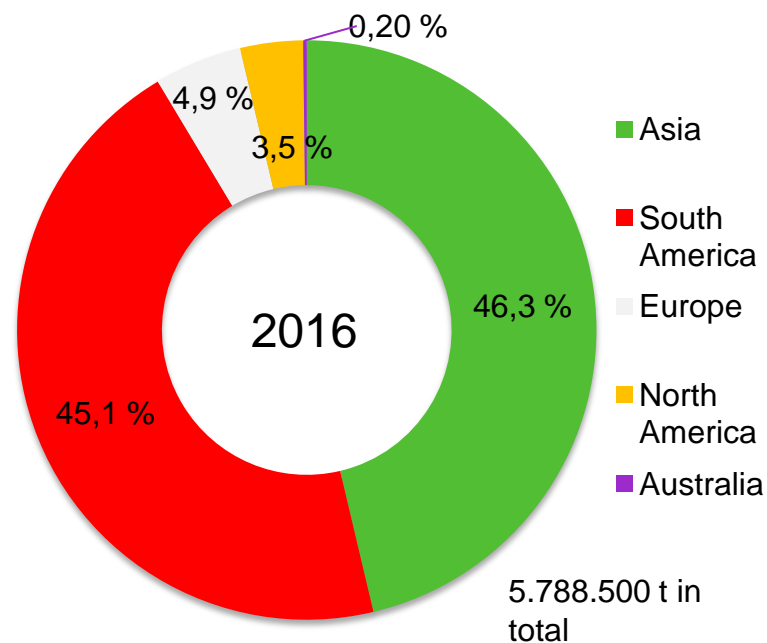
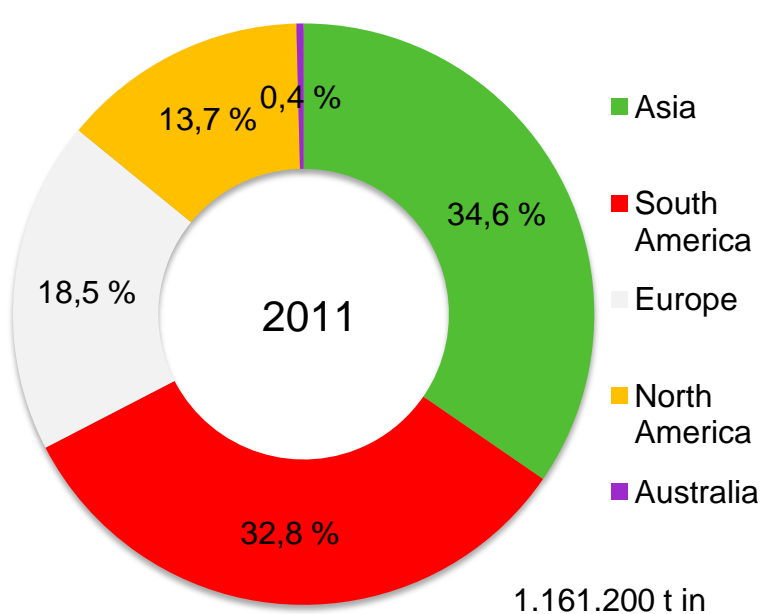


Celková produkční kapacita bioplastov

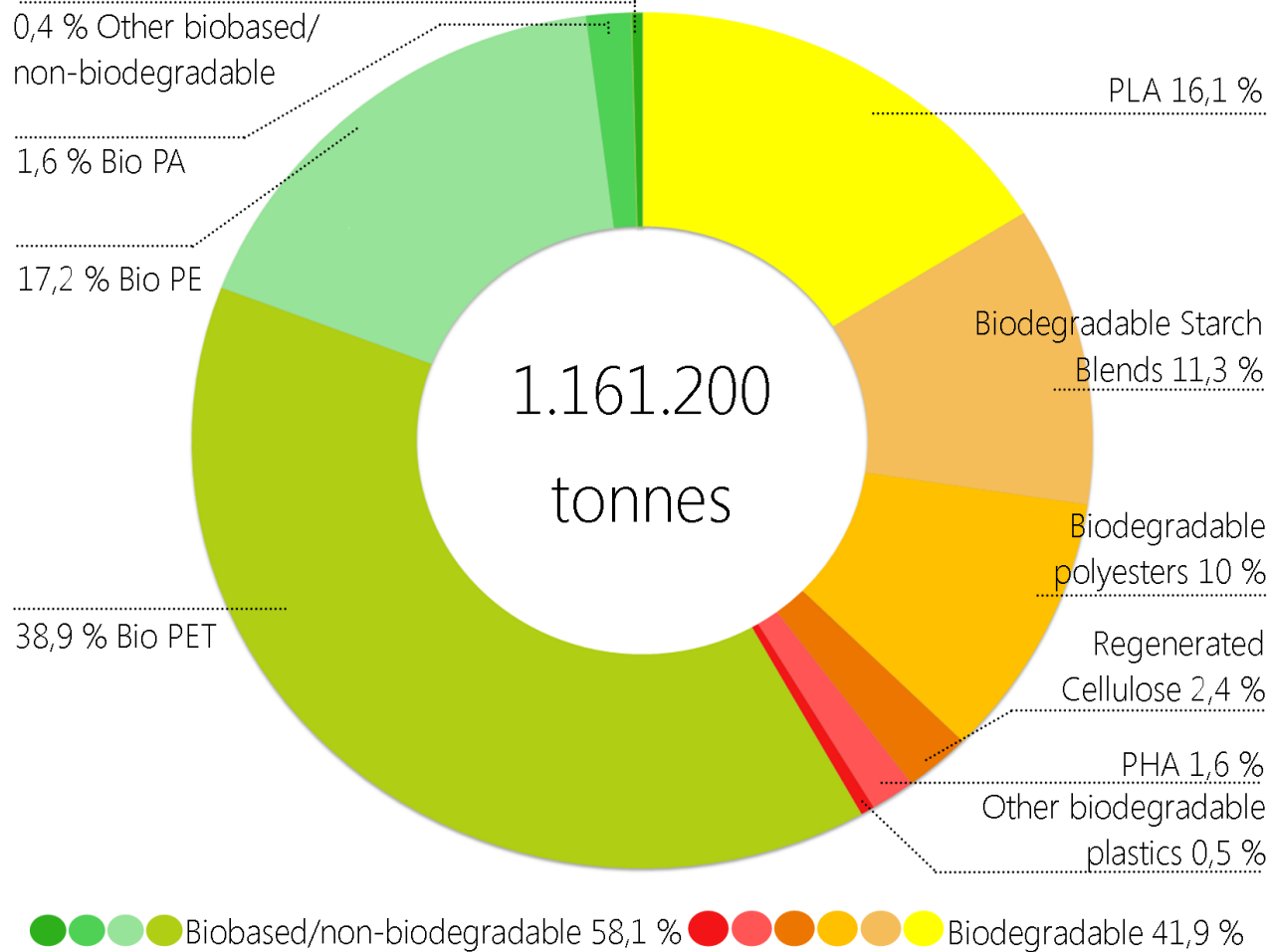


● Biodegradable ● Biobased/non-biodegradable ● Total capacity
● Forecast

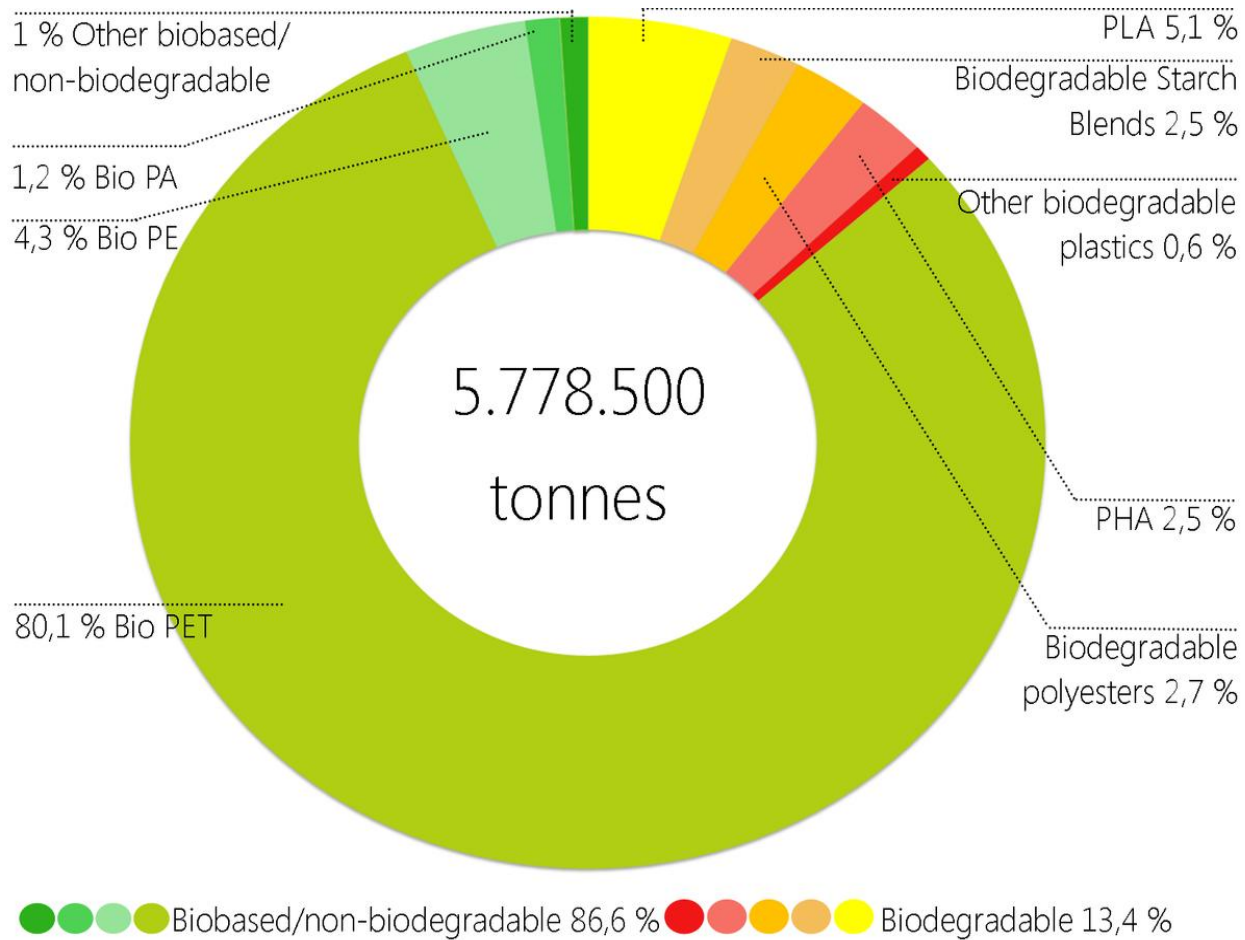
Rozloženie produkcie bioplastov podľa kontinentov



Produkčná kapacita bioplastov podľa typu v roku 2011



Produkčná kapacita bioplastov podľa typu v roku 2016



Iné typy biodegradovateľných plastov

Chémia

Oxo-Biodegradovateľné

Hydro-biodegradovateľné

Polyméry s uhlíkovým reťazcom

Polyméry s hetero-reťazcom

Peroxidácia

ABIOTICKÝ PROCES

Hydrolýza

Karboxylové kyseliny, alkoholy,
hydroxykarboxylové kyseliny

Sacharidy, alkoholy,
karboxylové kyseliny

BIOASIMILÁCIA

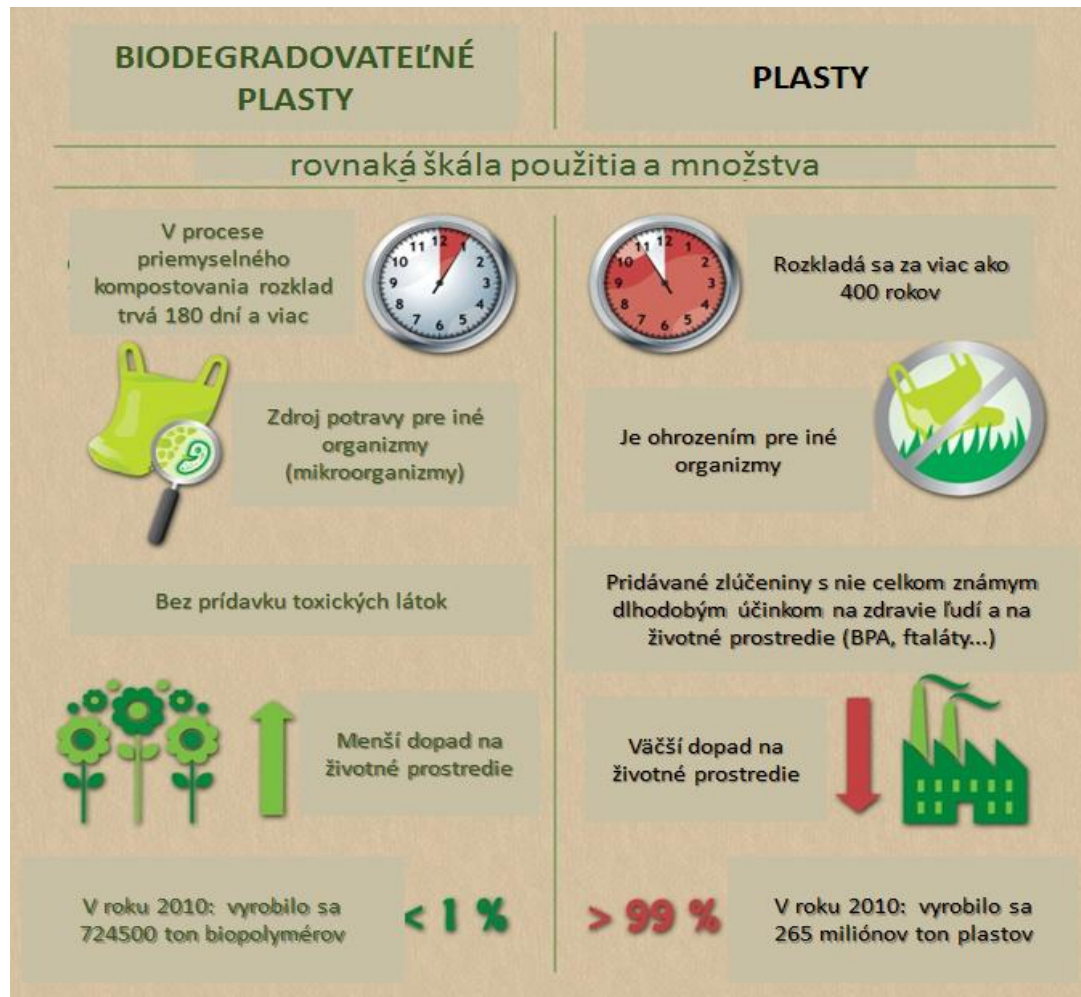
Baktérie, huby, enzýmy a pod.

BIOMASA, CO₂

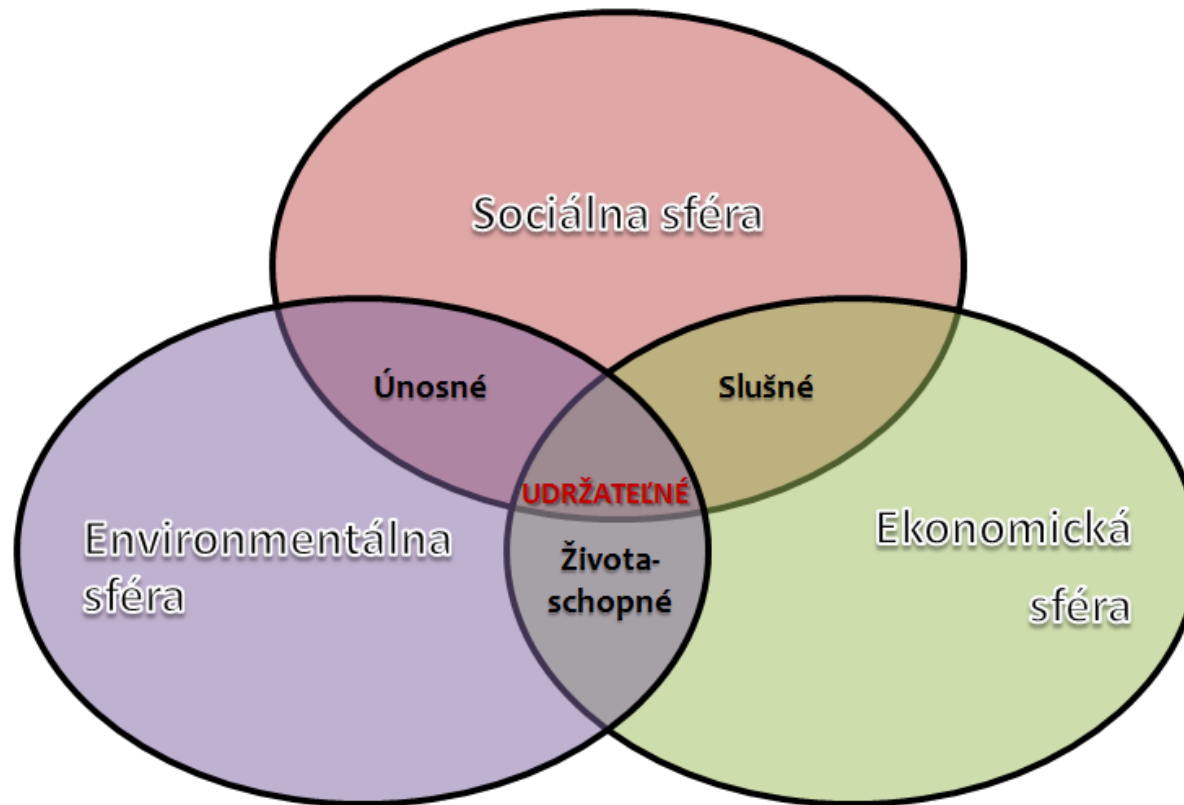
HUMUS



Biodegradovateľné/kompostovateľné vs. plasty



UDRŽATELNOST



CERTIFIKÁCIA

Kompostovateľné materiály

■ Podľa DIN EN ISO IEC 17000 – Teoretická

- Certifikácia znamená, že nezávislá **tretia strana** potvrdzuje písanou formou, že výrobok, systém alebo služba spĺňa **definované požiadavky**.

■ Pre žiadateľa - Praktická

- Po skončení pozitívneho hodnotenia **DIN CERTCO** potvrdí certifikátom, že výrobok spĺňa **požiadavky určené certifikačnou schémou**.



Výrobky z kompostovateľných materiálov

Základy pre certifikáciu a všeobecné požiadavky

- EN 13432
- ASTM D 6400
- ISO 17088
- EN 14995



- Chemická charakterizácia – ťažké kovy a toxické látky
- Určenie konečnej biodegradovateľnosti (laboratórna škála)
- Test kvantitatívnej dezintegrácie a test na kvalitu kompostu (pilotná škála)
- Testovanie ekotoxicity
- IR-spektrá – fingerprint pre ročné overenie

POŽIADAVKY TESTOVANIA



- Chemická analýza na ťažké kovy a iné toxické látky
- Určenie konečnej biodegradovateľnosti (laboratórna škála): > 90 % počas 180 dní
- Dizintegračný test a test na kvalitu kompostu (pilotná škála): > 90 % počas 12 týždňov
- Testovanie ekotoxicity: > 90 %

Certifikácia výrobkov z obnoviteľných zdrojov

■ Základ pre certifikáciu

▶ ASTM D 6866:2011-01

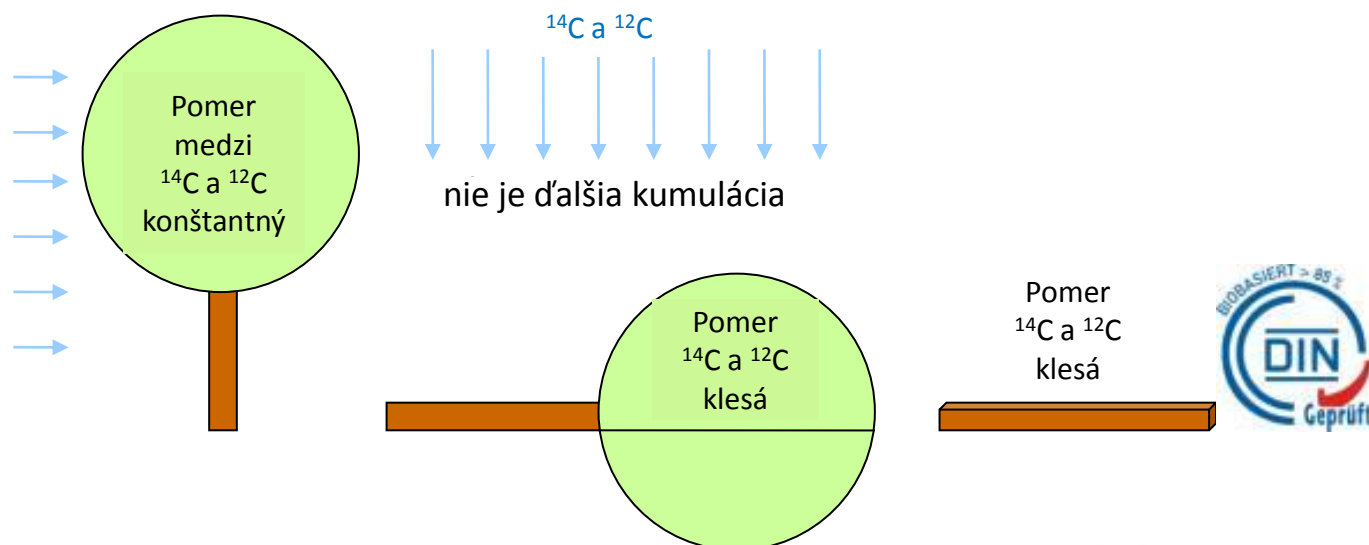
Normované testovacie metódy pre určenie obsahu zložiek z obnoviteľných zdrojov tuhých, kvapalných a plyných vzoriek **použitím radiouhlíkovej metódy**



Požiadavky testovania

■ ^{14}C Metóda

- ▶ Meranie množstva ^{14}C izotopov
- ▶ Pomer medzi ^{12}C a ^{14}C je v živých organizmoch rovnaký k pomeru v atmosfére
- ▶ Mŕtve organizmy neakumulujú ďalší rádioaktívny uhlík, ^{14}C -isotop klesá
- ▶ ^{12}C je stabilný a nedegraduje
- ▶ Pomer medzi ^{14}C a ^{12}C klesá



ZNAČENIE NA CERTIFIKAČNOM LOGU



Všeobecné požiadavky testovania pre certifikáciu

- Podiel prchavých zložiek
 - ▶ Minimálna požiadavka 50 %
- Podiel uhlíka z obnoviteľných zdrojov – ¹⁴C metóda



- ▶ Minimálna požiadavka pre certifikáciu: 20 %
- ▶ Rôzne škály



Špecifický organický obsah a obsah uhlíka na báze obnoviteľných zdrojov sa uvádza v dodatku certifikátu.

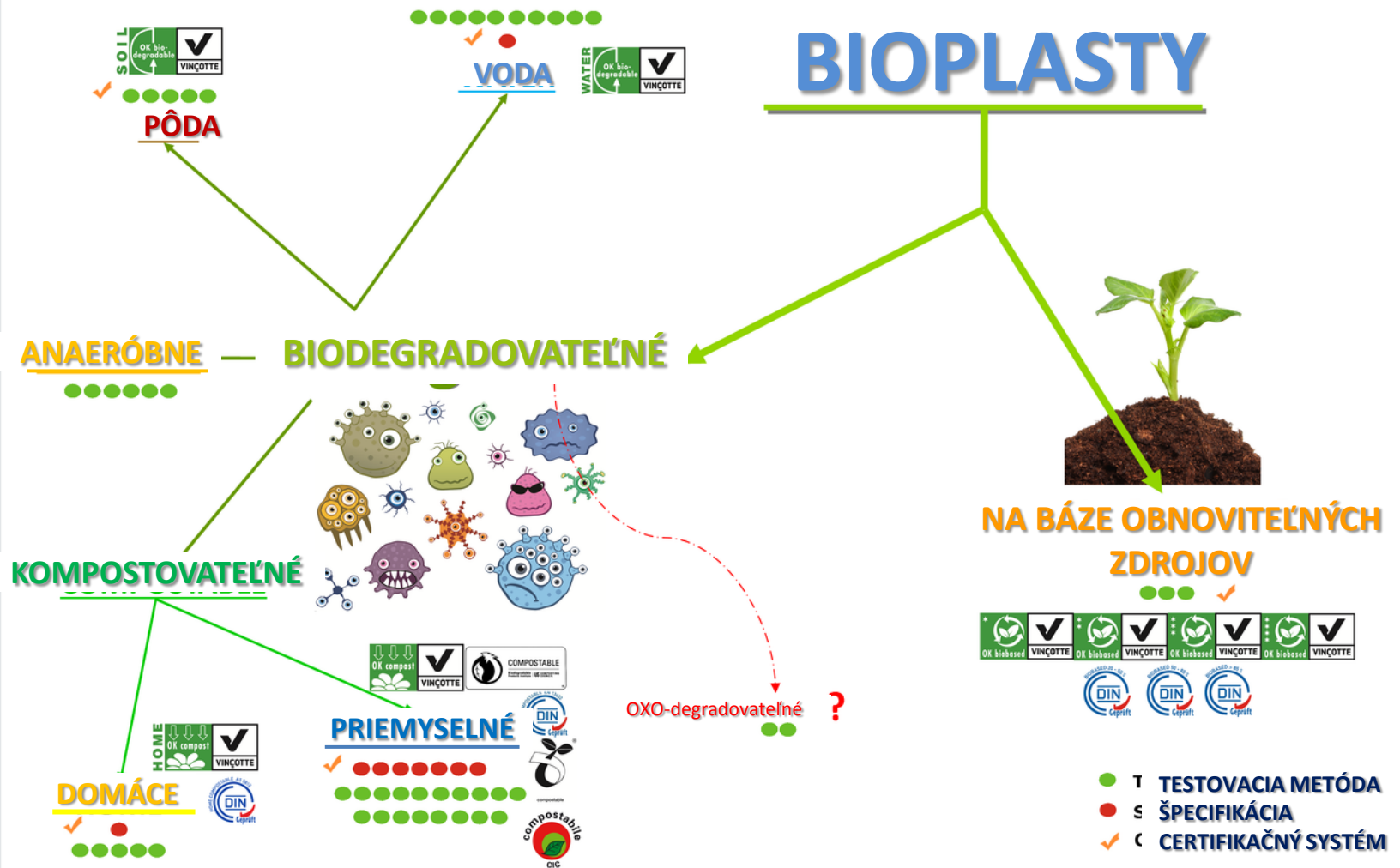
Nie sú akceptované žiadne nebezpečné a medicínske materiály.

Na báze obnoviteľných zdrojov vs. biodegradovateľné/kompostovateľné

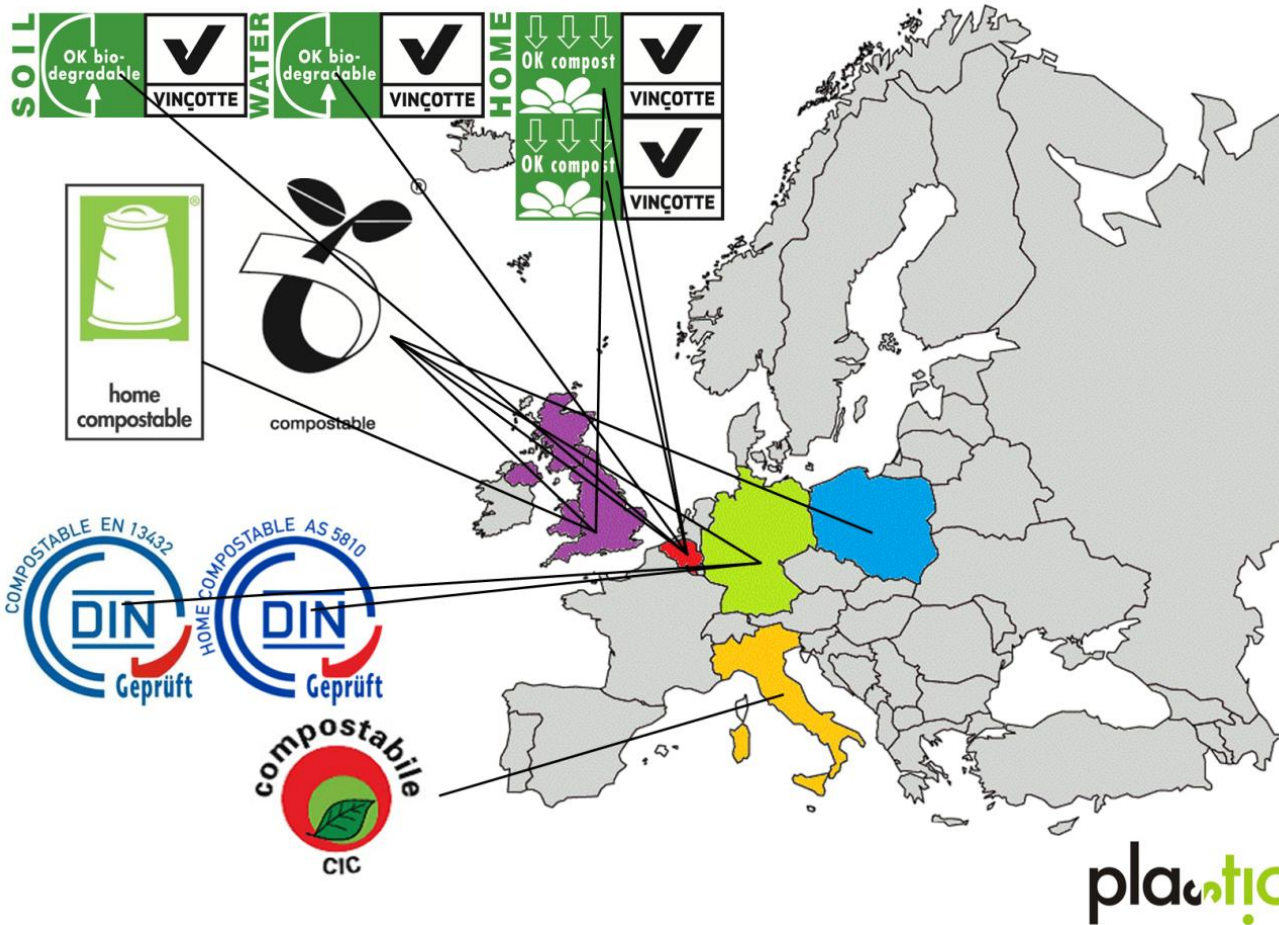
- Na báze obnoviteľných zdrojov a biodegradovateľné
napríklad kyselina polymliečna
- Na báze obnoviteľných zdrojov a biodegradovateľné
napríklad PE vyrábaný z bioetanolu
- Z fosílnych zdrojov a biodegradovateľné
napríklad biodegradovateľné plasty na báze ropy
- Z fosílnych zdrojov a biodegradovateľné
napríklad PE vyrábaný z etylénu z ropy



Prehľad certifikačného systému pre bioplasty




Certifikačný systém pre biodegradovateľné plasty v Európe



Uhlíková stopa

Carbon Trust (organizácia financovaná Britskou vládou) v roku 2007 zaviedla nové označenie **“etiketu redukcie uhlíka”**. “Etiketa redukcie uhlíka” vyznačuje emisie celkového CO₂ a ďalších skleníkových plynov, počítaných ako CO₂ ekvivalent vo všetkých krokoch životného cyklu (výroba, transport, distribúcia, likvidácia a recyklácia). Táto etiketa informuje zákazníkov o emisii skleníkových plynov a pomáha im slobodne rozhodovať o konaní pre prínos k životnému prostrediu.

<p>working with the Carbon Trust</p>  <p>19kg CO₂ Per m²</p>	<p>The carbon footprint of this product is the total carbon dioxide (CO₂) and other greenhouse gases emitted during its life, including production, use and disposal.</p>
<p>We have committed to reduce this carbon footprint.</p>	



ĎAKUJEM!

- Viac o projekte a o najnovších správach možno nájsť na: www.plastice.org, na Facebooku: www.facebook.com/PlasticeSlovenia, a na YouTube kanály projektu - www.youtube.com/user/plasticeproject - nájdete tam videozáznamy z našich prednášok.

www.plastice.org