Journal of Agricultural, Food and Environmental Sciences
UDC: 543:621.798.1:663.6/.8

МОЖНОСТИ И ПРИМЕНА НА ПОЛИЕТИЛЕН ТЕРЕФТАЛАТ (PET) КАКО АМБАЛАЖА ЗА ПАКУВАЊЕ НА ПИЈАЛАЦИ И ХРАНА

Викторија Соколовска, Ленче Велкоска-Марковска, Биљана Петановска-Илиевска, Мирјана С. Јанкуловска
Факултет за земјоделски науки и храна, Скопје
насока: Квалитет и безбедност на храна
e-mail: viktorija_sokolovska@hotmail.com

Апстракт
Еден од најзастапените и најчесто употребувани пластичните материјали преставува полиетилен терефталат (PET). Станува збор за амбалажа со сé поголема употреба и тенденција за поголем раст, особено за пакување на газирани безалкохолни пијалаци и вода. PET се користи насекаде во светот за пакување на прехрамбени производи и пијалаци, бидејќи е хигенски исправен, безбеден, цврст, лесен и што е најважно ја задржува свежината на производите. После неговата употреба се фрла во депонии или се рециклира и повторно се употребува за најразлични производи, па оттаму доаѓа и неговата повеќекратна употребливост.
Постојат повеќе начини на кои може да се реши проблемот со полимерниот отпад и на тој начин да се заштити човековата околина. Еден од нив преставува хемиското рециклирање на отпадот, кадешто од PET може да се добие терефтална киселина која понатаму може да се искористи во хемиската индустрија за други намени, како и за повторно добивање на PET.
Реакцијата за добивање на терефтална киселина претставува базна хидролиза што се изведува во присуство на NaOH при различна температура која се движи во граници од 373 до 463 K и време од 20 до 120 минути. За да се определи при кои услови се добива најголем принос на реакцијата се врши испитување која концентрација од NaOH и кој волумен од употребените катализатори е најдобро да се користи. Воедно и преку термодинамичките параметри, како што се енталпија (ΔH), енергија на активација (ΔG) и ентропија (ΔS) кој со користење на натриум хидроксид на 373K кои изнесуваат 20,02 KJmol-1, 1.63x10-3 KJmol-1 и 0.053 KJmol-1 преку нив може да се увиди со користење на пиридин како катализатор се троши најмалку енергија и има најголем принос на терефтална киселина. Структурата на добиената терефтална киселина се потврдува со снимање на инфрацрвен (IR) спектар.
Клучни зборови: Полиетилен терефталат, терефтална киселина, хемиско рециклирање, базна хидролиза

Вовед

Материјалите што традиционално се користат за пакување на храна вклучуваат стакло, метали, алуминиум, фолии, ламинати, лим, челик, хартија, картон и пластика. Се користат различни видови пластика во цврста и еластична (флексибилна) форма. Користењето пластика во денешно време зема голем замав во сите сфери на современиот живот и има значителен подем со што го надминува производството на челикот и алуминиумот заедно. Порастот се должи на извонредните својства на полимерите како што се мала густина, разновидност на производите, долготрајноста и хемиската стабилност. Како амбалажни материјали најмногу се употребуваат полиетилен со мала густина *(LDPE, Low-density polyethylene),* полиетилен со голема густина (*HDPE, High-density polyethylene*), полипропилен *(PP, Polypropylene),* поливинилхлорид *(PVC, Polyvinyl chloride),* полистирен *(PS, Polystyrene)* и полиетилен терефталат (*PET, Polyethylene terephthalate*). Овие материјали во секојдневниот живот се користат за пакување на вода, безалкохолни и алкохолни пијалаци, садови за пакување и складирање на храна и др. Од пластичните материјали најзастапена и најчесто употребувана е PET. Тој е полиестер којшто се добива од терефтална киселина (*terephtalic acid, TPA*) или нејзиниот естер диметилтерефталат и етилен гликол (*ethylene glycol, EG*) при рекација на поликондензација. Во зависност од начинот на неговата преработка и термичкиот третман, полиетилен терефталат може да се добие како аморфен (транспарентен), полукристален или пак,

кристален полимер. Значи, како мономери за добивање на PET се користат терефтална киселина, диметил естер на терефтална киселина и етилен гликол. Процесот на добивање на PET се состои од три фази. Во текот на фазите може да се одвиваат и деградациски процеси, како и секундарни реакции во коишто PET може да учествува. Исто така, може да се одвива и реакција на хидролиза при што доаѓа до деградација на PET којашто се случува како резултат на присуството на вода во текот на процесот на топење. Како споредни производи при синтеза на PET се: ацеталдехид, олигомери и диетиленгликол коишто можат да бидат и потенцијални мигранти во пијалаците и храната. PET амбалажата е погодна за примена во прехрамбената индустрија, особено поради тоа што има добри механички својства, добра флексибилност, транспаретност и не е пропустлива за јаглерод диоксид, што е од многу голема важност при пакување на газираните пијалаци. Оваа амбалажа во голема мера ја заменува стаклената амбалажа за пакување на прехрамбени производи, особено за газирани пијалаци и вода, поради што има отпорност на висока температура, мала маса и одлична проsирност. PET претставува цврста супстанца со бела или светло кафена боја и густина од 1380 kg/m^3. Отпорен е на високи температури, а има висока хемиска отпорност на дејство на киселини, бази, растворувачи (етилацетат, ацетон, диоксан, глацијална оцетна киселина), масла, масти и др. Растворлив е во феноли и нивни хлорирани деривати, флуороцентна киселина, а особено силно деструктивно дејство на него имаат концентрирани раствори на амонијак. Амбалажата произведена од PET се групира на три групи :

1. Садови: шишиња (пиво, вода, вино, безалкохолни пијалаци, оцет, млеко) тегли и туби за пакување на храна.
2. Полукрути листови за термоформирање (подлоги и тацни).
3. Тенки фолии (кеси и кеси за печење).

Табела 1: Примена на PET како амбалажа за пакување на храна

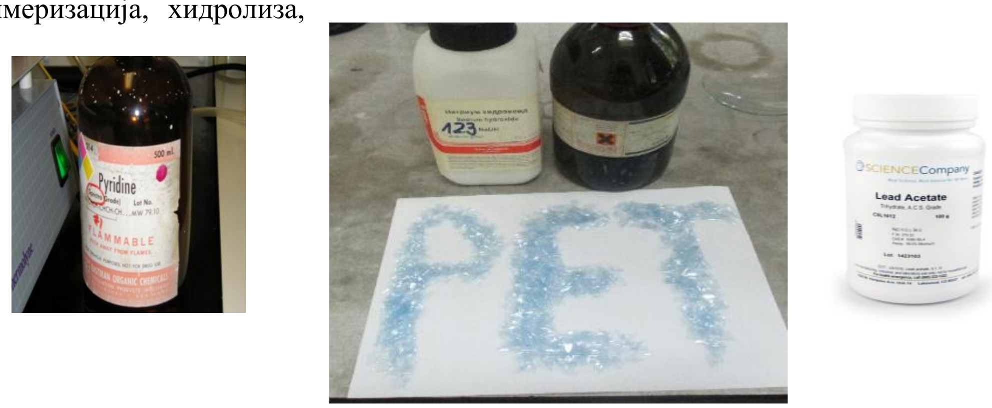
PET амбалажа	*Користење на PET*
Шишиња	*Алкохолни пијалаци, газирани пијалаци, овошни сокови, минерални води, масла за јадење, сосови и преливи.*
Тегли и туби	*џемови, слатко, сушено овошје*
Филмови и метализирана фолија	*грицки, ореви, слатки, сладолед, кеси за полуготова храна*
Садови и тацни	*готови јадења наменети за подгревање во микро печка, садови за тестенини, зеленчук и месо.*
PET производи со кислородна бариера	*пиво, вакуумирани млечни производи како сирење, обработено месо, вина, кафе, колачи, сирупи*

Доколку го земеме предвид животниот век на пластиката и обемот на производство на амбалажа коешто постојано се зголемува, ќе треба да се запрашаме што ќе се случи по десетина години со пластичниот отпад. Зголемената еколошка свест за потребата од заштитата на човековата околина, како и зголемувањето на цената на енергијата и нафтата доведува до потреба да се посвети поголемо внимание за решавање на проблемот со отпадот, помеѓу другото и со полимерниот отпад. Големата употреба на оваа пластика придонесува зголемување на пластичниот отпад со цел да се редуцирање на нивото на пластични маси од PET во земјината кора се врши негово рециклирање. Рециклирањето претставува процес на оддвојување на полимерниот отпад од градскиот цврст отпад од депониите, негово селектирање, миење, мелење и повторно добивање на гранулат. PET рециклирањето е едно од најуспешните и широко распространети меѓу полимерните рециклирања. PET може да се рециклира во нови PET шишиња и садови, теписи, облека, индустриски производи, јажиња, автомобилски делови, влакна за зимски јакни, вреќи за спиење, градежни материјали и многу други производи. Постојат повеќе типови на

рециклирање: примарно, секундарно, терцијарно и кватернерно. Терцијарното рециклирање се нарекува уште и хемиско рециклирање и на овој начин од полиетилен терефталат може да се добие терефтална киселина. Овој процес преставува добивање на мономери и други ниско молекуларни соединенија од полимерниот отпад, како и горива и масла. При хемиското рециклирање се користат повеќе методи како што се: деполимеризација, хидролиза, сапунификација, алкохолиза, аминолиза, гликолиза, метанолиза, пиролиза, хидрогенација и гасификација.

Материјали и методи

Хемикалии: HCl, NaOH, олово(II) ацетат и пиридин (Слика 1). Сите хемикалии се со аналитичка чистота. Во експериментот се користи PET од продукти на рециклирани шишиња минерална вода.

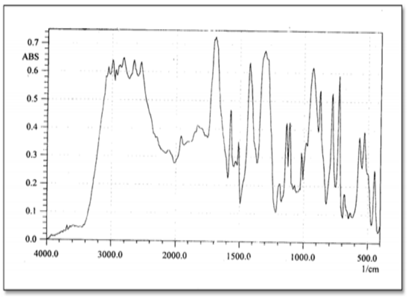


Слика 1. Пиридин и олово(II) ацетат-катализатори, NaOH, HCL и гранули од PET

Базна хидролиза на PET со користење на катализатори

Базната хидролиза на гранули од PET во присуство на катализатор се врши во колба со тркалезно дно од 250 mL, со рефлукс при загреевање и постајано мешање со магнетна мешалка. Во колбата се ставаат 6 g гранули на PET, 10 g NaOH и 100 *mL* дестилирана вода. Притисокот изнесува 1 atm, а температурата се движи во граници од 373 до 463 K. Рефлуксот се одвива во различни временски интервали: 20, 40, 60 и 120 минути. Оваа постапка може да се изведе со користење на катализатори како што се пиридин и олово(II) ацетат, при исти експериментални услови. Од реакциската смеса со филтрирање се одвојува неизреагираниот PET. Филтратот се меша со концентрирана HCl се додека не се постигне кисела средина. Притоа се добива бел талог (Слика 2) од чиста терефтална киселина (TPA), којашто понатаму се мие постојано со дестилирана вода со цел HCl да се отстрани целосно. Потоа филтрираниот бел талогот се суши, се мери и се врши снимање на инфрацрвен спектар (IR) со цел да се потврди структурата на добиената терефтална киселина. Добиениот *IR* спектар е прикажан на слика 3.

Слика 2. Бел талог од терефтална киселина

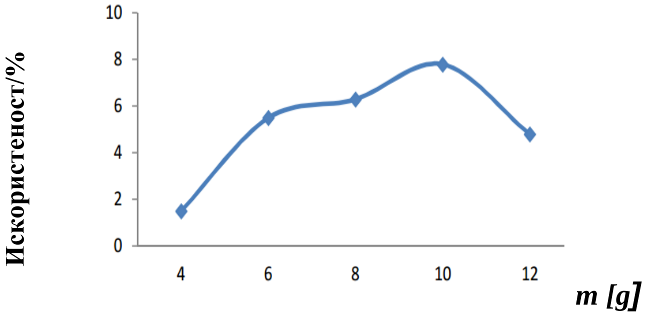


Слика 3. IR на терефтална киселина

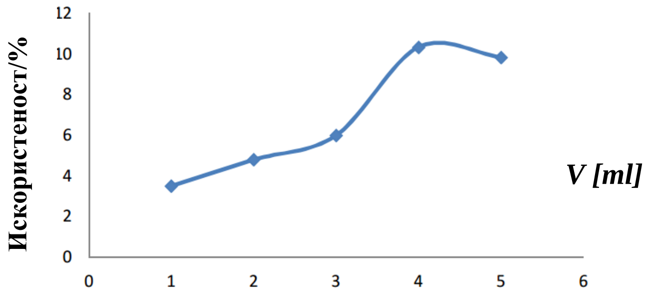
Резултати и дискусија

Поставување на оптимални услови за базна хидролиза на PET

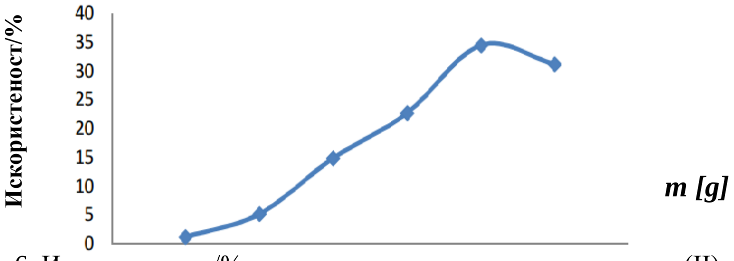
Со цел да се определи при кои услови се добива најголем принос на реакцијата се врши испитување која концентрација од NaOH и кој волумен од катализаторите е најдобро да се користат. На сликите од 4 до 5 е претставена зависноста на искористеност/% од масата на NaOH, пиридинот и олово(II) ацетат, соодветно.



Слика4. Искористеност/% во однос на масата на NaOH

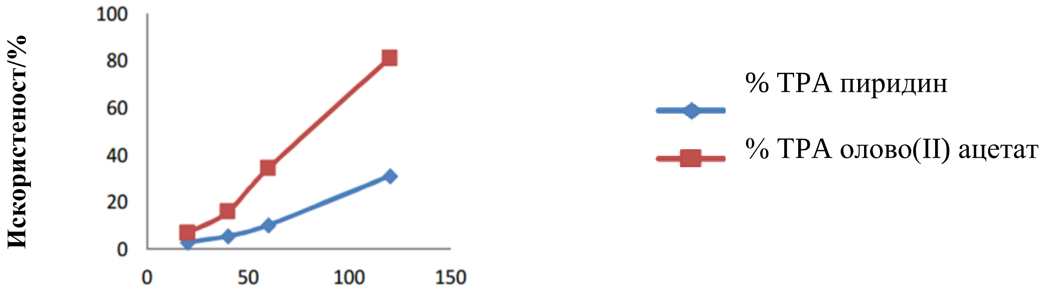


Слика5.Искористеност/% во однос на волумен на пиридин



Слика 6. Искористеност/% во однос на масата на масата на олово(II) ацетат

На слика 7 е прикажана зависноста на искористеност/% на PET при добивање на терефтална киселина со текот на времето при коешто се одвива реакцијата.



Слика 7. Зависно на искористеност/% од времето

Добиените резултати (Слика 7) покажуваат дека искористеноста/% се зголемува со зголемување на времето на реакција. Катализаторите ја забрзуваат реакцијата на хидролиза на PET која се одвива во присуство на NaOH. Од слика 15 може да се забележи дека при оваа реакција има постепено зголемување на процентот на искористеност за време до 60 минути во присуство на катализаторите. При време подолго од 60 минути, во присуство на олово(II) ацетат процентот на искорисување значително со зголемува од 34,5 % до 81,33 %, а додека во присуство на пиридин од 10,33 % до 31,16 %.

Кинетика на PET хидролиза

Брзина на реакција

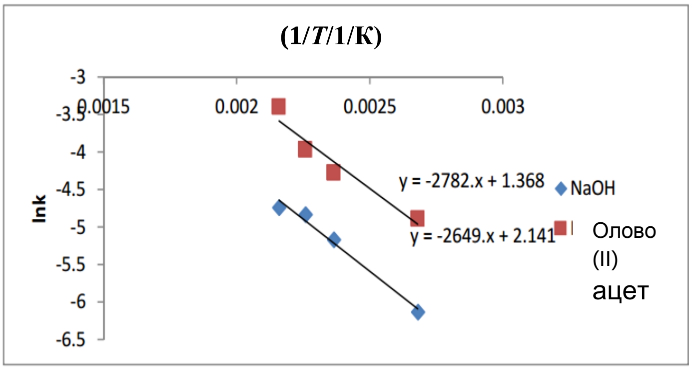
Кинетиката на реакцијата на хидролиза на PET е проучена врз основа на масата на добиената терфталнa киселина, како и масата на неизреагираниот PET. Од податоците за масата може да се пресметаат соодветните концентрации. Константата за брзината на реакцијата на хидролиза на PET може да се пресмета со користење на равенката (1).

$$\boldsymbol{K} = \frac{2{,}303}{t} \bullet \log\frac{c_0}{c_t} \qquad (1)$$

c_0 е почетна концентрација на PET
c_t е концентрација на PET за времето t

Енергија на активација (E_A)

Енергијата на активација при хидролиза на PET е прикажана со помош на Арениусовите криви (зависност на ln*k*-константа од 1/*T*-термодинамичка температура) на NaOH во присуство на олово(II) ацетат (Слика 8) и пиридин (Слика 9), соодветно. Од графиците може да се определат наклоните на кривите за натриум хидроксид (2782), пиридин (2649) и олово(II) ацетат (1584). Вредностите на енергијата на активација добиени со користење на овие вредности за наклонот изнесуваат 23,129 KJ/mol за натриум хидроксид, 13,169 KJ/mol за пиридин и 22,023 KJ/mol за олово ацетат.

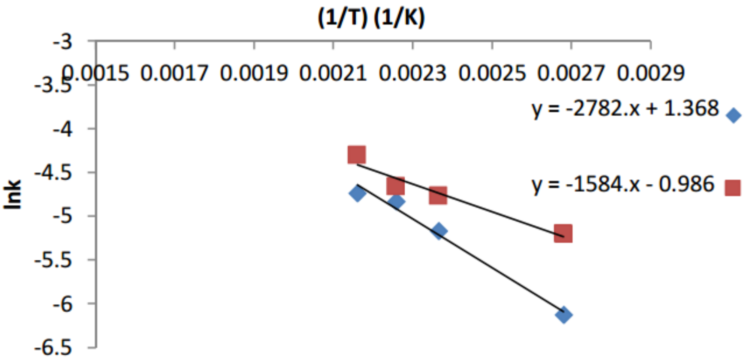


Слика 8. Зависност на 1/*T* од ln*k* за олово ацетат

(1/T/1/K)

NaOH

пиридин



Слика 9. Зависност на 1/*T* од ln*k* за пиридин

Од добиените резултати се гледа дека енергијата на активација се намалува за 9,96 и 1,106 KJ/mol со употреба на катализаторите пиридин и олово(II) ацетат, соодветно. Со намалување на енергијата на активација во присуство на катализаторите покажува дека енергијата што е потребна за реакцијата на хидролиза е помала. Исто така, од сликите 8 и 9 може да се види дека во присуство на пиридинот енергијата на активација се намалува позначително во споредба со олово(II) ацетат. Добиените вредности за отсечокот на Арениусовата крива иснесуваат 0,2456, 0,1175 и 0,3690 за натриум хидроксид, олово(II) ацетат и пиридин, соодветно. Повисоката вредност за отсечокот за пиридин покажува дека бројот на судири помеѓу честичките од реактантите е поголем што значи, приносот на реакцијата на добивање на терефтална киселина е поголем во споредба со приносот добиен при реакција на хидролиза без катализатори. Овие резултати ни покажуваат дека реакцијата на хидролиза се одвива со поголема брзина во присуство на пиридин, а исто така и приносот на реакцијата е поголем.

Термодинамика на реакција на хидролиза на PET

Енталпијата (ΔH) на одредена температура може да се пресмета со користење на вредностите на енергијата на активација (E_A) и температурата (T), со примена на равенката (2) .

$$\Delta H = E_A - RT \qquad (2)$$

каде, R е универзална гасна константа, а T е термодинамичка температурата.

Во табела 2 се дадени вредностите за промена на енталпијата (ΔH), промена на ентропијата (ΔS) и промена на Гибсовата енергија (ΔG). Од добиените резултати може да се забележи дека со зголемување на температурата од 373 K до 463 K вредностите на енталпијата во случајот на NaOH се намалуваат од 20,02 до 19,27 KJ/mol. Слични резутлати се забележани во случај на користење на катализаторите прирдин и олово(II) ацетат при реакцијата на хидролиза.

Табела 2: Термодинамички параметри: ΔH, ΔS и ΔG

T [K]	Енталпија (ΔH) [KJ/mol]			Ентропија (ΔS) [KJ/mol]			Гипсова слободна енергија (ΔG) x 10^{-3} [KJ/mol]		
	NaOH	олово(II) ацетат	пиридин	NaOH	олово(II) ацетат	пиридин	NaOH	олово(II) ацетат	пиридин
373	20,02	18,92	9,5248	0,0536	0,0507	0,00255	1,63	-0,29	1,31
423	19,61	18,50	9,1091	0,0463	0,0437	0,00215	1,72	3,98	1,81
443	19,44	18,34	8,9428	0,0438	0,0414	0,00201	1,73	-0,2	3,15
463	19,27	18,17	8,7766	0,4116	0,0392	0,00189	-0,32	1,25	2,15

Интересно е да се забележи дека намалувањето на вредностите на енталпијата е позначајно кај пиридинот во споредба со олово(II) ацетат. За разлика од енталпијата, вредностите на ентропијата и Гибсовата енергија на различни температури за NaOH е утврдено дека се приближно еднакви на еден. Слични резултати се добиени и при користење на катализаторите. Ентропијата на одредена температура може да се пресмета со помош на вредностите на енергијата на активација според равенката (3).

$$e^{\Delta S/R} = h/kt(K_1 e^{\Delta H/RT}) \qquad (3)$$

каде што, ΔS е ентропијата, R е универзална гасна константна, h е Планкова константна, T е термодинамичка температура, k е Болтсманова константа, K_1 е константа на брзината на реакција и ΔH е енталпија.

Вредноста на ентропијата на NaOH се намалува од 53,69 J/mol до 41,60 J/mol при зголемување на температурата од 373 до 463 K. Сличен тренд на намалување на ентропијата е забележан и при користење на пиридин и олово(II) ацетат како катализатори. Намалувањето на вредностите на ентропијата кога се користи пиридинот како катализатор е позначително во споредба со вредностите на ентропијата кога како катализатор се користи олово(II) ацетатот. Ова е уште една потврда дека

пиридинот се смета за посоодветен катализатор при реакција на хидролиза на PET до терефтална киселина.

Заклучок

Во денешно време полиетилен терефталат (PET) претставува еден од најупотребуваните полиестри во светот. Се користи за производство на шишиња за сокови, пиво, вино, вода, како и за амбалажа за пакување на храна. Неговата голема примена се должи на неговите особини како што се: отпорност на висока температура, мала маса и одлична проѕирност. PET не спаѓа во најбезбедните матријали за пакување на храна поради постоењето на можност за миграција на мономери коишто се користат за негово производство и додатоци при неговата преработка. Можна е миграција на карбонилни соединенија, тешки метали, антимон, бисфенол А и други.

Според податоците од повеќе земји најголем вкупен отпад во светот опфаќа полиетилен терефталат. За да се заштити животната средина од овој отпад како најдобро решение е негово рециклирање. При рециклирање на PET се користат механички и хемиски процеси (метанолиза, гликолиза, хидролиза, аминолиза, базна, кисела и неутрална хидролиза).

Базната хидролиза е еден од најчесто користените процеси којшто се врши со користење на водни раствор од NaOH. Како катализатори при овој процес се користат пиридин и олово(II)ацетат. Добиениот производ од оваа реакција преставува терефтална киселина (TPA) којашто се искористува за добивање на нови полимерни производи.

Приносот на TPA при реакцијата на хидролиза зависи од условите при коишто се изведува реакцијата, особено од концентрацијата на NaOH и присуството на катализатори. Испитано е влијанието на катализаторите пиридин и олово(II) ацетат брз брзината на реакцијата на хидролиза. Од добиените резултати може да се заклучи дека хидрлизата се одвива со поголема брзина во присуство на пиридин.

Врз основа на вредностите на одредени термодинамички параметри може да се проучи и кинетиката на реакција на хидролиза. Енергијата на активација определена со користење на наклоните на Арениусовата крива (зависност на lnk од 1/T) има вредност 23,129 KJ/mol за натриум хидроксид, 13,169 KJ/mol за пиридин и 22,023 KJ/mol за олово(II) ацетат. Намалувањето на енергијата на активација, односно зголемување на брзината на реакција се должи на користењето на овие катализатори, особено голема промена во брзината на реакцијата се забележува при користење на пиридинот како катализатор.

Со зголемување на темературата се намалуваат енталпијата (ΔH) и ентропија (ΔG) и при користење на пиридинот како катализатор. Овие резултати дополнително потврдуваат дека реакцијата на хидролиза се одвива со поголема брзина и се поголем принос на TPA во присуство на катализатори. Од катализаторите коишто се користат во експериментот (пиридинот и олово (II) ацетат) пиридинот има поголемо влијание врз брзината на реакција на хидролиза.

Литература

Cao, X, L., (2010). Phthalate Esters in Foods: Sources, Ocurrence, and Analytical Methods, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 21-43.

Cheng, X., Shi, H., Adams, C., D., Ma., (2010) Assessment of metal contaminations leaching out from recycling plastic bottles upon treatments, *Environmental Science and Pollution Research*, 17(7), 1323-1330

Franz, R., Mauer, A., Welle, F., (2004). European survey on post-consumer polyethylene terephthalate (PET) materials to determine contamination levels and maximum consumer exposure from food packages made from recycled PET, *Food Additives and Contaminants* , 21(3), 265 – 286.

Franz, R., Welle, F., (2009b). Can migration of endocrine disruptors from plastic bottles be the cause of estrogenic burden recently determined in bottled mineral water, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 105(5), 315-318.

FSA.., (2007). Report FD07/01: An investigation into the reaction and breakdown products from starting substances used to produce food contact plastics, *Food Standards Agency*, London (United Kindom).

Gleick, P., Wolff, G., Cooley, H., Palaniappan, M., Samulon, A., Lee, E., Morrison, J., Katz,

D., (2006). The World's Water 2006-2007, *The Biennal Report on Freshwater Resources,Pacific Institut for Studies in Development, Environment, and Security, Island Press, Oackland,* CA.

Leivadara, S, V., Nikolaou, A, D., Lekkas, T, D., (2008). Determination of organiccompounds in bottled waters, *Food Chemistry,* 108 (1) , 277-286.

Laidler, K., (2007). Chemical kinetics 2ndEdn, Dirling Kindersley (India) Pvt.Ltd., Pearson Education in South Asia, New Delhi (India),. 114.

Vishvanath., *(*2014). Department of Chemistry, M. J. College, Jalgaon (M.S.) India, Thermodynamic Studies Of Depolymerization of Polyethylene Terephthlate (PET) Waste. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences.*