

Polimlječna kiselina i polihidroksialkanoati kao alternativa plastici na bazi fosilnih goriva

Zelić, Antun

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:284356>

Rights / Prava: [In copyright](#)/Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-13**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Antun Zelić

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Polimlječna kiselina i polihidroksialkanoati kao alternativa plastici na bazi fosilnih goriva

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za biokemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Aleksandra Maršavelski

Zagreb, 2023. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

13. lipnja 2023.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

14. srpnja 2023.

Mentor rada: doc. dr. sc. Aleksandra Maršavelski

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	2
2.1. Polimljična kiselina	2
2.1.1. Svojstva i primjena polimljične kiseline	2
2.1.2. Sinteza i razgradnja polimljične kiseline	3
2.1.3. Budućnost polimljične kiseline	7
2.2. Polihidroksialkanoati.....	8
2.2.1. Svojstva i primjena polihidroksialkanoata.....	8
2.2.2. Sinteza i razgradnja polihidroksialkanoata.....	10
2.2.3. Budućnost polihidroksialkanoata.....	13
2.3. Polietilen tereftalat	15
2.3.1. Svojstva i primjena polietilen tereftalata	15
2.3.2. Sinteza i razgradnja polietilen tereftalata.....	16
2.3.3. Budućnost polietilen tereftalata	19
2.4. Usporedba polimera i zaključak	20
2.4.1. Svojstva i primjene	20
2.4.2. Načini sinteze i razgradnje	20
2.4.3. Budućnost razvoja polimera	21
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXIII

§ Sažetak

Plastika je jedan od najkorištenijih materijala na cijelome svijetu i nemoguće ju je izbjeći u svakodnevnom životu, bilo da se radi o bocama za piće u dućanu ili prozorima na kućama. Plastika je jako korisna zbog mogućnosti dobivanja mnogo proizvoda za različite namjene iz samo jedne vrste materijala, ali su najraširenije plastike upravo one koje se dobivaju iz fosilnih goriva. Fosilna goriva su neobnovljivi izvor i njihovom ekstrakcijom, obradom i korištenjem se čini šteta i tlu i vodama i zraku, tj. cjelokupnom prirodnom okolišu planete Zemlje. Plastika je štetna za okoliš zbog načina na koji se proizvodi, ali i zbog neodgovornog zbrinjavanja od strane ljudi poput odbacivanja plastičnog otpada u prirodu ili spaljivanja. Od početka dvadeset i prvog stoljeća se sve više povećava svijest ljudi oko negativnih posljedica korištenja plastike poput povećanja globalnog zatopljenja i štetan utjecaj na floru i faunu planete Zemlje. Zbog toga se pokušavaju naći alternative za komercijalno dostupnu plastiku, a jedno od mogućih rješenja su nove vrste plastika poput polimljične kiseline i polihidroksialkanoata koji se dobivaju iz obnovljivih izvora te su biokompatibilni i mogu se razgraditi u prirodi bez štetnih produkata.

§ 1. UVOD

Plastika je skupno ime za materijale napravljene od različitih vrsti polimera koji mogu imati različite primjene i svojstva ovisno o tome kakav je sastav tih polimera. Prve plastike su se pojavile 40-ih godina prošlog stoljeća i odtad se njihova proizvodnja i uporaba povećava iz godine u godinu. Plastika je širokoraširena jer je ekonomična, fleksibilna i vodonepropusna te ima mnoga dobra fizikalna i kemijska svojstva poput otpornosti na toplinu, malene težine, visoke kovnosti, transparentnosti i visoke vlačne čvrstoće pa ima mnoge različite mogućnosti primjene.¹ Globalna proizvodnja plastike je dosegla 348 milijuna tona 2017. godine,² a zbog ljudskog nemara, predviđa se da će do 2050. godine u prirodi biti prisutno čak 34 milijardi tona plastike.³ Većina plastike koja se koristi je proizvedena od fosilnih goriva čija ekstrakcija i obrada štete ljudima i planeti Zemlji, ponajviše zbog povećane stope globalnog zatopljenja te zbog činjenice da su materijali od kojih su plastike napravljene često štetni za okoliš i organizme koji su u njemu prisutni. Samo u oceanima je prisutno 399 000 tona plastika, od kojih je 69 000 tona prisutno u obliku mikroplastika⁴ koji zagađuju okoliš prijenosom i otpuštanjem štetnih kemijskih spojeva, ali mogu i fizički nauditi životinjama koje obitavaju u vodenim sredinama.

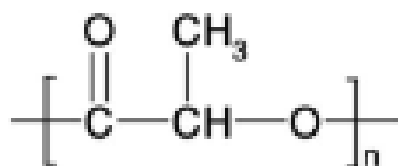
Cilj ovog rada je usporediti polietilen tereftalat kao reprezentativnu plastiku na bazi fosilnih goriva te polimljiječnu kiselinu i polihidroksialkanoate kao alternativne materijale za proizvodnju plastike zbog njihove biološki prihvatljive prirode. Polimljiječna kiselina i polihidroksialkanoati su polimeri koji se mogu dobiti iz prirodnih spojeva, odnosno obnovljivih izvora, a zbog svoje biokompatibilnosti je moguća i njihova razgradnja u okolišu bez nastanka štetnih produkata.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Polimljična kiselina

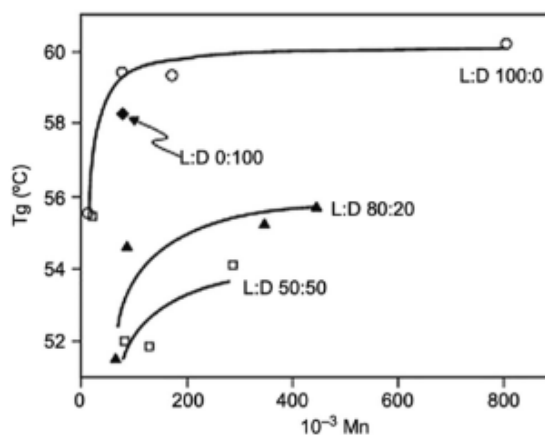
2.1.1. Svojstva i primjena polimljične kiseline

Polimljična kiselina (PLA) je polimer koji u svojoj strukturi sadrži molekule mljične kiseline povezane esterskim vezama čija je struktura prikazana na slici 1. Mljična kiselina, poznata kao 2-hidroksi propionska kiselina po IUPAC nomenklaturi, može doći u obliku dva različita stereoizomera, D(+) i L(-), iako je prirodno sintetizirana mljična kiselina prisutna samo u L obliku.⁵ Mljična kiselina je najpoznatija po svojoj ulozi u metabolizmu šećera, tj. svojoj ulozi u Corijevoj ciklusu koji nastupa kada je tijelu potrebna energija u obliku ATP-a, ali je opskrba kisika nedovoljna.



Slika 1. Strukturna formula polimljične kiseline

S obzirom na činjenicu da primjena plastike jako ovisi o njenim fizikalnim i mehaničkim svojstvima, potrebno je sagledati što utječe na takva svojstva polimljične kiseline. Najveći utjecaj na svojstva polimera ima njihova temperatura staklastog prijelaza, koja ovisi o tome je li polimer prisutan u kristaličnom ili amorfnom obliku te molarnoj masi polimera. Oblik u kojem se nalazi polimer polimljične kiseline je definiran sastavom polimernog lanca, tj. o udjelu D i L monomera, jer je PLA s više od 93% L-mljične kiseline prisutna u polukristalnom obliku, a svi oblici s manjim udjelom L izomera su amorfni.⁶ Na slici 2. je prikazana ovisnost temperature staklastog prijelaza PLA o sastavu i veličini polimernih lanaca te takav veliki raspon mogućih vrijednosti omogućava veliku raznolikost u fizikalnim svojstvima PLA, tj. raznolikost mogućnosti upotrebe PLA za različite primjene.

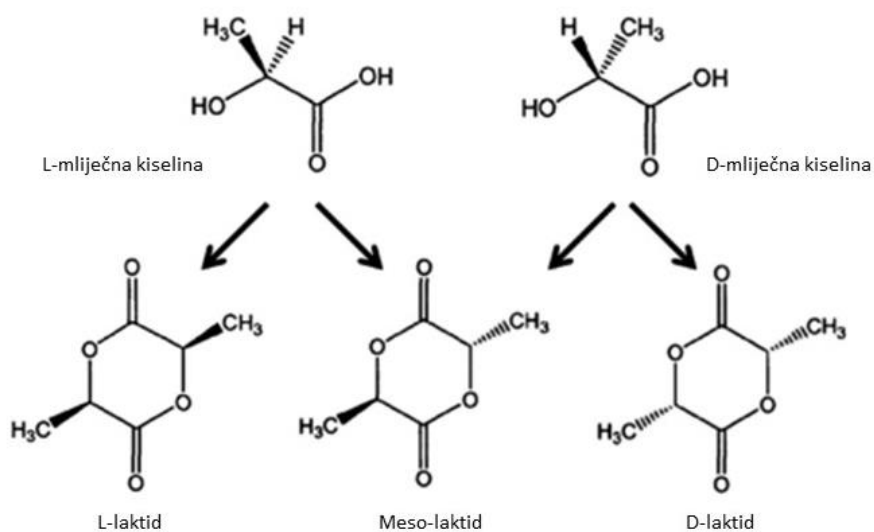


Slika 2. Ovisnost temperature staklastog prijelaza PLA sa različitim udjelima L i D izomera o molarnoj masi polimernog lanca
Slika preuzeta iz izvora⁵

Mehanička svojstva PLA variraju od elastičnog i mekanog do krutog materijala visoke čvrstoće, a krajnji produkt, tj. kakvu polimljičnu kiselinu ćemo dobiti, ovisi o početnim materijalima i uvjetima sinteze polimera. Postoje različiti patenti za PLA, neki od kojih se koriste za pakiranje svježe hrane, različite spremnike ili posuđe za jednokratno posluživanje hrane, ali je korisna i za dugotrajnije i otpornije potrebe poput kućišta za laptove i sl.⁵ S obzirom da je jedna od najčešćih primjena plastike jednokratno pakiranje, pogotovo svježih namirnica, jako je važno razmotriti propusnost za plinove i otpornost na vodu, tj. kako na ta svojstva utječe sastav polimera. Što je veći postotak kristalčnosti polimera, to je propusnost za plinove manja te iako PLA s 95% L izomera ima puno veću propusnost naspram PET-a, vrijednosti su puno manje ili usporedive s vrijednostima za druge plastike poput polistirena i polietilena niske gustoće. Zbog toga je moguće koristiti PLA kao kvalitetnu i otpornu zamjenu za plastiku na bazi fosilnih goriva u kontekstu industrije pakiranja.⁷

2.1.2. Sinteza i razgradnja polimljične kiseline

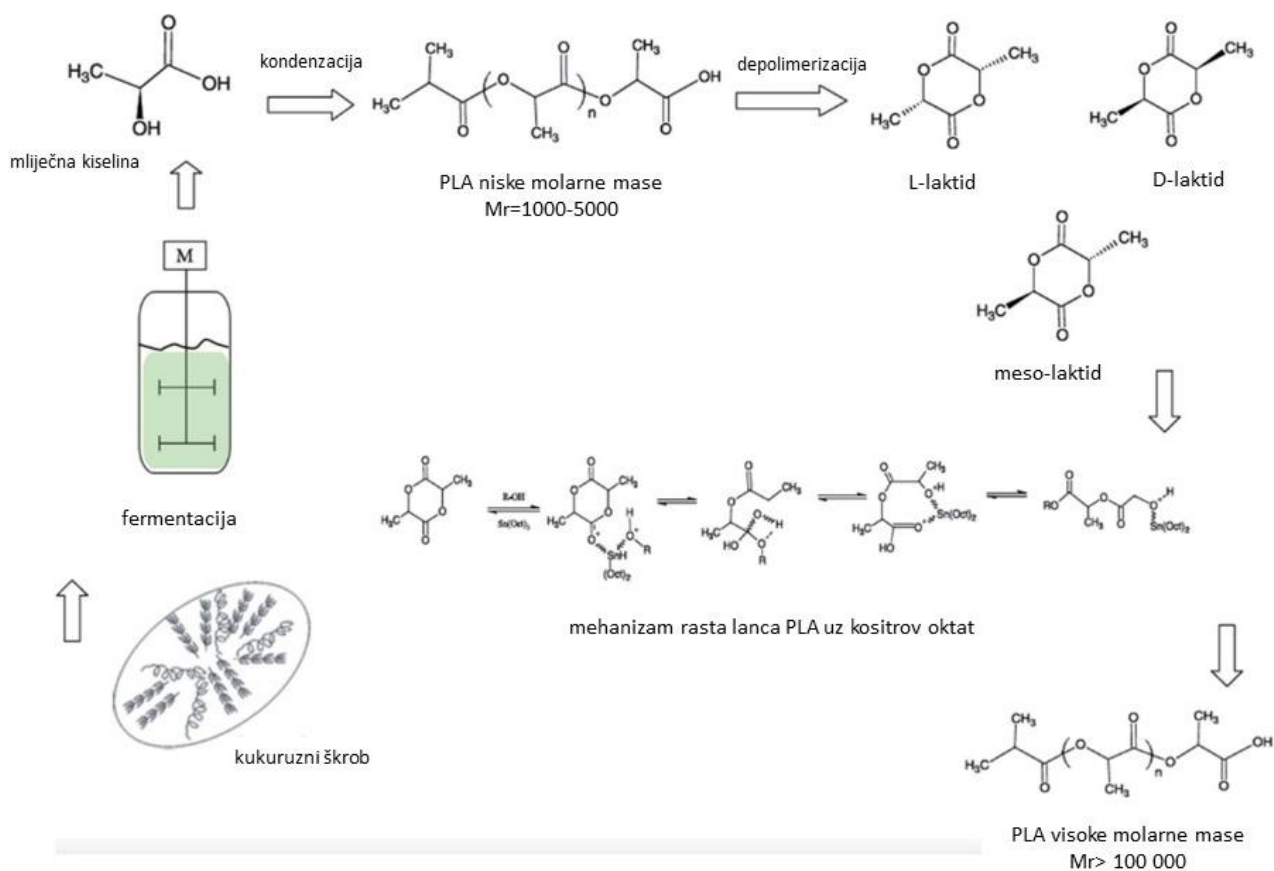
Iako su monomeri polimljične kiseline molekule mliječne kiseline, sinteza polimera se zasniva na reakciji otvaranja prstena laktida,⁸ čije su moguće strukture prikazane na slici 3. Laktid je spoj koji nastaje esterifikacijom dvije molekule mliječne kiseline, a ovisno o stereoizomerima koji sudjeluju u reakciji, mogu nastati različiti stereoizomeri laktida, kako je prikazano na slici 3.



Slika 3. Stereoizomeri mliječne kiseline i različiti izomeri laktida koji nastaju njihovom esterifikacijom

Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru⁵

S obzirom na željena svojstva PLA, najčešće su potrebni polimerni lanci visoke molarne mase koji se dobivaju postupkom prikazanim na slici 4.



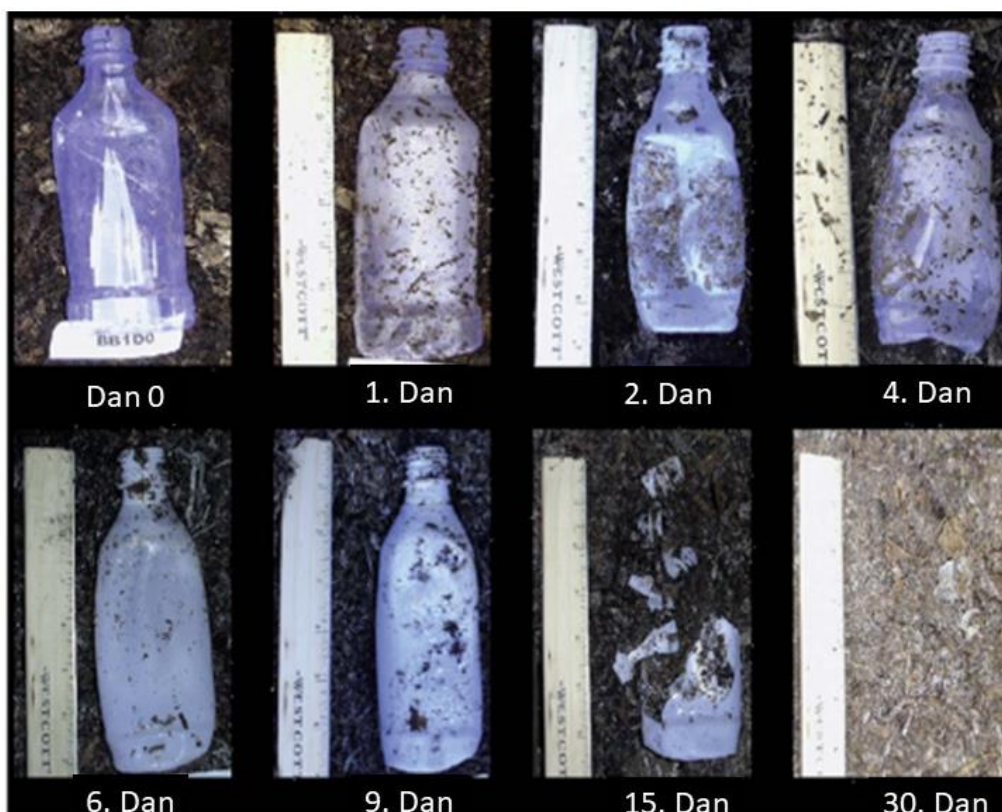
Slika 4. Koraci u industrijskoj sintezi PLA
Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru⁵

Jedna od važnih prednosti ove metode je mogućnost kontroliranja udjela i poretka L i D monomera ovisno o temperaturi, vremenu reakcije te koncentraciji i vrsti katalizatora. Negativne strane ovog pristupa su prisutnost katalizatora koji u sebi sadrže teške metale koji mogu biti štetni tijekom korištenja plastike, npr. u medicinskim spremnicima te skup i kompliciran način pročišćavanja produkata.⁹ Iako je mliječna kiselina spoj koji stvaraju različiti živi organizmi, njezina polimerizacija, tj. nastajanje PLA prirodnim putem nije još otkriveno u poznatim mikrobima, ali postoje određene genetski modificirane bakterije pomoću kojih se pokušava naći jeftiniji i sigurniji način sinteze PLA.¹⁰

Prednost PLA kao polimera je činjenica da je izgrađena od velikog broja molekula mliječne kiseline koja ima važnu ulogu u metabolizmu ugljikohidrata te kada dođe do cijepanja esterskih veza u polimeru i oslobađanja mliječne kiseline, razni živi organizmi mogu dalje asimilirati tu molekulu i koristiti je u vlastitim metaboličkim reakcijama. To omogućuje primjenu PLA kao materijala za različite medicinske i farmaceutske svrhe jer tijelo ima mogućnost iskorištavanja monomera nakon degradacije polimera. Također, to omogućuje potpunu razgradnju PLA na jednostavne i neštetne molekule nakon biodegradacije u prirodi poput ugljikova dioksida i vode. Međutim, važno je napomenuti da PLA u prirodi dolazi samo kao L izomer, te ako razgradnjom PLA nastanu D izomeri mliječne kiseline, neće biti moguće daljnje iskorištavanje monomera u metabolizmu. Ipak, s vremenom će svejedno doći do razgradnje na ugljikov dioksid i vodu.¹¹ Problem leži u činjenici što PLA nije polimer koji se može naći u prirodi te kako nisu poznati organizmi koji imaju enzime čija je uloga sinteza PLA, tako nisu poznati ni enzimi koji specifično razgrađuju polimerne lance natrag do mliječne kiseline. S obzirom da je PLA sačinjena od esterskih veza, način na koji dolazi do razgradnje polimera je hidroliza, čija brzina ovisi o kristalčnosti i veličini lanaca jer je za reakciju potrebno prodiranje molekula vode do odgovarajućeg mjesta u polimeru, a to je lakše napraviti što je struktura amorfnije prirode te što su kraći lanci jer u suprotnom dolazi do prevelike zapetljanosti dugih lanaca polimera. Oblik polimera ovisi o temperaturi, tj. otkriveno je da je razgradnja najbrža kada je temperatura reakcije viša od temperature staklastog prijelaza jer tada polimer prelazi u amorfni oblik te je molekulama vode olakšan prolaz do željenog mjesta reakcije.⁵ Iako je na kraju dana totalna razgradnja polimera na korisne i bezopasne produkte poželjna, pozitivna je činjenica da postoji mogućnost varijacije udjela D i L izomera monomera u polimeru ili veličine lanaca zbog različitih potreba i primjena plastike, npr. kod medicinskih implantata koji

trebaju trajati duže ili kraće u ljudskom tijelu ili kod jednokratnih primjena te dugoročnih primjena poput spremnika ili kućišta.¹¹

Iako je hidroliza esterskih veza polimera spora, u prirodi postoje različite vrste esteraza, enzima koji kataliziraju tu reakciju. Pomoću tih enzima, razgradnja PLA u prirodi postaje značajno brža. To je posebno važno jer su plastike često štetne zbog svoje slabe biorazgradivosti i mogućnosti otpuštanja štetnih kemikalije u okoliš.⁵ Na slici 5. je prikazan tijek razgradnje boce napravljene od PLA materijala tijekom 30 dana u kompostnoj hrpi te je uočljiva totalna razgradnja i nestajanje boce u roku od mjesec dana kada je boca bila zakopana u kompost.¹²



Slika 5. Biodegradacija PLA boce tijekom 30 dana u kompostnoj hrpi

Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru⁵

Iako su esteraze korisne, nisu nam poznate esteraze koje su specifično evoluirale da cijepaju estersku vezu među molekulama mliječne kiseline, nego su enzimi koji djeluju na PLA promiskuitetni enzimi sa drugačijim zadaćama koji mogu eventualno djelovati na polimere PLA određene stereokemije i duljina lanaca.⁵

2.1.3. *Budućnost polimljične kiseline*

Polimljična kiselina je idealna bioplastika za budućnost zbog niske cijene materijala potrebnih za sintezu te njihove biološke i neštetne prirode, ali isto tako produkti njene razgradnje su korisni metaboliti i ne štete okolišu, a i ona je sama biorazgradiva u vodi i okolišu. Ne samo to, ima povoljna mehanička i fizikalna svojstva potrebna za razne primjene kao plastika za jednokratna pakiranja ili višestruko korištenje za npr. spremnike za hranu, kuhinjski pribor, ali i za otpornije i dugotrajnije primjene pa je zbog toga dobra zamjena za postojeću plastiku koja se danas većinski koristi. Problem leži u tome što načini sinteze često koriste štetna otapala ili katalizatore koji povećavaju cijenu materijala, ali i predstavljaju opasnost od štetnih kemikalija tijekom razgradnje polimera te nemogućnost dovoljno brze i efektivne razgradnje polimera. Ta dva problema se pokušavaju riješiti uz pomoć genetske modifikacije poznatih bakterija i proteinskog inženjerstva poznatih enzima gdje biokemičari uz pomoć biologa, fizičara, matematičara i drugih znanstvenika pokušavaju naći nove načine za sintezu i razgradnju polimljične kiseline. To rade primarno optimizacijom metaboličkih puteva za bržu i bolju sintezu polimera uz što veću čistoću produkta te veću učinkovitost ili proteinskim inženjerstvom pokušavaju optimizirati strukture enzima tako da budu katalitički aktivni prema većem broju molekula PLA, neovisno o stereokemiji i veličini lanca te da se takve reakcije kataliziraju pri temperaturama prihvatljivijim za industrijske standarde.

2.2. Polihidroksialkanoati

2.2.1. Svojstva i primjena polihidroksialkanoata

Polihidroksialkanoati (PHA) su vrsta biopolimera koje razne vrste bakterija i gljiva koriste za pohranu energije i ugljika. Monomerne jedinice PHA su hidroksialkanoati, tj. karboksilne kiseline s hidroksilnim supstituentom koji može biti na različitim pozicijama, ali je najčešće na β poziciji. Mogu se svrstati u homopolimere, kopolimere, odnosno terpolimere, ovisno o tome imaju li jednu, dvije, odnosno tri ili više vrsta hidroksialkanoata u svojoj strukturi te ovisno o dužini lanca alkilnog lanca u monomeru mogu biti PHA kratke duljine lanca (4 ili 5 ugljika u ponavljajućoj strukturi) ili PHA srednje duljine lanca (više od 6 ugljika u ponavljajućoj strukturi).⁵ Najčešći homopolimeri među PHA su prikazani u tablici 1., a na slikama 6. i 7. su prikazane strukture najraširenijih i najistraživanijih polihidroksialkanoata, poli(3-hidroksibutirata) (P(3HB) / PHB) i poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerata) (P(3HB-co-3HV) / PHBV).

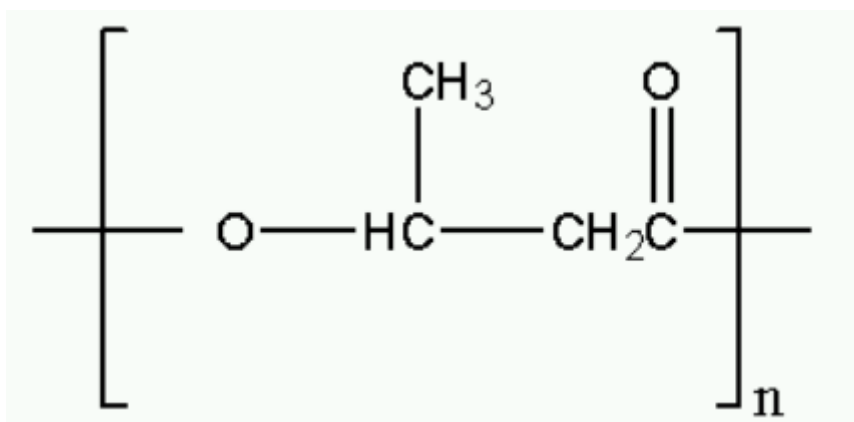
Tablica 1. Imena najčešćih PHA homopolimera te njihove skraćenice

Tablica prilagođena i preuzeta prema izvoru⁵

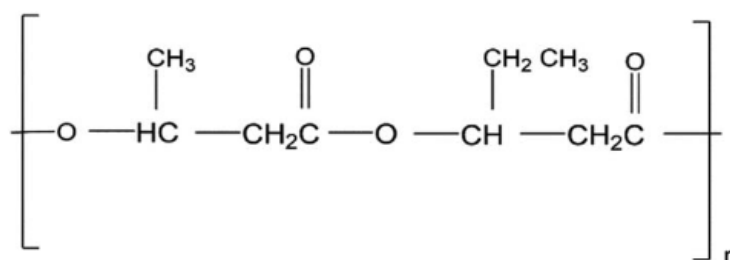
Kemijsko ime	Skraćenica
Poli(3-hidroksipropionat)	p(3HP)
Poli(3-hidroksibutirat)	P(3HB)
Poli(3-hidroksivalerat)	P(3HV)
Poli(3-hidroksikaproat)	P(3HC)
Poli(3-hidroksiheksanoat)	P(3HH)
Poli(3-hidroksioktanoat)	P(3HO)
Poli(3-hidroksinonanoat)	P(3HN)
Poli(3-hidroksidekanoat)	P(3HD)
Poli(3-hidroksiundekanoat)	P(3HUD)
Poli(3-hidroksidodekanoat)	P(3HDD)
Poli(3-hidroksioktadekanoat)	P(3HOD)
Poli(4-hidroksibutirat)	P(4HB)
Poli(5-hidroksibutirat)	P(5HB)
Poli(5-hidroksivalerat)	P(5HV)

Polihidroksialkanoati su povezani esterskim vezama, koje nastaju između hidroksilne skupine vezane na glavni lanac monomera te kisika iz karboksilne skupine, te onda glavni lanac u monomeru karboksilne kiseline postaje supstituent vezan na glavni lanac polimera, npr. dva

ugljika koja slijede nakon 3. ugljika u glavnom lancu β -hidroksipentanske kiseline postaju etilni supstituent vezan na glavni lanac poli(3-hidroksivalerata).



Slika 6. Struktura poli(3-hidroksibutirata) – PHB



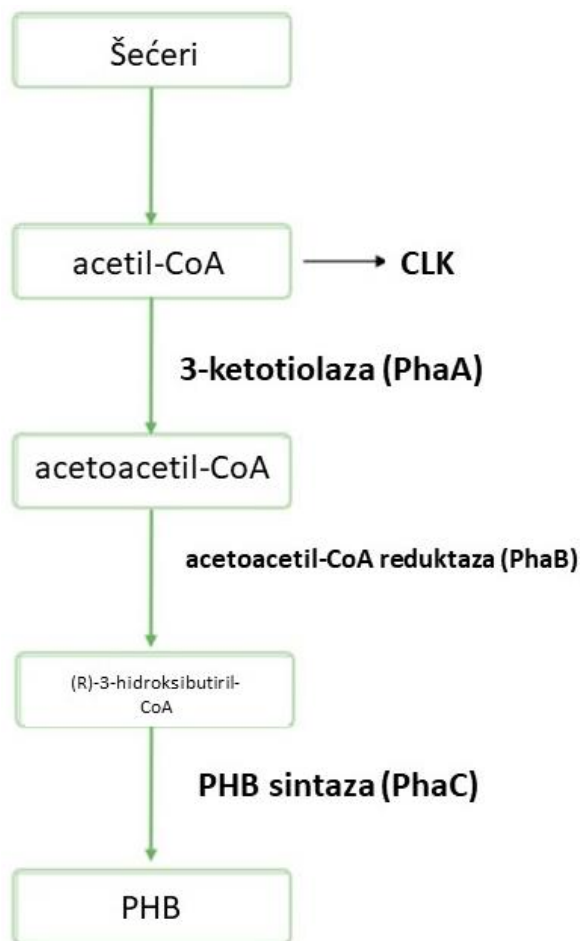
Slika 7. Struktura poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerata) – PHBV

S obzirom na veliku raznolikost u strukturama hidroksialkanoata te mogućnost ugradnje više različitih hidroksialkanoata u polimer sa različitim omjerima, moguća fizikalna i mehanička svojstva PHA su jako raznovrsna i mogu se prilagoditi različitim potrebama. Općenita svojstva većine PHA su netopljivost u vodi, otpornost na hidrolitičku razgradnju, biokompatibilnost i netoksičnost što ih čini prikladnim za korištenje u medicinske svrhe.⁵ Iako je spektar mogućih PHA velik, dosad su u upotrebi većinom samo PHB i PHBV, a većina istraživanja je provedena na PHB polimeru, dok su istraživanja oko PHBV u manjem broju, ali je veći problem što se rezultati dosadašnjih radova na temu PHBV ne poklapaju zbog različitih metoda i standarada te velikim varijacijama u strukturama među analiziranim polimerima.⁵ PHB i PHBV imaju svojih nedostataka i prednosti, ovisno o potrebama primjene, ali se generalno češće koristi PHBV jer se dodatkom 3-hidroksivalerata u strukturu PHB-a rješavaju mane poput visoke razine kristaličnosti, lomljivosti i krutosti te najvažnije, smanjuje se temperatura tališta, što omogućuje veći raspon temperatura pri kojima se može procesirati i oblikovati polimer, a to je jako važno za dobivanje kvalitetnih konačnih proizvoda.¹³ Iako su svojstva PHA, poput

permeabilnosti za plinove i otpornost na vodu, slična običnim petrokemijskim plastikama poput PET-a i PVC-a, otkriveno je da se dodatkom određenih dodataka poput sitnih čestica gline mogu dodatno poboljšati odlike PHA.¹⁴ Zbog svih pozitivnih svojstava PHBV, poput niske citotoksičnosti, otpornosti na UV zračenje, kapaciteta apsorpcije, kemijske inercije, niske permeabilnosti za plinove, njegova primjena je raznovrsna i dobro može zamjeniti petrokemijske plastike u različitim aspektima poput materijala za omote, spremnike za hranu i kozmetiku, ali omogućava i drugačiju primjenu u izradi lijekova, biogoriva te bioimplantata. PHB se koristi za slične primjene, ali u manjoj mjeri zbog svojih svojstava koje je teže prilagoditi realnim potrebama industrije.⁵

2.2.2. *Sinteza i razgradnja polihidroksialkanoata*

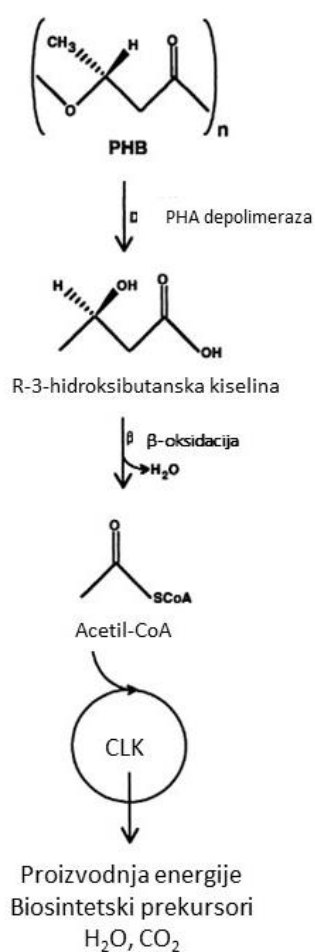
Za razliku od polimljične kiseline, polihidroksialkanoati su privlačni zbog činjenice da postoje organizmi, uglavnom bakterije i gljive, koji sami po sebi stvaraju te polimere kao energetske rezervu pomoću enzimi kataliziranih reakcija. Metabolički put u kojem dolazi do sinteze polihidroksialkanoata se aktivira tijekom nutritivnog manjka elemenata poput magnezija, dušika, sumpora i fosfora te je prisutan višak ugljika.¹⁵ Iako je kod većine organizama potreban nedostatak dušika, na sintezu PHA najviše utječe nedostatak kisika kod određenih vrsta. Tijekom ovakvih stresnih uvjeta, odgovor organizama je stvaranje PHA kao način skladištenja energije i ugljika koji su potrebni za preživljavanje. Metabolički put nastajanja PHB iz šećera je grafički prikazan na slici 8. te je važno napomenuti da su početni materijali za dobivanje PHA uvijek šećeri koji se dobivaju iz obnovljivih izvora poput glukoze, saharoze ili melase. U normalnim uvjetima, molarne mase polimera su između $100\,000\text{ g mol}^{-1}$ i $500\,000\text{ g mol}^{-1}$, ali je moguće i sintetizirati polimere s molarne mase većim od $1\,000\,000\text{ g mol}^{-1}$ pri specifičnim uvjetima.¹⁶



Slika 8. Metabolički put nastajanja PHB iz šećera
Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru⁵

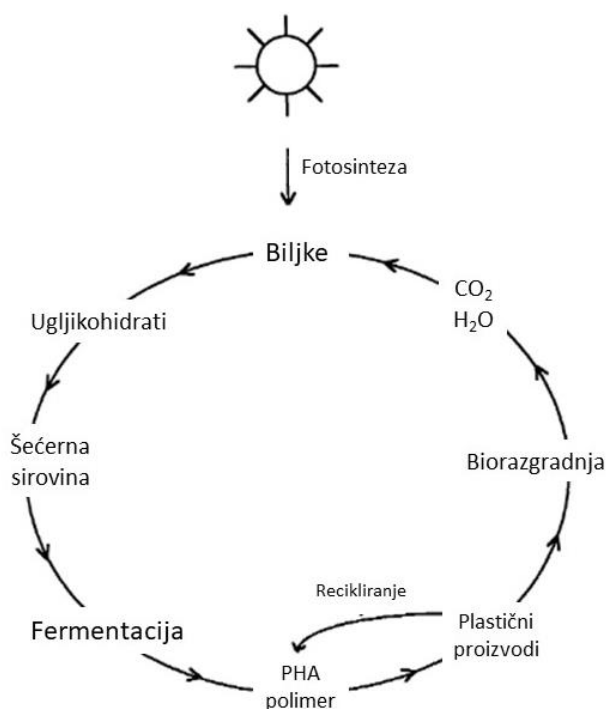
Postoje razne vrste bakterija koje same po sebi sintetiziraju PHA, ali se u industriji najviše koristi rekombinantna vrsta *E. coli* koja posjeduje gene koji su potrebni za sintezu PHA izolirane iz *A. eutrophus* zato što je u takvim bakterijama moguće sintetizirati količinu PHA koja je jednaka 95% suhe mase stanice što je puno više od postotaka kod nemodificiranih bakterija. Drugi pristup za dobivanje PHA je u transgeničnim biljkama, tj. biljkama u koje su dodani geni za reduktazu i PHA sintazu jer već sadrže β -ketotiolazu u citosolu, te se na ovaj način akumulacija PHB povećala za 100 puta, ali je problem ovog pristupa činjenica da dodavanjem ovih gena u biljke dolazi do inhibicije rasta biljke zbog preusmjerenja važnih metabolita u sintezu PHA umjesto u puteve potrebne za rast i razvoj biljke.¹⁵ Problem ovakvih pristupa dobivanja PHA je to što su polimerne granule koje nastaju obložene slojem proteina i fosfolipida te je proces ekstrakcije i pročišćavanja nastalih polimera kompliciran te ponekad zahtijeva korištenje velike količine otapala zbog čega sveukupna nabavna cijena polimera raste.⁵

Jedno od važnijih svojstava je njihova biorazgradivost, pogotovo zbog činjenice da se polimeri mogu razgraditi abiotički, tj. razgradnja esterskih veza u polimeru je dovoljno brza reakcija čak i bez enzimske aktivnosti. Postoji više vrsta gljiva, poput *Penicillium*, *Cephalosporum*, *Paecilomyces* i *Trichoderma* te bakterija, poput *Pseudomonas*, *Azotobacter*, *Bacillus* i *Streptomyces* za koje je poznato da imaju mogućnost razgradnje PHA, ali je problem što su polimeri PHA koji se koriste u plastici preveliki da prođu kroz staničnu stijenku.¹⁷ Zato postoje drugi mikroorganizmi koji mogu izlučiti vanstanične PHA depolimeraze koje hidroliziraju duge polimerne lance u oligomere koji se zatim mogu iskoristiti kao hranive tvari za već spomenute vrste.¹⁸ Na slici 9. je prikazan put razgradnje PHB koji naglašava da razgradnjom PHA ne nastaju nikakvi štetni produkti te prikazuje mogućnosti korištenja krajnjih produkata razgradnje.



Slika 9. Metabolički put razgradnje PHB-a
Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru¹⁵

Mogućnost razgradnje PHA u gotovo svim uvjetima, u kanalizaciji, morskoj vodi i tlu, je jako poželjno svojstvo za materijal budućih plastika, a brzina razgradnje najviše ovisi o samom sastavu i svojstvima polimera, o kristaličnosti, udjelu različitih monomernih jedinica i dodataka, stereokemiji, ali i o vanjskim uvjetima poput pH, temperaturi i količini prisutnih mikroorganizama koji razgrađuju i hrane se polimerima.¹⁹ Što je kristaličnost manja, to je lakši pristup molekulama u unutrašnjost polimernih lanaca i brže dolazi do reakcije hidrolize, a kristaličnost se smanjuje većim udjelom različitih monomera, neuniformnoj stereokemiji lanaca zbog niže razine slaganja te povišenjem temperature. Osim kristaličnosti, važni su i mikroorganizmi koji se hrane PHA te je važno da uvjeti poput pH i temperature nisu preekstremni i pogoduju njihovom rastu i razvoju. Na slici 10. je prikazan ciklus ugljika u kojem je naznačeno kružno i obnovljivo korištenje ugljika iz plastike PHA.



Slika 10. Ciklus ugljika u kojem sudjeluju polihidroksialkanoati
Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru¹⁵

2.2.3. Budućnost polihidroksialkanoata

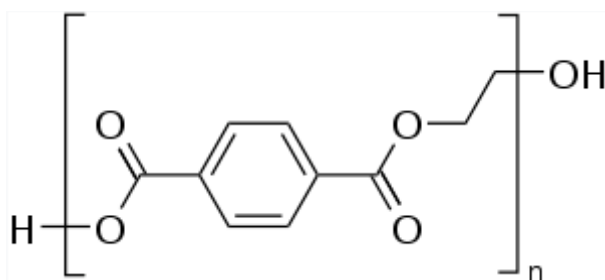
Polihidroksialkanoati su jako dobar materijal za plastike zbog činjenica da se mogu dobiti biološkim putem iz potpuno obnovljivih izvora te da su u potpunosti biorazgradivi te tijekom razgradnje ne nastaju nikakvi štetni produkti. Osim toga, po određenim mehaničkim i fizikalnim svojstvima su bolji od određenih konvencionalnih plastika poput polipropilena, a konačna svojstva dobivenih polimera se lagano mogu mijenjati ovisno o količini primjesa i

početnih materijala tijekom sinteze polimera. Najveći problem je visoka cijena proizvodnje zbog potrebe uzgoja mikroorganizama za sintezu polimera te korištenja specifičnih hranjivih tvari za te mikroorganizme o kojima ovisi količina dobivenih polimera te kompliciranih postupaka izoliranja čistih polimera iz organizama u kojima se sintetiziraju.⁵ To se pokušava riješiti nalaženjem i istraživanjem novih organizama koji na dovoljno dobar način sintetiziraju željene polimere poput rekombinantnih vrsti biljaka i kukaca, ali je potrebno poboljšati ili naći nove načine ekstrakcije i pročišćavanja polimera nakon njihove sinteze.¹⁵ Osim toga, iako je razgradnja PHA najmanje problematična u kontekstu plastika i njihovog zbrinjavanja, uvijek se mogu naći bolji načini obrade plastike ili modificirati određene vrste bakterija ili enzima koji mogu ubrzati i olakšati razgradnju plastike.

2.3. Polietilen tereftalat

2.3.1. Svojstva i primjena polietilen tereftalata

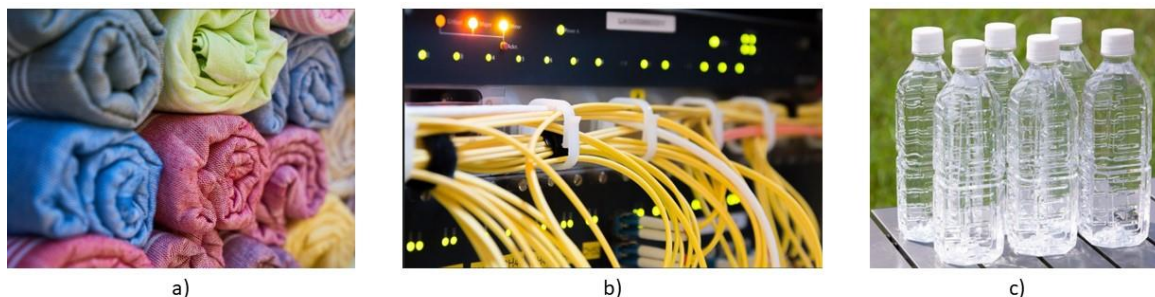
Polietilen tereftalat (PET) je polimer, čija je struktura prikazana na slici 11., sagrađen od monomernih jedinica etilen tereftalata povezanih esterskim vezama. PET je jedan od najraširenijih vrsta polimera koji se koristi za proizvodnju plastike zbog svojih poželjnih svojstava poput male težine, fleksibilnosti, niske permeabilnosti za plinove, otpornosti na vlagu, otapala, i sl., električne izolacije te lakoće obrade, a pogotovo zbog niske cijene proizvodnje.²⁰ PET je patentiran 1941. godine te je od tad opširno proučavan i zbog toga su otkriveni mnogi načini obrade ovisno o potrebama primjene materijala poput injekcijskog prešanja za različite vrste spremnika, rastezanja za proizvodnju tankih materijala koji se koriste za npr. balone punjenje helijem ili istiskivanja za proizvodnju vlakana.²¹ Uz to je moguće dodati i primjese, poput izoftalne kiseline i cikloheksandimetanola, u strukturu polimera koje mogu promijeniti svojstva tako da je rezultat kopolimer sa varirajućim svojstvima poput višeg ili nižeg stupnja kristalichnosti ili npr. većoj otpornosti prema visokim temperaturama.²⁰



Slika 11. Struktura polietilen tereftalata

Zbog navedenih svojstava, PET ima raznoliku primjenu u različitim industrijama, od tekstilne i elektroindustrije do industrije za pakiranje, gdje je njegova primjena najznačajnija i najpoznatija. PET vlakna se koriste u proizvodnji odjeće zbog jeftine cijene materijala ili zbog termoizolacijskih svojstava ili kao materijal za ručnike i tkanine od mikrovlakana. Zbog svojih izolacijskih svojstava, tanki slojevi PET-a se koriste u proizvodnji fotonaponskih ćelija ili kao vanjski sloj podvodnih kablova zbog vodootpornosti. PET se koristi kao materijal za razne vrste spremnika najčešće korištenih u prehrambenoj industriji poput boca za vodu ili u farmaceutskoj industriji kao spremnici za različite kreme, šminku ili lijekove, a tu je najrašireniji baš zbog činjenice da se plastični peleti dobiveni tijekom proizvodnje mogu oblikovati u razne oblike ovisno o potrebi, a pri tome se ne gube poželjna svojstva materijala.²⁰ Najčešći proizvodi napravljeni od PET-a su prikazani na slici 12. Iako je primjena PET-a raznolika i to je jako

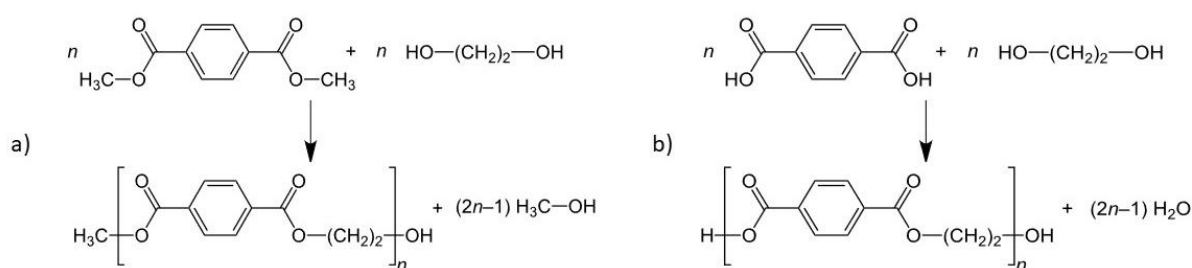
poželjno svojstvo za industriju, problem je činjenica da su te primjene jako često jednokratne i kratkotrajne te njihovim korištenjem dolazi do velike količine otpada koje negativno utječe na okoliš zbog nemogućnosti razgradnje polimera nakon korištenja.



Slika 12. Uobičajeni proizvodi od PET-a: a) tkanina b) električni kablovi c) boce za vodu
Preuzeto sa izvora²²

2.3.2. Sinteza i razgradnja polietilen tereftalata

PET se može dobiti na dva načina, ili poliesterifikacijom etilen glikola i dimetil tereftalata ili polikondenzacijom etilen glikola i ftalne kiseline, iako je preferiran drugi način zbog manje cijene materijala i potrebne energije, veće čistoće produkata te manje štete za okoliš zbog nusprodukata. Oba procesa su prikazana na slici 13. a zajedničke su im visoke reakcijske temperature, upotreba katalizatora te uklanjanje metanola, odnosno vode destilacijom da se ravnoteža reakcije pomakne prema produktima. Osim visokih temperatura, za polikondenzacijski pristup su potrebni povišeni tlakovi (2,7-5,5 bar) te upotreba jakih lužina poput NaOH te antimonovih i germanijevih oksida kao katalizatora i dodatak fosfora za stabilizaciju polimera.²¹



Slika 13. shema sinteze PET-a: a) poliesterifikacijom b) polikondenzacijom
Preuzeto sa izvora²³

Primarni materijali za dobivanje PET-a, etilen glikol i ftalna kiselina, nisu spojevi koji se mogu naći u prirodi nego se moraju sintetizirati iz određenih spojeva. Etilen glikol, etan-1,2-diol, se

dobiva iz etena koji se prvo oksidira u etilen oksid, tj. oksiran, koji zatim reagira s vodom u reakciji otvaranja prstena da nastane etilen glikol. Ftalna kiselina se dobiva oksidacijom p-ksilena uz pomoć katalizatora od kobalta, mangana i broma, a jedan od nusprodukata je ugljikov dioksid koji se otpušta u atmosferu tijekom dekarboksilacije. I p-ksilen i eten se većinski dobivaju iz nafte te zato PET spada u kategoriju plastika na bazi fosilnih goriva što odmah ukazuje na negativne posljedice proizvodnje PET-a na okoliš. Negativni utjecaj na okoliš dolazi iz činjenice da tijekom obrade nafte i njezinih derivata dolazi do otpuštanja štetnih plinova u atmosferu, poput ugljikovih i sumporovih oksida, ali i eventualnog zagađivanja otpadnih voda zbog korištenja raznih katalizatora na bazi teških metala poput rodija, rutenija, paladija i iridija.²⁴

Kao što je već spomenuto, ključno svojstvo kod PET-a je njegova nedovoljna razgradivost, što predstavlja veliki problem s obzirom na rastuću količinu otpada koja se svakodnevno generira. Osim toga, zbog ljudske nepažnje i nemara, velik dio tog otpada završava u okolišu, pogoršavajući negativni utjecaj na okoliš. Iako je PET poliester isto kao PLA i PHA, hidroliza tih esterskih veza je jako spora te je za razgradnju PET boce u morksoj vodi, potrebno čak i do 100 godina, a čak i ako se ti polimeri razgrade na mikroplastike one su i dalje štetne za okoliš jer postoji jako malen broj organizama koji ih mogu razgraditi i koristiti kao nutritivne izvore. Za većinu životinja kontakt s (mikro)plastikama može imati samo negativne posljedice jer će ili završiti u njihovom organizmu i može doći do trovanja ili ako su plastike dovoljno velike, životinje se lagano mogu zapetljati ili ozljediti, a zbog dugotrajnosti i otpornosti plastika takve situacije mogu imati kobne učinke.¹

Postoji više načina na koji se plastike obrađuju, a to su fizički, kemijski, mehanički i enzimski način obrade. Fizička obrada, čije su mogućnosti prikazane na slici 14., ima najgore posljedice za okoliš jer obuhvaća skupljanje plastike na odlagalištima otpada gdje se plastika zapravo ni ne zbrinjava nego jedino može doći do eventualne i spore razgradnje na mikroplastike koja ulazi u tlo i tako ga zagađuje. Drugi način fizičke obrade je spaljivanje plastike koje iako može biti korisno za proizvodnju energije, ima jako negativne posljedice na atmosferu zbog otpuštanja stakleničkih plinova te ostalih zagađivača poput teških metala, sumporovih oksida, dioksina, furana i sl.¹



Slika 14. Fizička obrada plastike: a) spaljivanje b) odlagalište otpada

Preuzeto sa izvora^{25,26}

Kemijski procesi podrazumijevaju hidrolizu esterskih veza i nastajanje oligomernih i monomernih jedinica ali uz ekstremne uvjete i jake lužine koje su štetne za okoliš. Iako se ovim procesom mogu dobiti materijali iz kojih je lagano opet sintetizirati željene polimerne lance, u isto vrijeme nastaju jako otvorni nusprodukti, poput teških metala, kiselina, aldehida i sl., koji su izvori sekundarnog zagađenja, a i sami procesi su jako energetske zahtjevni zbog visokih temperatura i tlakova potrebnih za odvijanje reakcija. Mehanički način je bolje poznat kao reciklaža plastike, tj. mehaničko obrađivanje plastičnog otpada dok plastika ne dođe u stanje gdje se može opet oblikovati ovisno o namjeni. Ovaj pristup je ekološki prihvatljiv zato što koristi samo mehaničke procese poput mljevenja, drobljenja i ekstruzije te se ne događaju nikakve kemijske reakcije u kojima bi mogli nastati štetni nusprodukti i u teoriji bi se jedan komad plastike mogao jako puno puta reciklirati i ponovo iskoristiti i jeftin je u usporedbi s drugim pristupima (osim ostavljanja na odlagalištima otpada). Problem ovog pristupa je činjenica da se tijekom mehaničke obrade gube fizikalna i mehanička svojstva polimera te se reciklirana plastika ne može više koristiti za istu primjenu te je jako važno da se ne miješaju različite polimerne plastike tijekom mehaničke obrade, a većina pakiranja koja završe u otpadu se koristi od više različitih polimera.¹ Iako je mehaničko recikliranje jedno od najboljih načina zbrinjavanja plastike, zbog limitacija procesa, realna situacija je da se samo 10% plastike na svijetu reciklira, a samo 1% plastike se reciklira više od jednog puta.²⁷ Najprihvatljiviji način koji se tek razvija je razgradnja polimera pomoću enzima nađenih u određenim bakterijama i gljivama koje ovise o različitim ugljikovim spojevima kao izvorima energije. Enzimi koji kataliziraju hidrolizu esterskih veza u polimernim lancima PET-a se generalno nazivaju

PETazama, a po kategorijama enzima se dijele na kutinaze, lipaze ili esteraze ovisno o njihovim primarnim supstratima. Zbog činjenice da nijedna PETaza nije specifično evoluirala da cijepa veze u lancima PET-a i oni na PET djeluju samo kao promiskuitetni enzimi, katalitička aktivnost tih enzima prema PET-u je jako niska.¹ Zbog velikog interesa za primjenu enzima u razgradnji plastike, u posljednjih deset godina uloženo je znatno napora i razvijeno je područje koje se bavi tom temom. Pristup koji se koristi uključuje računalne metode modeliranja enzima s visokom katalitičkom aktivnošću prema određenim polimerima. Nakon provjere računalnih simulacija, takav enzim se stvara u laboratoriju pomoću proteinskog inženjerstva. Zatim se provjerava stvarna enzimaska aktivnost novostvorenih enzima prema određenim supstratima. Jedan takav primjer je enzim nazvan „FAST-PETase“ koji je dizajniran tako da su uvedene određene mutacije u enzim, koje je predložio algoritam za strojno učenje dizajniran za optimizaciju enzimskih aktivnosti. Tako dizajniran enzim je pokazao mogućnost katalize pri niskim temperaturama i pri različitim vrijednostima pH pri kojima se većina PET proizvoda razgradilo unutar tjedan dana.²⁸

2.3.3. *Budućnost polietilen tereftalata*

Polietilen tereftalat je zbog svoje raznolike mogućnosti primjene i niske cijene proizvodnje jako pogodan materijal za korištenje u različitim industrijama, ali su posljedice njegove pripreme i (ne)zbrinjavanja jako štetne za okoliš, a onda i ljudsko zdravlje i sigurnost. S obzirom da je PET prisutan već od polovice prošlog stoljeća, već se jako dugo istražuju novi i bolji načini pripreme i obrade polimera te što sigurniji i prihvatljiviji načini zbrinjavanja nastalog otpada. U novije vrijeme su se pojavile bioplastične verzije plastika baziranih na fosilnim gorivima poput Bio-PET, tj. PET koji je sintetiziran iz etilen glikola i ftalne kiseline čiji izvor nisu fosilna goriva nego obnovljive tvari poput bioetanola i p-cimena.²⁹ Bio-PET je pozitivan korak unaprijed jer smanjuje negativne posljedice dobivanja PET-a, ali se svejedno suočava s istim problemima nakon što je proizvod iskorišten. Budućnost industrije koja se bavi plastikama na bazi fosilnih goriva je u otkrivanju novih i manje štetnih načina sinteze polimera, npr. koristeći manje štetne katalizatore, povećanje iskoristivosti reakcije, bolje zbrinjavanje kemijskog otpada i sl. te nalaženju novih i boljih načina razgradnje plastičnog otpada čija se količina povećava iz dana u dan.³⁰

2.4. Usporedba polimera i zaključak

2.4.1. Svojstva i primjene

Sva tri obrađena polimera imaju svojstva koja su poželjna u kontekstu plastične industrije, a pogotovo u pakirnoj industriji. Prednost PET-a su njegova bolja fizikalna i mehanička svojstva u odnosu na bioplastike poput visoke otpornosti i niske permeabilnosti za plinove te je to jedan od razloga zašto je to jedna od najkorištenijih plastika. Svojstva PHA i PLA nisu toliko kvalitetna, ali kod njih je prisutna mogućnost raznog modifikiranja svojstava pomoću mijenjanja polimerne strukture korištenjem različitih materijala i primjesa tijekom sinteze, tj. puno je lakše koristiti te polimere za raznovrsnije primjene za razliku od PET-a kojem je teže mijenjati svojstva. Prednost PLA i PHA je njihova netoksičnost te činjenica da se njihove monomerne jedinice mogu razložiti na neštetne spojeve te ih je zato moguće koristiti u medicinske svrhe za dijagnostiku ili implantate.

2.4.2. Načini sinteze i razgradnje

Sinteza PET-a ima najnegativnije posljedice zbog činjenice da se većina te plastike dobiva iz nafte čija je ekstrakcija i obrada nepovoljna za okoliš, a i samo dobivanje polimera koristi spojeve i procese koji su štetni za ljudsko zdravlje i okoliš. PLA iako se sintetizira iz obnovljivih izvora i nema štetnih nusprodukata, ali se moraju koristiti katalizatori na bazi teških metala i različita otapala tijekom pročišćavanja. PHA su polimeri koji se mogu prirodno naći u određenim organizmima koji ih koriste za skladištenje energije i zato je cijeli proces dobivanja polimera moguće odraditi pomoću bakterija koje su specifično mutirane tako da se optimizira iskorištenje. Iako je sinteza polimera totalno prirodna i ne dolazi do ikakvih štetnih posljedica za okoliš, za ekstrakciju i pročišćavanje polimera iz stanica bakterija je potrebno koristiti velike količine otapala što može dovesti do zagađenja okolipa. Zbog različitih razina složenosti procesa dobivanja ovih polimera, tako je različita i cijena pripreme ovih polimera, PET je najjeftiniji, zatim je PLA, a PHA je najskuplji.

PET ima najnegativniji utjecaj na okoliš od ova tri polimera zbog činjenice da je njegova razgradnja jako spora, te u procesu fragmentacije nastaju mikroplastike u tlu ili vodi. Za razliku od njega, PHA i PLA se puno brže razgrađuju ako završe kao otpad u vodi ili tlu, a kad se

razgrade, njihove monomerne jedinice su mliječna kiselina i hidroksialkanoati koje mikroorganizmi mogu koristiti kao metabolite za dobivanje energije i na kraju ih razložiti na ugljikov dioksid i vodu.

Kada se ovi polimeri gledaju u kontekstu enzimske razgradnje, PHA je najbolji zbog činjenice da postoje mnogi organizmi koji u sebi imaju enzime koji su specifični prema lancima PHA te je lakše naći enzime sa dovoljno dobrom katalitičkom aktivnosti pri povoljnim uvjetima koji se dalje mogu poboljšavati i optimizirati. Iako ne postoje enzimi koji su specifični prema PLA jer nema mikroorganizama koji proizvode i hrane se PLA, postoje organizmi s promiskuitetnim enzimima koji imaju relativno dobru katalitičku aktivnost prema PLA, a kada se taj PLA razgradi na mliječnu kiselinu, ona se zatim može razgraditi pomoću metaboličkih puteva u organizmima prisutnim u okolišu. Iako je broj poznatih enzima koji imaju katalitičku aktivnost prema PET-u najveći, svi ti enzimi imaju jako nisku katalitičku aktivnost, ali se u zadnje vrijeme sve više razvija poboljšanje poznatih enzima tako da je moguća i razgradnja PET-a enzimima, ali samo u specifičnim okruženjima napravljenim od strane čovjeka, dok je u prirodnom okolišu razgradnja PET-a skoro pa i nepostojeća.

2.4.3. Budućnost razvoja polimera

Za sva tri polimera su generalno isti ciljevi istraživanja, optimizirati trenutačne načine sinteze ili naći nove i bolje te poboljšati postojeće načine razgradnje. Kod PET-a to podrazumijeva pojeftiniti procese dobivanja ftalne kiseline i etilen glikola iz prirodnih izvora i naći sigurnije katalizatore i procese dobivanja željenih spojeva. Drugi i važniji cilj kod PET-a je riješiti problem rastuće količine otpada koristeći enzimsku razgradnju koje je optimirana pomoću kombiniranih računalnih i eksperimentalnih metoda. Za PLA je važno poboljšati trenutačni proces sinteze, ali i pokušati naći mikroorganizme koji mogu samostalno sintetizirati polimere mliječne kiseline te optimizirati poznate enzime koji djeluju na PLA tako da se omogući dovoljno brza razgradnja pri prihvatljivim uvjetima temperature i pH. Otkrivanje i modificiranje novih organizama koji mogu stvarati PHA s većom učinkovitošću, poput biljaka i insekata, je presudno za budućnost industrije koja se bavi PHA, ali je potrebno i poboljšati poznate načine razgradnje, kao i kod PLA. Osim toga, s obzirom na to da su strukture PHA i PLA znatno različite od strukture PET-a, postoji još mnogo istraživanja koja se mogu provesti

kako bi se povezala njihova svojstva i struktura te pronašli novi načini obrade i primjene tih polimera.

Zaključno, sva tri obrađena polimera imaju svojih pozitivnih i negativnih strana, ali je vidljivo da su PHA i PLA dobre alternative za PET, a tako i za ostale plastike na bazi fosilnih goriva, zbog svoje biokompatibilnosti te minimalne štete za živi svijet tijekom proizvodnje i razgradnje. Osim toga, treba napomenuti da su plastike na bazi fosilnih goriva dvostruko duže prisutne na tržištu nego PHA i PLA. Mogućnost novih otkrića i poboljšanja svakako je u korist biološki prihvatljivih plastika, posebno s obzirom na povećano ulaganje u takva istraživanja i kontinuirani napredak u znanosti svake godine.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. N.F.S. Khairul Anuar, F. Huyop, G. Ur-Rehman, F. Abdullah, Y.M. Normi, M.K. Sabullah, R. Abdul Wahab, *Int J Mol Sci* **23** (2022).
2. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2019/> (datum pristupa 12. lipnja 2023.)
3. R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, *Sci Adv* **3** (2017).
4. S. Hohn, E. Acevedo-Trejos, J.F. Abrams, J. Fulgencio de Moura, R. Spranz, A. Merico, *Science of The Total Environment* **746** (2020) 141115.
5. A.Z. Naser, I. Deiab, B.M. Darras, *RSC Adv* **11** (2021) 17151–17196.
6. L. Avérous, E. Pollet, *Green Energy and Technology* **50** (2012).
7. L. Bao, J.R. Dorgan, D. Knauss, S. Hait, N.S. Oliveira, I.M. Maruccho, *J Memb Sci* **285** (2006) 166–172.
8. J.L. Robert, K.B. Aubrecht, *J Chem Educ* **85** (2008) 258–260.
9. B. Gupta, N. Revagade, J. Hilborn, *Prog Polym Sci* **32** (2007) 455–482.
10. M.S. Singhvi, S.S. Zinjarde, D. V. Gokhale, *J Appl Microbiol* **127** (2019) 1612–1626.
11. Y. Tokiwa, B.P. Calabia, *Appl Microbiol Biotechnol* **72** (2006) 244–251.
12. G. Kale, R. Auras, S.P. Singh, R. Narayan, *Polym Test* **26** (2007) 1049–1061.
13. E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, V. Alvarez, *Express Polym Lett* **8** (2014) 791–808.
14. S. Bruzaud, A. Bourmaud, *Polym Test* **26** (2007) 652–659.
15. C.R. Hankermeyer, R.S. Tjeerdema, Polyhydroxybutyrate: Plastic Made and Degraded by Microorganisms, n.d.
16. S.Y. Lee, *Trends Biotechnol* **14** (1996) 431–438.
17. L. Savenkova, Z. Gerberga, V. Nikolaeva, A. Dzene, I. Bibers, M. Kalnin, *Process Biochemistry* **35** (2000) 573–579.
18. S. Philip, T. Keshavarz, I. Roy, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **82** (2007) 233–247.
19. S. Khanna, A.K. Srivastava, *Process Biochemistry* **40** (2005) 607–619.
20. N.A. Barber, Polyethylene Terephthalate: Uses, Properties, and Degradation, Nova Science Publishers, 2017.
21. L. De Vos, B. Van de Voorde, L. Van Daele, P. Dubruel, S. Van Vlierberghe, *Eur Polym J* **161** (2021) 110840.
22. <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-terephthalate-pet-plastic/key-applications> (datum pristupa 12. lipnja 2023.)
23. https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_terephthalate (datum pristupa 12. lipnja 2023.)
24. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2000).
25. <https://www.environmentbuddy.com/recycling/pros-and-cons-of-waste-incineration/> (datum pristupa 12. lipnja 2023.)
26. <https://education.nationalgeographic.org/resource/landfills/> (datum pristupa 12. lipnja 2023.)
27. H. Köpnick, M. Schmidt, W. Brüggling, J. Rüter, W. Kaminsky, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.

28. H. Lu, D.J. Diaz, N.J. Czarnecki, C. Zhu, W. Kim, R. Shroff, D.J. Acosta, B.R. Alexander, H.O. Cole, Y. Zhang, N.A. Lynd, A.D. Ellington, H.S. Alper, *Nature* **2022** *604*:7907 **604** (2022) 662–667.
29. S. Spierling, E. Knüpfner, H. Behnsen, M. Mudersbach, H. Krieg, S. Springer, S. Albrecht, C. Herrmann, H.J. Endres, *J Clean Prod* **185** (2018) 476–491.
30. W.A. MacDonald, *Polym Int* **51** (2002) 923–930.