

Hondakin plastikoen egungo egoera eta kudeaketa: polietilentereftalatoaren birziklapen aukerak

I. Duque-Ingunza, R. López-Fonseca, J.L. Ayastuy, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz*

Ingeniaritza Kimikoa Saila. Zientzia eta Teknologia Fakultatea.
Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

*itxaso.duque@ehu.es

Jasoa: 2013-02-13

Onartua: 2013-04-22

Laburpena: Plastikoen erabilera oso hedatua dago eguneroko bizitzan, eta geroz eta material plastiko gehiago erabiltzen denez, hondakin kopuruak ere gora egin du azken urteotan. Izan ere, hondakinen kudeaketa beharrezko bilakatu dute jatorrizko lehen-gaiaren (fuelaren) salneurriak eta jatorri natural ezberritzagarriak, eta bai inguru baldintzan bizitza luzea izateak.

Polietilentereftalatoa (PET) zabalki erabilitako poliester termoplastiko bat da eta bera dugu hondakin plastikoen artean eta zabortegetan zatiki handienetarikoa. PET zuzeneko kutsatzailea ez den arren, material kaltegarria da bere bolumen/masa erlazio handiarengatik eta naturan duen iraunkortasunengatik. Zabortegetan arazoak sor ditzakeenez, beharrezkoa gertatzen da kudeaketa egoki bat. Hondakinen tratamendu egoki honek lehengaiaren eta energiaren berreskuratzea dakar. Birziklapen prozesuen artean birziklapen kimikoa da kondentsazio-polimeroak tratatzeko egokiena, polimeroen sorrerako lehengaiak berreskuratu daitezkeelako horrela. Birziklapen kimikoko prozesuetan, tamaina txikiagoko molekula bilakatu nahi dira hondakin plastikoak. Lan honetan PET-ren birziklapen kimikoaren egungo egoera aztertuko da eta gure ikerketa-taldean garatutako glikolisi prozesu orokorraren alderdi nagusiak deskribatuko dira.

Hitz gakoak: birziklapena, plastikoak, polietilentereftalatoa, glikolisia.

Abstract: Increased environmental awareness, legislative measures, and public demand for environmental sustainability are leading to an increased interest in plastics recycling. Plastics or polymer recycling is very important for a wide number of reasons such as conservation of oil, reduction of greenhouse gas emissions, saving of landfill space, conservation of energy, and benefits of reuse. Poly(ethylene terephthalate) (PET) is a thermoplastic polyester extensively used in diverse applications and it is consequently one of the largest components of the postconsumer plastics in landfills. PET does not create a direct hazard to the environment, but due to its substantial fraction by

volume in the wastes stream and that it is a non-degradable material in normal conditions, it is seen as a noxious material. Ecological as well as economical considerations advocate the introduction of wide-scale PET recycling. Chemical recycling is one of the more interesting methods for condensation polymers since it recovers the building block monomers. Its principle is to convert high molecular weight polymers into low molecular weight substances via chemical reaction. In this paper the state-of-the-art of PET chemical recycling is reviewed and a special attention is paid to describing a global eco-friendly process for PET recycling by glycolysis developed by our research group.

Keywords: recycling, plastic, polyethyleneterephthalate, glycolysis.

1. SARRERA

Hondakinen sorrera eta kudeaketa ingurugiro arazo larria da gizarte aurrreratuetan. Hondakinen kudeaketa desegokiak edo ez kudeatzeak arrasto latzak utz ditzake ingurumenean, ur, lurzoru edo airean kutsadura sortzen baititu eta eragina baitu aldaketa klimatikoan, ekosisteman eta giza osasunean [1,2]. Egoki kudeatzen direnean, berriz, baliabide preziatuak dira, lehengaiak eta energia aurrezten baita eta garapen jasangarria bermatzen baita.

2. HONDAKIN PLASTIKOAK ETA HAIEN KUDEAKETA

Plastikoak XXI. mendean ezinbesteko materialak dira, erabilgarriak, arinak, eta merkeak izateaz gain, garapen jasangarria laguntzen dutelako. Adibidez, tankera honetako materialaren erabilerak autoen pisua murriztu eta erregai kontsumoa gutxitzen du; etxebizitzan isolamenduan eta bestelakoe-tan ere energia aurrezten da. Arrazoi hauek guztiek azken urteotan plastikoen erabilera gora egitea ekarri dute eta ondorioz, kudeatu beharreko hondakin kopuruak ere gora egin du [3].

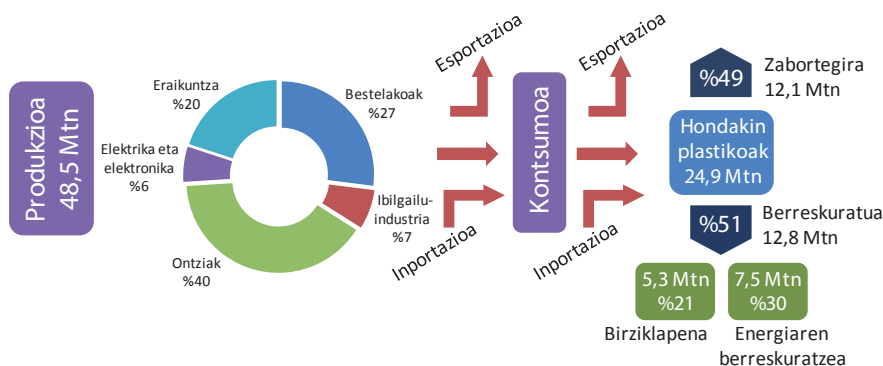
Plastiko hitzak material desberdin ugari biltzen ditu. Oro har, polimero material organikoak dira, hain zuzen ere nagusiki karbonoz, oxigenoz eta hidrogenoz osaturiko molekula erraldoiak. Multzo honen barruan hogeitatu bat plastiko mota daude, baina ekoizpen osoaren % 70a bost familiak osatzen dute: dentsitate txiki, ertain eta handiko polietilenoak (PE-LD, PE-LLD eta PE-HD, hurrenez hurren), polipropilenoa (PP), polibinilkloruroa (PVC), poliestirenoa (PS) eta polietilentereftalatoa (PET). Material mota bakoitza zenbaki baten bidez bereizten da (1. irudia).

Plastiko hauen gehiengoa (% 50a) erabilera bakarrek produktuetan erabiltzen da (ontziratze eta paketatzean, nekazaritza filmetan, eta abarrekotan),



1. irudia. Plastikoa mota desberdinen identifikatze ikurrak.

% 20-25a epe luzerako azpiegiturretan eta gainontzekoa epe ertainetako erabilurretan. Material hauen erabileraren epe murrizak hondakin sorrera garrantzitsua dakar. Adibidez, 2009 urtean Europan 24,3 milioi tona hondakin sortu ziren, eta hauetatik soilik % 54a berreskuratu zen. 2 irudian ikus daitezke ekoizpen eta hondakin datuak eta haien irtenbideak [4].



2. irudia. Plastikoen ekoizpen eta hondakin datuak eta haien irtenbideak [4].

Lurralde gehienetan zabortegiratzea da egungo aukera nagusia. Material hauek ez dute berez ingurugiro arazo larriarik sortzen, ez baitira kutsakorrak, baina euren bolumen/masa erlazio handiak eta iraunkortasunak arazoak sortzen dituzte. Lehenengo plastikoak duela 60 bat urte agertu zirenez, euren iraupena ez da oraindik zehaztasunez ezagutzen. Honek eta azken urteotan lurzorua garestitu izanak, plastikoen kudeaketa egoki baten beharraz pentsatzera eraman gaituzte.

Egun indarrean dagoen Hondakin Zuzentarau Europarrak [5] hondakinen sorrera eta haien efektuak murriztea dauka helburu nagusi, eta horretarako 5R izeneko hierarkian oinarritzen da: jatorrian murriztu, berrerabili, birziklatu (materialak), berreskuratu (energia) eta azkenengo aukera bezala, zabortegiratu.

Murrizketa

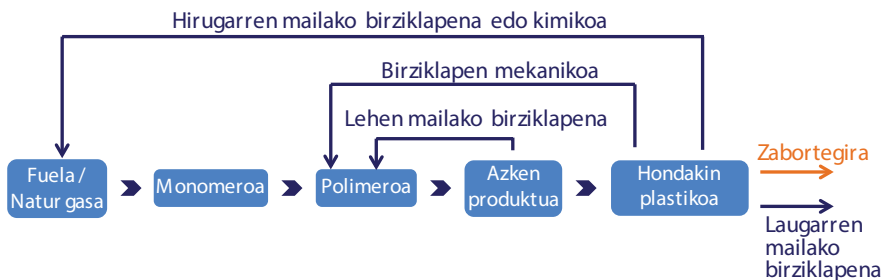
Plastikoak beste material astunago batzuen ordez jarrita, azken produktua arinagoak bilakatzen dira eta murriztu egiten da beharrezkoa den energia edo erregai kantitatea; ondorioz, igorritako CO₂-ren kantitateak ere behera egiten du. Hala ere, diseinuan ekoizle eta diseinatzaileen esku dago eta ez kontsumitzailearenean, zenbat material eta zein motatakoa erabili. Jandantik ekonomiak berak behartu ditu hainbat ekoizke euren produktuetan murrizketak egitera [6].

Berrerabilpena

Material plastikoak oso egokiak dira berrerabiltzeko, iraunkorrak, garbigarriak, gogorak eta esterilizagarriak direlako. Geroz eta gehiago berrerabiltzen dira, bai industrian baita etxeetan ere. Hala ere, merkatu globalizatua eta produktuak bereizteko marketin ezaugarriek zaildu egiten dute aukera hau.

Birziklapena

Hondakin plastikoen birziklapen datuen arabera azken urteotan aukera hau indartu egin da, urtero % 11ko gehikuntza bat gertatu delarik. 3. irudiak erakusten duen moduan, lau dira material hauek birziklatzeko aukerak: lehen mailako birziklapena, bigarren mailako birziklapena edo mekanikoa, hirugarren mailakoa edo kimikoa eta laugarren mailakoa edo energia berreskuratzea duen errausketa. Metodo bakoitzak abantaila desberdinak eskaintzen ditu,



3. irudia. Birziklapen aukera desberdinak material plastikoen ziklo osoan jasota.

hondakin eta birziklapen prozesuaren kokapen eta erabileraren arabera. Beraz, kasu bakoitzean aztertu behar da zein den metodorik egokiena.

Birziklapen primarioaren bidez prozesamendu-industrian sortutako hondakinak tratatzen dira, historia eta konposizioa ezagunak dituztelako eta hondakinak garbiak direlako. Ebakin hauek berriro ere prozesura sartzen dira lehengai puruekin batera. Birziklapen mota honek ez du balio kontsumo ondorengo hondakinak tratatzeko, eta horrek asko murrizten du bere erabilera eta ospea enpresa birziklatzaileen artean.

Birziklapen mekanikoan mota bakarreko plastikoak beste produktu berri batzuetara aldatzen dira, beroaren eta presioaren laguntzaz [7,8]. Konposizio bakarreko hondakinak landu daitezkeenez, lehenago beharrezkoa suertatzen da bereizte prozesu egoki bat. Jatorriko materialaren purutasun, garbitasun, eta hainbat ezaugarriaren arabera sortutako produktu berriek kalitate maila desberdina izango dute. Hondakin plastiko batek zenbat eta gehiagotan jasan birziklatze prozesu mekanikoa, orduan eta kalitate txikiagoa izango du, eta haxe da prozesu mota honen desabantailarik nagusia ena.

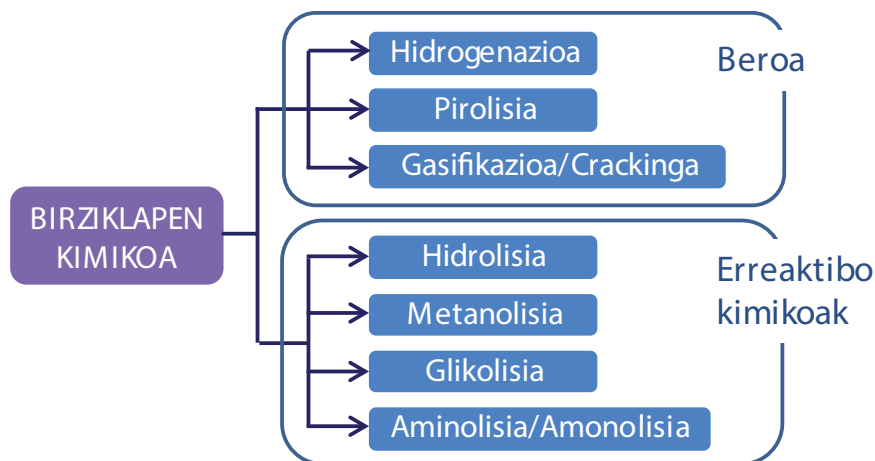
Egun egiten den birziklapenaren gehiengo mekanikoa da eta asko dira prozesu honen bidez sortzen diren eta egunerokotasunean erabiltzen diren produktu plastikoak, zorroak, tutuak, estoldak, leiho eta atek, esate baterako. Hala ere, prozesu mota honek bi desabantaila nagusi dauzka: lehenengoa, esan bezala, birziklapen zikloak gehitu ahala gertatzen den produktuaren kalitatearen galera, eta bigarrena, sorrerako lehengaien berreskuratzeko ezintasuna.

Birziklapen kimikoak prozesu teknologiko desberdinak jasotzen ditu baina denek hondakin plastikoak tamaina txikiagoko molekula bilakatzea dute helburu, hauek plastiko prestakuntzan edo bestelako prozesu petrokimikoetan lehengai bezala erabil baitaitezke. Bi talde nagusi bereizten dira erabiltzen den eragilearen arabera: prozesu termikoak (beroa) eta prozesu kimikoak (erreaktibo kimikoak). 4. irudiak jasotzen ditu birziklapen kimikorako aukera desberdinak.

Urteetan sailkapena horrelakoa izan den arren, esan beharra dago azken hondakinen legediak ez dituela prozesu termikoak birziklapen kimikotzat hartzen. Izan ere, produktu bezala ez dute berreskuratzen sorrerako monomeroa, erregai moduan erabil daitekeen hidrokarburo nahaste bat baizik [5].

Batzuetan ezin egin daiteke birziklapen prozesurik, eta horrelakoetan, plastikoek duten bero edukiera ere kontuan izanda, euren bizi-zikloa bukatu ostean birziklapen kuaternarioa zuzentzen dira, erraustegietan erre eta sortutako energia berreskuratzeko.

Adibide moduan, esan dezakegu kilo bat polietileno erretzeak kilo bat fuel edo gas natural adina energia sortzen duela. Errausketak, ordea, bi desabantaila nagusi dauzka: ez du jatorriko materialik berreskuratzen, eta



4. irudia. Birziklapen kimiko edo tertziarioak jasotzen dituen teknologiak.

gizarteak ez du begi onez ikusten. Hala ere, esan beharra dago kudeaketa mota hau oso erabilia dela Japonia, Danimarka eta Suedia bezalako herrialde aurreratuetan.

Orain arte aipatutako birziklapen prozesu guztien artean, erreaktibo kimiko baten bidez egindako birziklapen kimikoa da Garapen Jasangarriaren ideiarekin bat datorren bakarra, lehengaiak berreskuratzen dituen bakarra delako eta ondorioz lehengai hauen eskaera murrizten duelako. Birziklapen mota hau eraginkorra izan dadin, beharrezkoa da monomero arteko loturak monomero barnekoak baino ahulagoak izatea, eta baldintza hau kondentsazio polimeroek bakarrik betetzen dute. Kondentsazio polimeroen artean poliamidak, poliuretanoak, nylona eta poliesterrak daude.

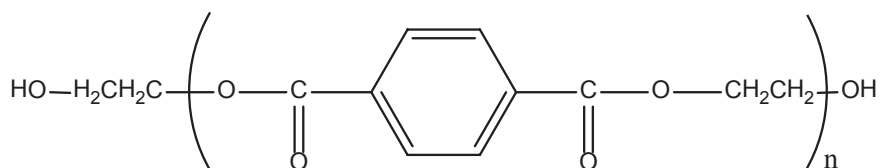
Hondakin plastikoak jasotzeko estrategia desberdinak dauden arren, lurralde gehienetan edukiontzi horietan batzen dira. Bertan, ontziak eta paketatze objektuak bakarrik utzi behar dira, eta haien zatiki handia PET polimeroa da. PET poliester mota bat da, eta beraz, kondentsazio-polimeroa. Hau dela eta, lan honetan polimero mota honen birziklapen aukera desberdinei erreparatuko diegu. Izan ere, plastiko hondakinen birziklapen eredu ona da.

3. POLIETILENTEREFTALATOA ETA HAREN BIRZIKLAPENERAKO AUKERAK

PET poliester taldeko plastiko mota bat da, petrolio edo gas naturaletik sortzen den material apurtezin, arin eta birziklagarria. Azken 25 urteetan, merkatuan dagoenetik, bere erabilerak gora egin du nabarmen. Izan ere, eta

garai batean erabiltzen ziren hainbat material ordezkatu eta produktu berrietan erabiltzen hasi da.

PET molekula azido bifuntzional baten eta alkohol baten arteko erreakzio baten ondorioz sortzen da. Normalean erabiltzen den azido bifuntzionala azido tereftaliko da, eta alkohola, etilenglikola. Bi hauek petroliotik lortzen dira eta purutasun altuko produktuak izan behar dute kalitate handiko PET sintetizatzeko. 5. irudiak irudikatzen du bere egitura kimikoa.



5. irudia. PET molekularen egitura kimikoa.

PET-ren egitura kimikoak bere ezaugarri nagusiak baldintzatzen ditu [9-11]:

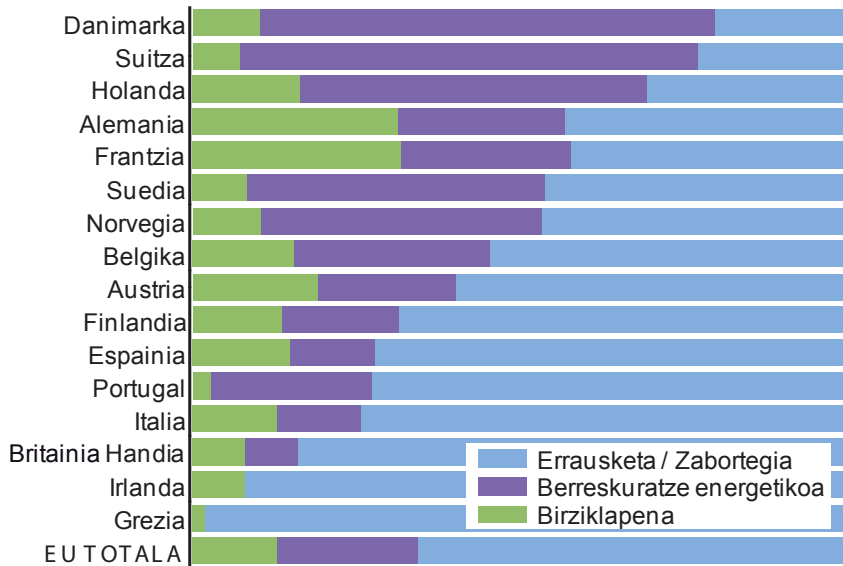
- Polimero termoplastikoa da, hau da, berotzean urtu egiten da.
- Purutasun, gogortasun eta erresistentzia handiko materiala da baldintza tarte zabalean.
- Egonkortasun dimentsionala dauka.
- Lan-tenperatura tarte zabala aurkezten du, $-40\text{ }^\circ\text{C}$ -tik $100\text{ }^\circ\text{C}$ -ra.
- Isolatzaile elektriko egokia da.
- Hesi egokia da CO_2 , O_2 eta urarentzat.
- Material gogorra da disoluzio kimiko gehienen aurrean.

Ezaugarri horiengatik guztiengatik PET-ren erabilera oso hedatua dago, propietate oso desberdinetako produktu askotan erabiltzen baita. Sortutako PET guztiaren % 70a zuntzak egiteko erabiltzen da eta gainontzekoaren gehiengoa ontziak lortzeko, adibidez, ur eta edari ezberdinen botilak, garbigailu botilak, eta abar lortzeko. Azken hauek euren bizi-zikloa bukatu ostean kudeaketara zuzendutako edukiontzi orietan jasotzen dira.

PETa zuzeneko kutsatzailea ez den arren, material kaltegarria da bere bolumen/masa erlazio handiengatik eta naturan duen iraunkortasunagatik. Zabortegetan arazoak sor ditzakeenez, beharrezkoa gertatzen da kudeaketa egokia egitea. Hondakinen tratamendu egoki honek lehengaien eta energia-ren berreskuratzea dakar.

Material honen hondakinen inguruko azken datuek adierazten dutenez urtez urte bildutako tasa handituz doa, 2009. urtean European 1,4 milioira

iritsi zelarik. Botilen kasuan, salmentan jarritako % 48,5a berreskuratzen da [12]. Hala ere, herrialdearen arabera kopurua aldatzen, baina egun birziklatzen den PET kantitatea txikia da, eta birziklatzen dena mekanikoki egiten da (6. irudia).



6. irudia. Europako lurralde batzuetako PET hondakinen kudeaketa datuak [12].

Oraindik ere birziklatzen den PET-ren kantitatea murriztua da baina, plastiko hondakinen artean bera da eredu hedatu eta hoberenatarikoa da. Bera birziklatzeko gehien erabiltzen diren prozesuak birziklapen mekanikoa eta kimikoa dira. Bi prozesu hauek, esan bezala, beharrezkoak dituzte banatzea eta garbitzea, materialak banaka tratatzen direlako dituztelako.

PET-ren birziklapen mekanikoa

PET-ren eta material plastiko gehienen birziklapen mekanikoko urratsak honako hauek dira [13]:

- Ehotzea: Sarrerako PET produktuen tamaina txikitzen da eta plastikoen sailkapenaren aurretik edo gero egin daiteke. Beharrezko urratsa da birziklapen mekanikoko ondorengo urratsei begira. Teknologia mota ugari daude merkatuan eta bakoitzaren arabera irteerako tamaina desberdina ematen da.

- Garbiketa: Ehotzearen bidez lortutako malutak janari, paper, olio eta hainbat sustantziak kutsatuta egoten direnez, garbiketa beharrezkoa suertatzen da.
- Aglutinazioa: Garbitu ostean, aglutinazioa egiten da materialaren dentsitatea handitzeko. Materiala elkartu zapaltzen da, dentsitate handiagoko material bat tratatzean energia kontsumoa murrizten baita.
- Estrusioa: Hauxe da birziklapen mota honen muina. Hondakinak bero eta presioz tratatzen dira, berriro ere forma berri bat eman ahal izateko. Estrusoreen bidez urtutako plastikoak forma jakin bateko zuloetatik igaroarazten dira eta bukaerako forma lortzen da, normalean «spaguetti» itxurakoa.
- Hoztea: Estrusoretatik lortzen den produktu urtua ur hotzetan hoztu egiten da berriro ere gogortu dadin.
- Pellet-ekoizpena: Lortutako plastiko «spaguettiak» pelletetan moztu dira.

Birziklatutako pelletak plastiko-ekoizleei saltzen zaizkie, eurek azken produktua landu dezaten.

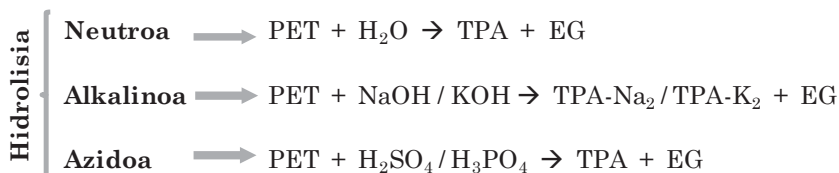
PET-ren birziklapen kimikoa

Erreaktibo kimiko baten bidez egindako birziklapen kimikoak «solbolisi» izena ere hartzen du eta monomeroak lortzea du helburu. Ondorioz, prozesu hau eraginkorra izan dadin beharrezkoa da monomeroen arteko loturak monomero barnekoak baino ahulagoak izatea, eta baldintza hau, kondentsazio polimeroek baizik ez dute betetzen. Izenak berak dioten bezala, kondentsazio polimeroak kondentsazio erreakzio baten bidez lortzen dira: poliamidak, poliuretanoak, nylona eta poliesterrak (hauen artean PET dagoelarik). Kondentsazio erreakzioan, bi monomeroen arteko lotura gertatzen da; bertan, molekula txiki bat galtzen da eta monomeroak berdinak (homopolimeroak) edo desberdinak (kopolimeroak) izan daitezke.

Erabiltzen den erreaktibo kimikoaren arabera bost prozesu desberdinak gerta daitezke (4. irudia): Metanolisia metanola erabiliz; hidrosilia ura azidotasan baldintza desberdinetan erabiliz; glikolisia glikolak erabiliz; aminolisia aminak erabiliz; eta azkenik, amonolisia amoniakoa erabiliz.

Azken bi hauek ez daude ondo aztertuta eta erabilera murriztua dute plastikoen birziklapenean. 7. irudian azaltzen da erreakzio hauetako bakoitza [14].

Aukera hauetako bakoitzaren bideragarritasun ekonomikoa hurrengo kontuekin lotuta dago: prozesatze ahalmenarekin, jardute-baldintza espezifikoekin (tenperatura eta presioa), erabilitako erreaktibo kimikoekin (korrosio, toxikotasun eta segurtasun neurriak), lortutako produktuen banatze prozesuarekin, purifikazio metodoekin (beharrezkoa balitz) eta erabilerarekin.



7. irudia. Birziklapen kimikoko aukera bakoitzean gertatzen den erreakzio kimikoa eta lortzen diren produktuak.

Ondoren, prozesu bakoitzaren ezaugarri garrantzitsuenak aipatuko dira:

Metanolisia

PET-ren eta metanolaren arteko erreakzioa da, eta tenperatura (180-280 °C) eta presio (20-40 atm) handietan, dimetil tereftalatoa (DMT) eta etilenglikola (EG) lortzen dira. Lortutako produktuak berriro ere PET lortzeko erabil daitezke. Erreakzioa katalizatzaile batekin egin behar da; zink, magnesio edo kobalto azetatoak edo berun dioxidoak dira erabilienak [15-17].

Hidrolisia

Hau baldintza azidopean, neutroan edo alkalinoan egin daiteke, eta bakoitzarekin produktu desberdin bat lortuko da. Prozesu honek energia gutxi eta teknologia bakuna behar ditu eta ingurugiroan inpaktu txikia eragiten du [18,19]. Hala ere, badiu kontrako alderdi batzuk: hala, erreakzio heterogeneo konplexua da; erreakzio-nahastetik etilenglikola (erreakzio produktua) bereiztea zaila da; erabilitako erreaktibo azido edo basikoak ezin dira berrerabili; eta ekipamenduan korrosio arazoak sor daitezke [20].

Hidrolisi neutroan ura (likido edo lurrun egoeran) 1-4 MPa presiopean eta 200-300 °C bitarteko tenperatura erabiliz egiten da erreakzioa. Hidrolisi basikoan sosa edo potasa erabiltzen dira erreaktibo bezala eta erreakzioa 1,4-2 MPa presiopean eta 210-250 °C tenperaturan egiten da. Hidrolisi azidoak, berriz, azido sulfuriko edo nitrikoa erabiltzen ditu 70-200 °C-ko tartean eta atmosferako presioan [20-22].

Glikolisia

PET-ren eta diol baten arteko erreakzioa da, sarrien erabiltzen den diola etilenglikola izanik. Prozesu honen bidez bis(2-hidroxiethyl) tereftalatoa

(BHET) lortzen da, PET-ren sorrerako monomeroa alegia. Monomero hau PET egiteko erabiltzeaz gain, beste produktu askotarako ere erabil daiteke (poliester erretxinak, poliuretanoak, erretxina alkilikoak, eta abar), eta beraz abantaila handia du besteekiko [23].

Glikolisi erreakzioa tenperatura ertainean egiten da (180-220 °C), atmosferako presiopean [24-27]. Ikuspegi ekonomiko batetik, baldintza leun hauek prozesuaren beste abantaila bat dakarte. Hala ere, badaude bi desabantaila nagusi: produktuen banatzea zaila da eta metal-gatzak erabili behar dira katalizatzaile moduan, erreakzioa azkarra izan dadin. Badira, ordea, berriki egindako ikerketa batzuk desabantaila hauek gainditzeko moduen berri ematen dutenak [28,29].

Glikolisi birziklapen prozesua beste prozesuekin alderatuz aurkezten dituen abantailak, prozesu hau sakontasunez ikertzera eraman zuen gure ikerketa taldea. Jarraian, garatutako glikolisi prozesu orokorraren alderdi nagusiak deskribatuko dira.

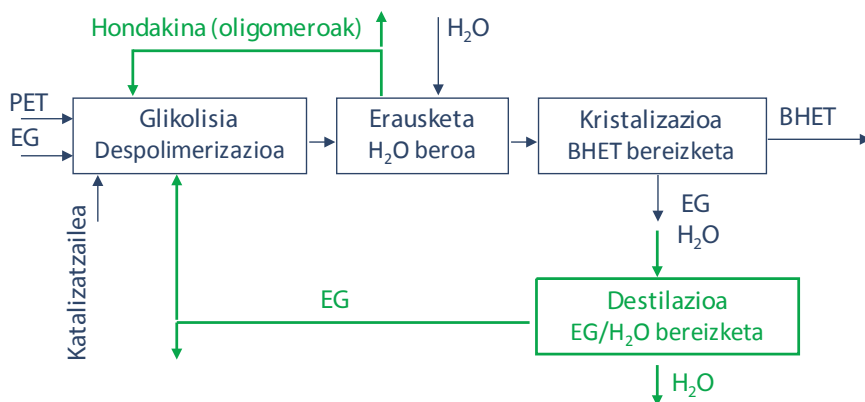
4. GLIKOLISI BIDEZKO PET BIRZIKLAPENA

Glikolisia PET eta glikol (normalean, eta gure kasuan, etilenglikol) baten arteko despolimerizazio erreakzioa da eta, produktu bezala BHET (PET-ren sorrerako monomeroa) lortzen da. Ikerketa honetan kontsumo ondorengo PET hondakinak erabili dira, ECOEMBESeK hornitutakoak.

Prozesu globala bi urrats nagusitan bana daiteke: lehenengoa, glikolisi erreakzioa, eta bigarrena, BHET bereizteko banatze prozesua. Glikolisi erreakzioa nahaste perfektuko erreaktore batean egiten da (196 °C, presio atmosferikopean, PET:EG erlazio molarra 1:7,6, PET:katalizatzaile erlazio molarra 100:1). Zehaztutako erreakzio denbora bukatzen denean (1 ordu), produktu-nahastean, EG, BHET, erreakzionatu gabeko PET, oligomeroak eta katalizatzailea daude. Beraz, hurrengo urratsek BHET bereiztea dute helburu. Aipatutako produktu guztien artean, BHET da ur berotan disolbagaria den bakarra, eta baldintza honetan oinarritzen da bereizte prozesua.

BHET-ren bereizte prozesua bi urratsez osatuta dago. Lehenengoa, ur beroarekin egindako erauzketa, eta bigarrena, hotzean egindako kristalizazioa. Lehengo erauzketa erreakzio-nahastea ur beroarekin kontaktuan jartzen egiten da (90 °C eta 20 minutu). Jarraian disoluzioa bero dagoenean iragazi egiten da. Iragazian BHET, EG eta ura daude. BHET hotzean egindako kristalizazioaren bidez bereizten da (4 °C-an 16 orduz). Iragazi ostean berreskuratzen den solido zuria BHET da. 8 Irudian prozesu osoa jasotzen da.

Lortutako BHET hainbat analisi teknika bidez aztertu zen (DSC, FTIR, NMR, GPC, AE, OH taldeen balorazioa). Lortutako monomeroa purutasun altuko BHET dela esan daiteke.



8. irudia. PET hondakinak kimikoki birziklatzeko glikolisi prozesu orokorra.

Taldeak egindako ikerketan prozesu orokorra sakonki aztertzeaz gain hainbat hobekuntza proposatu dira [28,29] (8 Irudian berdez jasotako urratsak). Jarraian laburki deskribatuko da.

Orain arte argitaraturako zientzia-artikulu gehienek metal-gatzak erabiltzen dituzte katalizatzaile moduan. Ikerketa honetan toxikotasun altua duten gatz hauen ordez sodio karbonatoa jartzen da. Sodio-gatzak besteek erakusten zuten eraginkortasuna ageri du kontzentrazio apur bat handiagoa erabiliz. Hori abantaila handia da prozesuan, bere toxikotasuna eta inpaktua naturan nabarmen murrizten direlako.

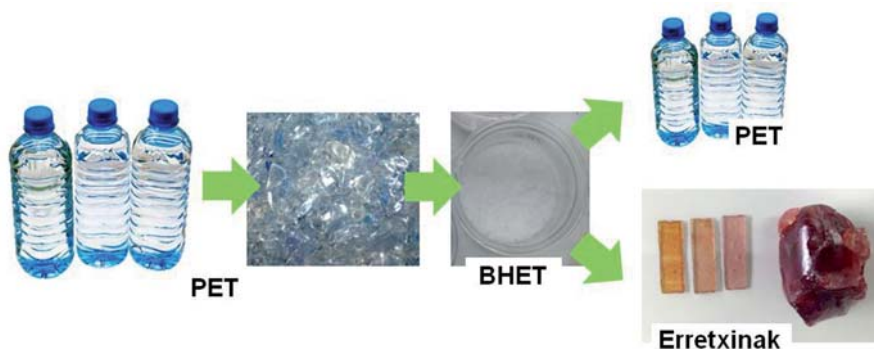
Ur beroarekin egiten den erauzketaren eta iragazketaren ostean hondakin solido bat lortzen da. Hondakin hau monomeroak baino pisu molekular altuagoa duten oligomeroz osatuta dago. Hasierako PET-ek eta hondakin honek egitura kimiko bera dute, eta beraz, hauek ere glikolizagarriak izan daitezkeela espero daiteke. Hala, hondakin hauek berriro ere prozesura sar daitezkeela ikusi da, eta modu honetan, prozesuan sortutako hondakin kantitatea izugarri gutxitu eta glikolisiaren etekina handitu.

Kristalizazioaren eta bigarren iragazketaren ostean lortzen den disoluzioa etilenglikolez eta urez osatuta dago. Glikola prozesu orokorraren bi lehengaietako bat da, eta beraz, hirugarren hobekuntzak lehengai hau disoluziotik bereiztea izan du helburu bezala: hau da, bereizi ondoren berriro ere erreakzioan erabili ahal izatea. Bereiztea, hutsean egindako destilazio baten bidez egiten da, eta purutasun handiko glikol bat lortzen da (% 96a bolumenean). Etilenglikol hau berriro ere erreakzioan erabiliz glikolisi erreakzioan etekin handiak lortu direnez, etilenglikola birziklagarria dela esan dezakegu. Hobekuntza honek prozesuan sortutako isuri kutsakorren bolumena eta behar den lehengaiaren kantitatea murriztu ditu.

Hurrengo hobekuntzan kristalizazioa optimizatu da, beharrezkoa den ur kopuru minimoa eta bereizte etekin handia lortzeko temperatura minimoa kalkulaturik. Horrela, bereizte prozesuaren baldintza egokienak zehaztu dira; horrela, nabarmen murriztu dira prozesuan beharrezkoa den ur kantitatea eta energi beharra.

Ondoren, hondakin mota berezi batean jarri genuen gure arreta: kolore nabarmeneko PET hondakinak eta geruza anitzeko PET. Hondakin mota hau geroz eta kantitate handiagoan aurkitzen da hondakin solidoen artean. Kolore nabarmen hauek erabiltzea marketin helburu batekin dago uztartuta, baina nabarmen zailtzen du bere erabili osteko kudeaketa. Gaur egun, mota honetako hondakinak, erraustegi edo zabortegietara bideratzen dira. Hala ere, behatu da oso emaitza onak lortzen direla hondakin hauek glikolisi bidez tratatuta. Glikolisi etekin handiak lortu dira, kolore gabeko PET-en antzekoak, eta kalitate handiko BHET ere. Hala eta guzti, azken produktuak kolore argi bat du, desberdina jatorriko kolorearen aldean. Koloreak glikolisi erreakzioan eraginik ez badu ere, azken produktuan jarraitzen duenez, koloreak garrantzirik ez duen erabileretara zuzendu beharko da koloredun BHET hau.

Azkenik, ikerketa lan honetan erdietsi nahi izan da glikolisi bidez lortutako BHET beste produktu plastiko desberdin baten sorrera prozesuan erabilgarria izatea. Erabilitako analisi teknika guztien emaitzek purutasun handiko produktu bat dela iradoki dute, eta beraz, zalantzarik gabe, PET birsortzeko erabil daiteke produktua. Hau dela eta, beste produktu desberdin bat aukeratu da irteera aukeren kopurua zabaltzeko. Aukeratutako plastiko materialak poliester erretxina asegabeak izan dira, zabalki erabilitako material termoeonkorrak. Erretxinaren sortze prozesu osoa aztertu da eta kalitate handiko erretxinak lortu dira [30]. 9 irudian irudikatzen dira glikolisi prozesuan eta erretxina-sortze prozesuan parte hartzen duten lehengai eta produktu solidoak.



9. irudia. Prozesu osoan parte hartzen duten solidoen irudia.

5. ONDORIOAK

Azken urteotan hondakin plastikoei buruzko kezka handitzen doa, gizartean geroz eta hedatuagoa dagoen ingurugiroa zaintzearen aldeko pentsamen-
duak eta geroz eta zorrotzagoa den ingurugiroaren legediak direla eta. Mate-
rial hauek birziklatzearen beharra honelakoan bidez argudia daiteke: jatorri
naturala duten lehengaien erabilera murriztea; negutegi efektua duten gasen
gutxitzea; zabortegien hedadura gutxitzea; eta energiaren erabilera murriztea.

Plastikoak, sintesi-produktuak izanik, oso egonkorak edo ia aldaezinak
dira ingurumen-baldintzetan, eta, honek zabortegietan duten bizitza asko
luzatzen du, beste material gehienek kasuan baino gehiago. Hau dela eta,
gaur egun zabortegiratzearen aurrean beste aukera eraginkorragoak bultza-
tzen ari dira, birziklapen mekanikoa eta kimikoa batez ere.

Prozesu hauek ondo ezagutzen diren arren, neurri txiki batean erabil-
tzen dira lurralde gehienetan, eta birziklapen mekanikoa erabiltzen da na-
gusiki. Hemendik urte gutxira, artikulua lan honetan deskribatutako proze-
sua bultzatu eta erabili beharko dira gizartearen garapen jasagarria lortu
ahal izateko.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] AGUADO J. eta SERRANO D. 1999. *Feedstock recycling of plastic wastes*. James H.Clark Editions. Cambridge, UK.
- [2] CURLEE T.R. eta DAS S. 1991. «Plastic wastes. Management, control, re-
cycling, and disposal». *U.S. Environmental Protection Agency*.
- [3] ANDRADY A.L. eta NEAL M.A. 2009. «Applications and societal benefits
of plastics». *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological
Science* **364**, 1977-1984.
- [4] Plastics Europe. 2009. «The compelling facts about Plastics 2009: an analy-
sis of plastics production, demand and recovery for 2008 in Europe». Brus-
sels, Belgium: Plastics Europe.
- [5] Hondakinen Zuzentarau Markoa 2008/98/CEE. 2008.
- [6] HOPEWELL J., DEVORAK R. eta KOSIOR R. 2009. «Plastics recycling:
Challenges and opportunities». *Philosophical transactions of the Royal soci-
ety B: Biological Science* **364**, 2115-2126.
- [7] SIDDIQUE R., KHATIB J. eta KAUR I. 2008. «Use of recycled plastic in
concrete: A review». *Waste Management* **28**, 1835-1852.
- [8] MASTELLONE M.L., PERUGINI F., PONTE M. eta ARENA U. 2002.
«Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene». *Polymer Degradation
and Stability* **76**, 479-487.
- [9] PASZUN D. eta SPYCHAJ T. 1997. «Chemical recycling of poly(ehtylene
terephthalate)». *Industrial & Engineering Chemistry Research* **36**, 1373-1383.

- [10] NIKLES D. E. eta FARAHAT M.S. 2005. «New motivation for the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET)». *Macrolocelular Materials Engineering* **290**, 13-30.
- [11] BITTNER M., MICHAELI W. eta MANGES G. 1996. *Recycling and recovery of plastics*. Hanser Publishers. New York.
- [12] <http://www.petcore.org/>
- [13] AWAJA F. eta PAVEL D. 2005. «Recycling of PET». *European Polymer Journal* **41**, 1453-1477.
- [14] LORENZETTI C., MANARESI P., BERTI B. eta BARBIROLI G. 2006. «Chemical recovery of useful chemical from polyester (PET) waste for resource conservation: A survey of state of the art». *Journal of Polymers and the Environment* **14**, 89-101.
- [15] GENTA M., IWAKA T., SASAKI M. eta GOTO M. 2007. «Supercritical methanol for polyethylene terephthalate depolymerization: Observation using simulator». *Waste Management* **27**, 1167-1177.
- [16] GOTO M. 2009. «Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids». *Journal of Supercritical Fluids* **47**, 500-507.
- [17] GENTA M., GOTO M. eta SASAKI M. 2010. «Heterogeneous continuous kinetics modeling of PET depolymerization in supercritical methanol». *Journal of Supercritical Fluids* **52**, 266-275.
- [18] LÓPEZ FONSECA R., GONZÁLEZ-MARCOS M.P., GONZÁLEZ-VELASCO J.R. eta GUTIÉRREZ-ORTIZ J.I. 2009. «A kinetic study of the depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) by phase transfer catalysed alkaline hydrolysis». *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **84**, 92-99.
- [19] LÓPEZ-FONSECA R., GONZÁLEZ-VELASCO J.R. eta GUTIÉRREZ-ORTIZ J.I. 2009. «A shrinking core model for the alkaline hydrolysis of PET assisted by tributylhexadecylphosphonium bromide». *Chemical Engineering Journal* **146**, 287-294.
- [20] LIU F., CUI X., YU S., LI Z. eta GE X. 2009. «Hydrolysis reaction of poly(ethylene terphthalate) using ionic liquids as solvent and catalyst». *Journal of Applied Polymer Science* **114**, 3561-3565.
- [21] MANCINI S.M. eta ZANIN M. 2004. «Optimization of neutral hydrolysis reaction of post-consumer PET for chemical recycling». *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* **20**, 117-132.
- [22] GOJE A.S., THAKUR S.A., DIWARE V.R., PATIL S.A., DALWALE P.S. eta MISHRA S. 2004. «Hydrolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste at high temperature under autogenous pressure». *Polymer-plastics Technology and Engineering* **43**, 1093-1113.
- [23] PANG K., KOTEK R. eta TONELLI A. 2006. «Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters». *Progress in Polymer Science* **31**, 1009-1037.
- [24] PARDAL F. eta TERSAC G. 2006. «Comparative reactivity of glycols in PET glycolysis». *Polymer Degradation and Stability* **91**, 2567-2578.

- [25] GHAEMY M. eta MOSSADDEGH K. 2005. «Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol». *Polymer Degradation and Stability* **90**, 570-576.
- [26] CHEN F., WANG G., SHI C., ZHANG Y., ZHANG L., LI W. eta YANG F. 2013. «Kinetics of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) under microwave irradiation». *Journal of Applied Polymer Science* **127**, 2809-2815.
- [27] ZHOU X., LU X., WANG Q., ZHU M. eta LI Z. 2012. «Effective catalysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) degradation by metallic acetate ionic liquids». *Pure and Applied Chemistry* **84**, 789-801.
- [28] LÓPEZ-FONSECA R., DUQUE-INGUNZA I., DE RIVAS B., ARNAIZ S. eta GUTIÉRREZ-ORTIZ J.I. 2010. «Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts». *Polymer Degradation and Stability* **95**, 1022-1028.
- [29] LÓPEZ-FONSECA R., DUQUE-INGUNZA I., DE RIVAS B., FLORES-GIRALDO L. eta GUTIÉRREZ-ORTIZ J.I. 2011. «Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate». *Chemical Engineering Journal* **168**, 312-320.
- [30] DUQUE-INGUNZA I., LÓPEZ-FONSECA R., DE RIVAS B. eta GUTIÉRREZ-ORTIZ J.I. 2013. «Synthesis of unsaturated polyester resin from glycolysed postconsumer PET wastes». *Journal of Material Cycles and Waste Management*, DOI **10.1007/s10163-013-0117-x**.