

Annukka Våg

BIPOHJAISET BIOHAJOAVAT MUOVIT JA NIIDEN KIERRÄTYS

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
toukokuu 2021

TIIVISTELMÄ

Annukka Våg: Biopohjaiset biohajoavat muovit ja niiden kierrätys (Biobased biodegradable plastics and their recycling)

Kandidaatintyö

Tampereen yliopisto

Materiaalitekniikan tutkinto-ohjelma

toukokuu 2021

Uusiutumattomien raaka-aineiden vähenevä määrä ja niiden käytön aiheuttamat negatiiviset ympäristövaikutukset lisäävät uusien korvaavien materiaalien tarvetta. Tulevaisuudessa biopohjaisia biohajoavia muoveja eli uusiutuvista raaka-aineista valmistettuja muoveja, jotka hajoavat mikrobien vaikutuksesta, tullaan hyödyntämään ympäristöystävällisenä vaihtoehtona korvaamaan öljypohjaisia muoveja. Tässä työssä käsitellään biopohjaisia biohajoavia muoveja ja niiden kierrätystä. Lisäksi työssä perehdytään kierrätyksen haasteisiin. Biopohjaiset biohajoavat muovit rajattiin työssä seuraavasti: polylaktidi (PLA), polyhydroksialkanoaatti (PHA), tärkkelyspohjaiset ja selluloosapohjaiset muovit. Työ toteutettiin kirjallisuustutkielmana.

Työn alussa käsitellään rajauksen mukaisia materiaaleja ja niiden valmistusta. Muovilaadusta riippuen valmistuksessa hyödynnetään niin bakteereja kuin myös uusiutuvia raaka-aineita. Tärkkelys- ja selluloosapohjaisten muovien valmistuksessa täytyy tärkkelystä ja selluloosaa käsitellä, jotta materiaalista saadaan prosessoitavaa. Biopohjaisten biohajoavien muovien osuus kaupallisista muovimateriaaleista on tällä hetkellä pieni. Tulevaisuudessa kiinnostus biopohjaisten biohajoavien muovien mahdollisuuksista korvata öljypohjaisia muoveja tulee lisäämään niiden tuotantomäärää.

Huolimatta biopohjaisten biohajoavien muovien ominaisuudesta hajota mikrobien vaikutuksesta, tulisi ne kierrättää raaka-aineiksi, niiden valmistuksen vaatiman energiamäärän ja raaka-aineiden hyödyntämiseksi uudelleen. Biomuoveille, kuten biopohjaisille biohajoaville muoveille käytettäviä kierrätysmenetelmiä ovat mekaaninen kierrätys, kemiallinen kierrätys ja kompostointi. Mekaaninen kierrätys vähentää neitseellisen materiaalin käyttöä ja saa aikaan näin materiaalien säästöä. Kemiallisen kierrätyksen tavoitteena on säilyttää materiaaleissa käytetyt raaka-ainelähteet ja hyödyntää lähtöaineita uudelleen tai tuottaa kokonaan uusia polymeerejä. Kemiallista kierrätystä sovelletaan usein muoveille, joiden ominaisuudet ovat huonontuneet käytön ja prosessoinnin seurauksena. PLA, PHA, tärkkelys- ja selluloosapohjaisten muovien kierrätysmahdollisuuksia tutkittaessa ilmeni, että tärkkelyspohjaisten ja selluloosapohjaisten muovien kierrätyksestä on saatavilla vähän tietoa.

Työssä havaittiin, että kierrätyksen haasteena on usein muovijätteen lajittelu. Lajittelun hankaluus korostuu, kun muovijätettä erotellaan eri polymeereiksi. Lajitteluprosessissa haasteena on myös muovijätteen mukana tuleva ei-polymeerinen epäorgaaninen aines ja muu orgaaninen aines, kuten ruuantähteet. Haasteista huolimatta polymeerien lajittelu on tärkeää kierrätetystä muovijätteestä uudelleenprosessoitavien tuotteiden laadun kannalta. Kierrätetyn muovin käyttö elintarvikepakkauksissa on tarkasti säädeltyä, minkä vuoksi kierrätetyille muoveille täytyy kehittää jatkuvasti uusia käyttökohteita.

Avainsanat: biohajoavat muovit, biopohjaiset muovit, biopolymeerit, muovin kierrätys

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. BIOPOHJAISET BIOHAJOAVAT MUOVIT	3
2.1 PLA-pohjaiset muovit	4
2.2 PHA-pohjaiset muovit.....	6
2.3 Tärkkelyspohjaiset muovit.....	8
2.4 Selluloosapohjaiset muovit.....	11
3. MUOVIEIN KIERRÄTYSMENETELMÄT	13
3.1 Mekaaninen kierrätys	16
3.2 Kemiallinen kierrätys	18
3.3 Kompostointi	19
4. BIOPOHJAISTEN BIOHAJOAVIEN MUOVIEIN KIERRÄTYS	21
4.1 PLA:n kierrätys.....	21
4.2 PHA:n kierrätys	23
4.3 Tärkkelyspohjaisten muoviein kierrätys.....	24
4.4 Selluloosapohjaisten muoviein kierrätys.....	26
5. KIERRÄTYKSEN HAASTEET	27
6. YHTEENVETO.....	30
LÄHTEET	34

LYHENTEET JA MERKINNÄT

AGU	Anhydroglukoosiyksikkö, polymeerin yksittäinen sokerimolekyyli
CA	Selluloosa-asettaatti
CAB	Selluloosa-asettaattibutyyraatti
CAP	Selluloosa-asettaattipropionaatti
C-14 isotooppi	Hiilen radioaktiivinen isotooppi
GWP	Ilmaston lämpenemispotentiaali (Global Warming Potential)
HDPE	Suuritiheyspolyeteeni
LDPE	Matalatiheyspolyeteeni
Mt	Massan yksikkö, megatonni
PCL	Polykaprolaktoni
PET	Polyetyleenitereftalaatti
PHA	Polyhydroksialkanaaatti
PHB	Polyhydroksibutyyraatti
PHV	Polyhydroksivaleraatti
PLA	Polylaktidi
P3HB	Poly-3-hydroksibutyyraatti
P4HB	Poly-4-hydroksibutyyraatti
rpm	Kierrosnopeuden yksikkö, kierrosta minuutissa
TPS	Termoplastinen tärkkelys

1. JOHDANTO

Ympäristön tilaa kohtaan ilmenevä tietoisuus ja kasvava epävarmuus ovat herättäneet kiinnostusta biopohjaisten materiaalien käytölle. Biopohjaisten materiaalien käyttöä kohtaan lisääntyneeseen kiinnostukseen vaikuttavat myös mahdollinen riippumattomuus maaöljystä ja kuluttajien kasvava huomio vihreitä tuotteita kohtaan. Flash Eurobarometrin tekemän tutkimuksen mukaan 84 % kuluttajista Euroopassa kokee tuotteiden ympäristövaikutukset tärkeänä ja 77 % on valmiita maksamaan enemmän tuotteista, joilla on alemmat ympäristövaikutukset. (Peelman et al. 2015) Tässä työssä tuodaan esille ympäristöystävällisempänä vaihtoehtona biopohjaisia biohajoavia muoveja sekä niiden kierrätysmahdollisuuksia.

Ympäristölle suotuisampien materiaalien tarpeen myötä, biopohjaisten materiaalien kehitys on muodostunut yhdeksi tärkeimmistä kestäväen kehityksen tavoitteista pakkausteollisuudessa. Tällä hetkellä pakkausteollisuudessa hyödynnetään eniten öljypohjaisia pakkausmateriaaleja, joka herättää huolta ympäristön ja talouden tilan kannalta tulevaisuudessa. Raaka-aineiden määrän väheneminen lisää myös epävarmuutta niiden saatavuudesta ja kustannusten kasvamisesta. Öljypohjaisten materiaalien korvaaminen olisi tärkeää fossiilisten polttoaineiden ehtymisen ja hiilidioksidipäästöjen alentamisen kannalta. (Bajpai 2019)

Edistyminen kestäväen kehityksen suhteen vaatii teknillisiä ja sosiaalisia uudistuksia. Kestäväen kehityksen edistämisen kannalta olisi tärkeää kehittää uusia raaka-ainevaihtoehtoja. Kestävyuden näkökulmien huomioinnin tärkeys, kuten ympäristö, talous ja yhteiskunnallisuus, nousevat yhä useammin esiin puhuttaessa pakkausmateriaaleista. Euroopan unionin pakkausmarkkinoilla on siirrytty kohti vihreämpää pakkausmateriaalien käyttöä, joka viittaa kierrätettyjen ja kierrätettävien materiaalien käyttöön, vähentyneeseen materiaalien käyttöön sekä biomassasta valmistettaviin polymeereihin. (Bajpai 2019)

Fossiiliperäisten materiaalien raaka-aineiden hintojen kallistumisen ja saatavuuden vähenemisen, sekä niiden ympäristövaikutuksien vuoksi, biomuoviteollisuus on tuomassa ratkaisua fossiilipohjaisten materiaalien korvaajaksi (Lamberti et al. 2020). Biopolymeerit

voidaan luokitella jakamalla ne kahteen ryhmään biohajoaviin ja ei biohajoaviin polymeereihin. Toinen vaihtoehto on eritellä biopolymeerit niissä käytettyjen raaka-aineiden mukaan biopohjaisiin ja fossiilispolttoaine pohjaisiin. (Niaounakis 2015a, s.3) Biopohjaisesti valmistetut biopolymeerit tuotetaan biomassasta, joka tekee niistä uusiutuvampia materiaaleja ja näin ympäristöystävällisemmän ratkaisun öljypohjaisten muovien korvaajaksi. Biomassan kasvatuksen kuluttaessa fotosynteesin avulla hiilidioksidia, on biomuovien hiilijalanjälki alhaisempi kuin öljypohjaisilla muoveilla. (Lamberti et al. 2020)

Biopolymeerien tuotanto kasvaa tulevaisuudessa. Tuotannon on arveltu kasvavan vuoden 2018 tuotetusta 2,11 MT vuoteen 2023 mennessä tuotettavaan 2,62 MT. Biopolymeerien tuotannon kasvusta huolimatta, ne edustavat silti vain 1 %:a valmistettavien muovien määrästä. Biopolymeerien pieni osuus valmistettavien muovien määrästä johtuu niiden tuotannon korkeammista kustannuksista ja biopohjaisten biopolymeerien heikommista mekaanisista ominaisuuksista verrattuna öljypohjaisiin muoveihin. (Lamberti et al. 2020) Vuonna 2017 tuotetuista biopolymeereistä enemmän tuotettiin biopohjaisia ei biohajoavia polymeerejä. Biopohjaisten ei biohajoavien polymeerien osuus oli 57,1 % ja biopohjaisten biohajoavien polymeerien osuus oli 42,9 %. (Niaounakis 2019) Tässä työssä keskitytään käsittelemään biopohjaisia biohajoavia polymeerejä rajaten aihe seuraaviin polymeereihin: polylaktidi (PLA), polyhydroksialkanaatti (PHA), tärkkelyspohjaiset- ja selluloosapohjaiset polymeerit.

Työn tarkoituksena on esitellä mitä ovat PLA, PHA, tärkkelys- ja selluloosapohjaiset muovit ja kuinka niitä voidaan kierrättää. Lisäksi työn tarkoituksena on käsitellä mitä haasteita kierrätykseen kohdistuu. Työn alussa selvennetään, mitä tarkoitetaan biopohjaisuudella ja biohajoavuudella, jonka jälkeen käsitellään tarkemmin PLA-, PHA-, tärkkelys- ja selluloosapohjaisia muoveja. Seuraavaksi työssä käsitellään muovien kierrätysmenetelmiä esitellen mekaaninen- ja kemiallinen kierrätys sekä kompostointi. Kahdessa viimeisessä luvussa syvennytään tarkemmin kunkin edellä mainitun materiaalin kierrätysmahdollisuuksiin esittelemällä materiaaleille tehtyjen kokeiden tuloksia ja käydään läpi kierrätykseen liittyviä haasteita.

2. BIPOHJAISET BIOHAJOAVAT MUOVIT

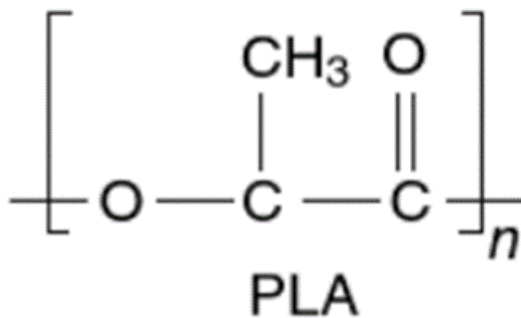
Biopohjaisten ja biohajoavien polymeerien määrittelyminen ei ole täysin yksiselitteistä. Biopohjaisia tuotteita voidaan valmistaa joko osittain tai täysin biopohjaisesti, kaikki biopohjaiset tuotteet eivät kuitenkaan ole biohajoavia. Biohajoavien polymeerien valmistuksessa voidaan hyödyntää biopohjaisia materiaaleja tai öljypohjaisia materiaaleja. Tämän vuoksi ei voida olettaa biohajoavan materiaalin olevan myös biopohjaista eikä biopohjaisen materiaalin olevan biohajoavaa. (Greene 2014, s. 71–72)

Biopohjaisilla polymeereillä tarkoitetaan polymeerejä, joissa raaka-aineperustana on käytetty uusiutuvia lähteitä. Polymeereissä käytettävät raaka-aineet voidaan määritellä uusiutuviksi, jos ne uusiutuvat luonnollisilla menetelmillä nopeudella, joka vastaa niiden kulutusta tai jos ne uusiutuvat kulutusta nopeammin. Materiaalin biopohjainen osuus tuotteissa voidaan laskea standardein määritellyn hiili-isotooppianalyysin avulla. Biopolymeerin biopohjaisuus voidaan selvittää laskemalla hiiliatomien määrä raaka-aineen biomassassa esiintyvistä lyhytketjuisista hiilidioksidista. Esimerkiksi isotooppia C-14 on löydetty biopohjaisista materiaaleista, mutta ei fossiilisista polttoaineista. Biopohjaisista materiaaleista puhuttaessa viitataan siis orgaanisiin materiaaleihin, joissa esiintyvä hiili ei ole fossiilisista biologisista lähteistä. (Niaounakis 2015a, s. 1–2) Biopohjaisia polymeerejä voidaan valmistaa luonnollisista raaka-aineista, kuten tärkkelyksestä. Valmistuksessa voidaan käyttää myös öljyjä, joita saadaan esimerkiksi pellavansiemenistä ja soijapavuista tai ne voidaan valmistaa fermentaation avulla hyödyntäen sokereita, kuten PLA ja PHA. (Greene 2014, s. 73)

Biohajoavilla polymeereillä viitataan polymeereihin, jotka hajoavat mikro-organismien, kuten homeen, bakteerien ja sienien, avulla tietyn ajan kuluessa tietyssä ympäristössä. Biohajoavien polymeerien on mahdollista käydä läpi hajoamisprosessi, jossa mekanismina on mikro-organismien entsyymaattinen toiminta. Aerobisessa ympäristössä hajoamisprosessissa muodostuu hiilidioksidia ja vettä, mutta anaerobisessa ympäristössä hajoamisprosessissa muodostuu hiilidioksidia ja metaania. Sekä aerobisessa, että anaerobisessa ympäristössä hajoamistuotteena muodostuu myös biomassaa. (Niaounakis 2015a, s. 1, s. 116)

2.1 PLA-pohjaiset muovit

Polylaktidi eli PLA on ensimmäinen suuressa määrin tuotettu biopohjainen ja biohajoava polymeeri (Shen et al. 2010). Polylaktidi on termoplastinen polyesteri, jota voi esiintyä osakiteisenä tai kokonaan amorfisena (Lamberti et al. 2020). PLA:n termoplastisuuden vuoksi sitä voidaan prosessoida esimerkiksi ekstruusion ja ruiskuvalun avulla. Materiaalin läpinäkyvyys antaa edellytykset PLA:ien käyttöön pulloissa, säilytysrasioissa sekä kääremuoveissa. (Ebnesajjad 2013, s. 116) Kuvassa 1 on esitelty PLA:n rakennekaava.



Kuva 1. PLA:n rakennekaava (Greene 2014, s. 84).

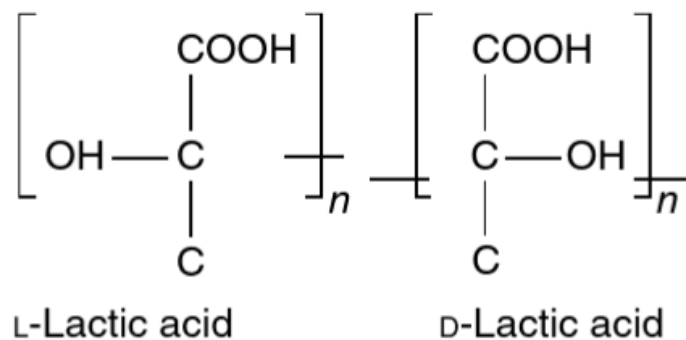
Polylaktidin valmistusprosessi koostuu neljästä vaiheesta, jotka ovat hiilidioksidin esikäsitteily, sokereiden fermentaatio maitohapoksi, maitohapon puhdistus sekä maitohapon polymerointi PLA:ksi. Ensimmäisessä vaiheessa tärkkelyksestä tai biomassasta saatavaa hiilihydraatin lähdettä käsitellään happojen avulla. Käsitelyssä käytettävä happoyhdistelmä voi sisältää rikkihappoa, joka rikkoo tärkkelyksen rakenteessa olevat kemialliset sidokset avaten rakennetta vapauttamaan glukoosimolekyylejä. (Greene 2014, s. 85)

Toisessa vaiheessa glukoosi fermentoidaan maitohapoksi *Lactobacillus rhamnosus*-bakteerin avulla. Bakteri hyödyntää glukoosia välittäen fermentaatiotuotteena maitohappoa. (Greene 2014, s. 85) Fermentaatioissa käytettävä glukoosi saadaan hiilihydraateista, kuten maissista, sokeriruo'osta, perunan tärkkelyksestä ja tappiokan tärkkelyksestä. Tulevaisuudessa myös lignoselluloosapitoista biomassaa on arvioitu käytettävän PLA:n tuotannossa. (Shen et al. 2010) Usein PLA:n valmistuksessa käytetään maissi-tärkkelystä (Greene 2014, s. 84).

Kolmannessa vaiheessa maitohappo puhdistetaan fermentointiliemestä. Maitohapon tulisi olla puhtausasteeltaan 95 %, jotta voidaan valmistaa PLA-tuotteita, joilla on korkea biohajoavuusaste sekä hyvät mekaaniset ominaisuudet, kuten vetolujuus ja kimmoker-

roin. Maitohapon puhdistuksessa voidaan käyttää esimerkiksi kromatogarfiaa. Viimeisenä valmistusprosessissa maitohappo polymeroidaan polylaktidiksi. (Greene 2014, s. 85–86) Polylaktidia voidaan valmistaa suoralla kondensaatiopolymeroinnilla, atseotrooppisella dehydraatio kondensoinnilla tai laktidin renkaanavaus polymeroinnilla. Käytetyin valmistusmenetelmä on laktidin renkaanavaus polymerointi. Suora kondensaatiopolymerointi on halvin PLA:ien valmistusmenetelmistä. Menetelmän heikkoutena on veden erottelu reaktioseoksesta, jonka vuoksi menetelmällä on mahdollisuus valmistaa vain alhaisen molekyylipainon PLA:a. (Ebnesajjad 2013, s. 116)

Bakteereja fermentoimalla valmistettava maitohappo on polylaktidin monomeeri (Ebnesajjad 2013, s. 116). Maitohappo on karboksyylihappo, jonka rakenteessa olevaan karboksyyliiryhmään on liittynyt hydroksyyliiryhmä. Maitohappo on myös kiraalinen polymeeri, jolla on kaksi optista isomeeriä L-maitohappo ja D-maitohappo. Isomeereistä D-maitohappoa esiintyy yleisimmin. (Greene 2014, s. 85) Maitohapon L- tai D- isomeerien valmistukseen voidaan vaikuttaa Lactobacillus-bakteereilla. L-laktidin polymerointi tuottaa poly-L-laktidia (PLLA) ja D-laktidin polymeroinnilla saadaan poly-D-laktidia (PDLA). (Shen et al. 2010) Kuvassa 2 on esitelty maitohapon isomeerien L-maitohappo ja D-maitohappo rakennekaavat.



Kuva 2. Maitohapon isomeerien L-maitohapon ja D-maitohapon rakennekaavat (Greene 2014, s. 86).

L- ja D-muotojen suhdeluku vaikuttaa PLA:n termisiin ja fyysisiin ominaisuuksiin. PLA, joka sisältää enemmän L- isomeerejä on tyypillisesti kiteisempi ja hitaammin hajoavaa kuin polylaktidi, jonka pitoisuus koostuu enimmäkseen D-isomeereistä. Polylaktidi, jonka koostumuksessa suuremmissa osassa ovat D-isomeerit on tyypillisesti amorfisempaa ja nopeammin hajoavaa. (Fink 2014, s. 63) Polylaktidin mekaaniset ominaisuudet riippuvat kiteisyysasteen lisäksi molekyylipainosta. Molekyylipainon noustessa

PLA:n lasisiirtymälämpötila nousee, kuten myös sulamislämpötila, kimmokerroin ja vetolujuus. (Lamberti et al. 2020)

Polylaktidi on ominaisuuksiltaan hauras polymeeri, jolla on huomattava vaikutus sen käyttökohteisiin. Polylaktidin haurautta voidaan vähentää kopolymeroimalla laktidia muiden monomeerien kanssa PLA:n valmistusvaiheessa tai laskemalla sen lasisiirtymälämpötilaa lisäämällä materiaalin joukkoon pehmittimiä. Materiaalin joukossa käytettäviä luonnollisia pehmittimiä ovat PLA:n tapauksessa laktidimonomeerit sekä oligomeerit. PLA:n haurautta voidaan vähentää myös lisäämällä sitkeitä polymeerejä polylaktidin joukkoon. Lisäämällä PLA:n joukkoon biohajoavia sitkeitä polymeerejä voidaan materiaalin biohajoavuus säilyttää. (Ebnesajjad 2013, s. 117) Ebnesajjadin (2013, s. 117) mukaan materiaalin murtovenymän arvoa on saatu nostettua 200 % lisäämällä PLA:n joukkoon 20 massaprosenttia pehmittimiä. Lisäksi kopolymeroinnin, plastisoinnin ja polymeerien sekoittamisen avulla on saatu nostettua venymän arvoa, mutta lujuuden ja kimmomoduulin kuitenkin heikentyessä (Ebnesajjad 2013, s. 117).

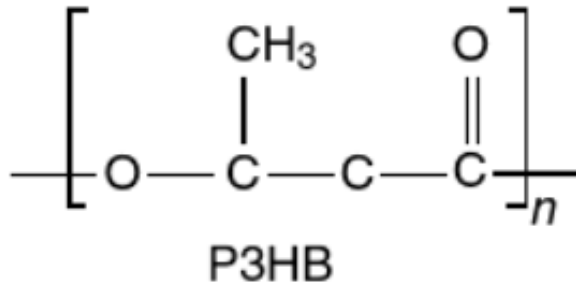
PLA vastaa ominaisuuksiltaan paljon PET-muovia (polyetyleenitereftalaatti) ja on kemialliselta rakenteeltaan samankaltainen hiiliyhdisteitä sisältävien polyestereiden kanssa (Greene 2014, s. 84–86). Polylaktidin ja PET:in ominaisuuksien samankaltaisuuden vuoksi, erottuu PLA vaihtoehtoisena materiaalina korvaamaan PET-pulloja pakkausteollisuudessa. PLA-pullojen tapauksessa on ympäristötehokkuuden havaittu olevan parempi esimerkiksi ilmaston lämpenemispotentiaalia (GWP) ja fossiilisen energian riippuvuuden vähenemisen suhteen verrattuna PET-pulloihin. (Badia & Ribes-Greus 2016)

2.2 PHA-pohjaiset muovit

Polyhydroksialkanoaatti eli PHA on sekä biopohjainen että biohajoava polyestereihin kuuluva polymeeri (Greene 2014). PHA-polymeerin kemiallisella rakenteella, kuten sivuketjujen pituudella ja funktionaalisella ryhmällä on suuri vaikutus polyhydroksialkanoaattien fysikaalisiin ominaisuuksiin, kuten lasisiirtymälämpötilaan, sulamispisteeseen ja kiteisyyteen. Näillä ominaisuuksilla on puolestaan vaikutus materiaalin käyttökohteeseen. (Akaraonye et al. 2010) Polyhydroksialkanoaateista voidaan valmistaa esimerkiksi kulutustavarapakkauksia ja jätepusseja (Niaounakis 2015a, s. 16).

PHA-polymeerejä ovat esimerkiksi poly-3-hydroksibutyraatti (P3HB), poly-4-hydroksibutyraatti (P4HB), polyhydroksibutyraatti (PHB) ja polyhydroksivaleraatti (PHV). P3HB on

näistä yleisimmin käytetty polyhydroksialkanoaatin johdannainen. P3HB on ominaisuuksiltaan kiteinen ja todella hauras polymeeri, jolla on lyhyt metyyilisivuketju. P3HB:ja voidaan kopolymeroida P4HB:ien kanssa, jolloin saadaan joustavampia polyhydroksialkanoaatin johdannaisia. (Greene 2014, s. 77–78) Kuvassa 3 on esitetty P3HB:n rakennekaava.



Kuva 3. P3HB:n rakennekaava (Greene 2014, s. 78).

Polyhydroksialkanoaatteja valmistetaan bakteerifermentoinnilla. Valmistusprosessi koostuu kolmesta vaiheesta, jotka ovat fermentointi, erottelu ja puhdistaminen. Prosessissa fermentaatio-säiliö täytetään väliaineella ja bakteereilla. Käytettävät lisäaineet valitaan halutun polyhydroksialkanoaatin mukaan, käyttäen esimerkiksi biojätettä, sellulosaa, kasviöljyä ja rasvahappoja. Sokereita ja rasvahappoja käytetään prosessin hiilen- ja energianlähteenä. Hiilenlähde syötetään säiliöön, kunnes se on käytetty kokonaan ja polyhydroksialkanoaatin muodostuminen on loppunut. Fermentaation valmistusaika on vähintään 48 tuntia. Polyhydroksialkanoaattien erottamiseksi bakteereista ja polymeerin puhdistamiseksi, solut konsentroidaan, kuivataan ja uutetaan liuottimien avulla. Liuennutta polyhydroksialkanoaattia sisältävästä liuoksesta poistetaan jäännösolu kiinteä-neste-uuttoa hyödyntämällä. Tämän jälkeen PHA saostetaan lisäämällä alkoholia, jonka jälkeen saostettu PHA otetaan talteen. (Bajpai 2019, s. 86–88)

Monet polyhydroksialkanoaatteja luonnollisesti tuottavat bakteerit kasvavat hitaasti fermentoinnin aikana, jolloin ne eivät sovellu teolliseen polyhydroksialkanoaattien tuotantoon, prosessia hankaloittaa myös polymeerin vaikea erottaminen bakteerien soluista. Polymeerin erottamiseen bakteerista on kaksi tapaa. Käytetympi tapa perustuu polyhydroksialkanoaattien vaihtelevaan liukoisuuskäyttäytymiseen, liuottimien kuten kloroformin ja metanolin kanssa. PHA voidaan myös erotella käsittelemällä bakteerien soluja entsyymien sekä proteiineja, nukleiinihappoja ja soluseiniä poistavia aineita hyödyntäen. (Suriyamongkol et al. 2007)

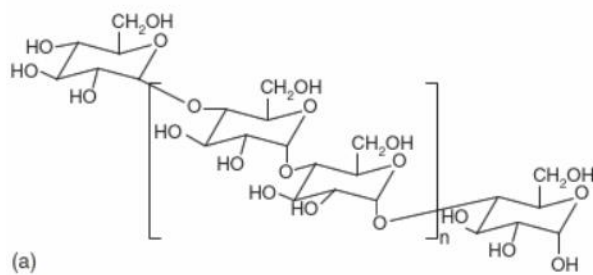
Polyhydroksialkanoaatit ovat lineaarisia polyestereitä, joissa hydroksihappo monomeerit ovat liittyneet toisiinsa esterisidoksilla. Sidos muodostuu monomeerin karboksyyliiryhmän liittyessä vieressä olevaan hydroksiryhmään. Riippuen hiiliatomien määrästä polyhydroksialkanoaatit voidaan jaotella niiden molekyyliketjujen pituuden mukaa lyhyisiin ja keskimittaisiin. (Bajpai 2019, s. 85) Lyhytketjuiset polyhydroksialkanoaatit koostuvat 3–5 hiilestä ja keskimittaisetketjut koostuvat 6–15 hiiliatomista. Materiaali muuttuu joustavammaksi hiiliatomien määrän kasvaessa. (Niaounakis 2015a, s. 16) PHA-polymeerien rakenteeseen tehtävien muutoksien avulla voidaan parantaa materiaalin muokattavuutta. Polyhydroksialkanoaattien kemiallinen rakenne, kuten polymeerin koko ja molekyyli-paino vaikuttavat materiaalin fysikaalisten ja mekaanisten ominaisuuksien lisäksi myös prosessointiominaisuuksiin. Kaikkia polyhydroksialkanoaatin johdannaisia ei voida prosessoida ruiskuvalulla. Osalle johdannaisista prosessointimenetelmäksi sopii paremmin puhallusmuovaus ja muut lämpömuovaus prosessointimenetelmät. (Greene 2014, s. 77)

Lambertin et al. (2020) mukaan polyhydroksialkanoaattien markkinaosuus biomuoveista vuonna 2020 oli noin 1,4 %. Markkinaosuuden on kuitenkin arveltu nelinkertaistuvan vuoteen 2023 mennessä. Markkinaosuuden kasvuun vaikuttavat PET-muovien kanssa samankaltaiset barrier-ominaisuudet sekä matalatiheyspolyeteeniin (LDPE) verrattavissa olevat hyvät mekaaniset ominaisuudet. Kuten aiemmin mainittiin PLA:n mahdollisuus korvata PET-muovin käyttö pulloissa, voidaan se toteuttaa myös polyhydroksialkanoaateilla. Polyhydroksialkanoaattien etuina ovat hyvä biohajoavuus ja hyvät barrier-ominaisuudet, jotka mahdollistavat PET-muovin korvauksen. Polyhydroksialkanoaatteja voitaisiin käyttää ympäristöä säästävämpänä materiaalina myös korvaamaan LDPE kalvomateriaalina. (Lamberti et al. 2020)

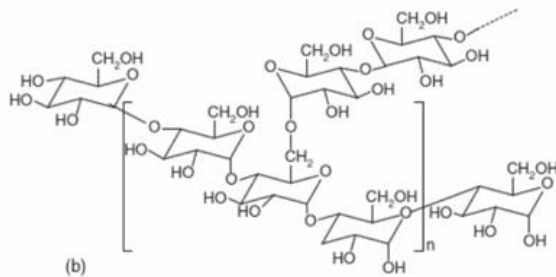
2.3 Tärkkelyspohjaiset muovit

Tärkkelyspohjaisia muoveja voidaan valmistaa uusiutuvista lähteistä, kuten maissista, vehnästä, perunasta, maniokista tai tapiokasta (Greene 2014, s. 89). Muovien valmistukseen käytettävää tärkkelystä saadaan kasvin jyvistä, juuresta, lehdistä ja hedelmälähystä. Tärkkelykseltä vaadittavat ominaisuudet sekä eri ilmastolliset ja maantieteelliset tekijät vaikuttavat eniten muovien valmistuksessa käytettävän kasvin valintaan. (Ebnesajjad 2013, s. 130) Tärkkelyspohjaisia muoveja voidaan käyttää esimerkiksi muovipusseissa ja kalvoissa (Greene 2014, s. 89).

Tärkkelys koostuu pääosin kahdesta makromolekyylistä, jotka ovat amyloosi ja amylopektiini. Amyloosi on hallitseva lineaarinen polysakkaridi, joka koostuu α -(1–4) linkittyneistä D-glukoosiyksiköistä. Amylopektiini on runsaasti haarautunut polysakkaridi, jonka runkoketjun D-glukoosiyksiköt ovat linkittyneet amyloosin tapaan α -(1–4) linkityksellä ja sivuketjut ovat linkittyneet α -(1–6) linkityksellä. (Halley & Avérous 2014, s. 4–13) Amyloosipitoisuus vaihtelee tärkkelyspohjaisten muovien välillä. Korkea amyloosipitoista tärkkelystä voidaan tuottaa, jopa 90 % amyloosia sisältävänä. Tärkkelys, jonka amyloosipitoisuus on näin korkea, kiteytyy nopeasti ja siitä voidaan valmistaa termoplastista tärkkelystä, jolla on paremmat rakenneominaisuudet kuin termoplastisella tärkkelyksellä, jolla on tyypillisesti 25 %:n amyloosipitoisuus. (Greene 2014, s. 90) Kuvassa 4 on esitelty amyloosin rakennekaava ja kuvassa 5 on esitelty amylopektiinin rakennekaava.



Kuva 4. Amyloosin rakennekaava (Ebnesajjad 2013, s. 131).



Kuva 5. Amylopektiinin rakennekaava (Ebnesajjad 2013, s. 131).

Euroopassa ja Yhdysvalloissa tärkkelyspohjaisten muovien valmistuksessa käytetään eniten maissitärkkelystä. Maissitärkkelys valmistetaan kuusivaiheisen prosessin avulla, missä vaiheet ovat liotus, liotusveden haihdutus, rikkidioksidin lisääminen, idun erotus, idun kuivaus ja säilöminen. Prosessin alussa maissi puhdistetaan, jonka jälkeen sitä liuotetaan 30–48 tuntia kuumassa vedessä liuotusaltaissa. Liuotuksen aikana maissinjyvä turpoaa kaksinkertaiseksi. Liuotuksesta seuraa liotusveden poisto ja kondensointi kiinteäksi myöhempää käyttöä varten. Seuraavaksi lisätään rikkidioksidia fermentoitumisen

edistämiseksi ja homeen, hiivan sekä sienien poistamiseksi kiinteästä aineksesta. Pehmenneet maissinjyvät hierretään rikki, jotta maissin itu saadaan erotettua endospermistä. Erotellut idut kuivataan poistamalla ylimääräinen vesi kapenevan ruuvipuristimen avulla, jonka jälkeen ne kuivataan 4 %:n kosteuteen pyörivän rumpukuivaimen avulla. Tämän jälkeen kuivatut idut säilötään ja valmistetaan myöhemmin termoplastiseksi polymeeriksi. (Greene 2014, s. 89–91)

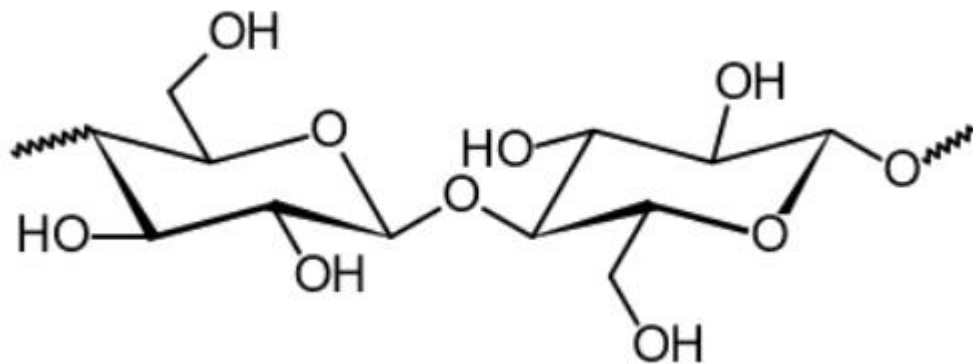
Termoplastisen tärkkelyksen valmistuksessa käytettävä tärkkelys on joko gelatinoitua tai tärkkelystä, jonka rakenne on hajotettu (Ebnesajjad 2013, s. 136). Luonnollisen tärkkelyksen rakenne täytyy hajottaa kiteisyyden poistamiseksi (Niaounakis 2013, s. 31). Termoplastisen tärkkelyksen valmistuksessa käytetään myös yhtä tai useampaa pehmitintä. Termoplastista tärkkelystä voidaan pehmittää ja kovettaa toistuvasti, mahdollistaen sen muokkauksen muovien prosessoinnissa käytetyillä menetelmillä. (Ebnesajjad 2013, s. 136) Vettä ja glyserolia käytetään tyypillisesti pehmittiminä tärkkelyspohjaisia muoveja valmistettaessa (Greene 2014, s. 89–90). TPS valmistetaan prosessoimalla tärkkelyksen ja pehmittimien muodostamaa seosta ekstruuderissa, korkeassa paineessa ja korkeiden leikkausvoimien vaikuttaessa. Prosessointilämpötila vaihtelee 140–160 asteen välillä. Materiaali säilyttää termoplastiset ominaisuutensa, jos valmiin tuotteen kosteuspitoisuus on yli 15–20 %. (Ebnesajjad 2013, s. 136)

Puhdas termoplastinen tärkkelys ei yksinään toimi monissa sovelluksissa, vaan vaatii sekoittamisen muiden materiaalien kanssa (Agustin et al. 2014). Termoplastista tärkkelystä sekoitetaan polymeerien joukkoon kahdesta syystä. Ensimmäinen syy on ominaisuuksien, kuten vesiresistanssin ja mekaanisen suorituskyvyn parantaminen. Toinen syy on termoplastisen tärkkelyksen lisäävä vaikutus materiaalin biohajoavuuteen ja materiaalikustannuksien alentuminen, tärkkelyksen ollessa edullista ja hyvin saatavilla olevaa. (Ebnesajjad 2013, s. 139) Kompostoituvan muovin valmistamiseksi, tärkkelyksen joukkoon lisätään suoraketjuisia kompostoituvia polyestereitä. Tärkkelys voidaan sekoittaa aiemmin esiteltyjen suoraketjuisten polyestereiden kuten polylaktidin ja polyhydroksialkanoaatin kanssa. (Greene 2014, s. 89–90)

Kabascin (2014, s. 10) mukaan tärkkelyspohjaisten muovien ominaisuudet vaihtelevat runsaasti. Tärkkelyksestä voidaan valmistaa muoveja, jotka ovat yhtä joustavia kuin polyetyleni tai vastaavasti yhtä jäykkiä kuin polystyreeni. Tärkkelyspohjaiset muovit voivat myös olla veteen liukenevia tai liukenemattomia sekä niiden herkkyys ilmankosteudelle voi vaihdella. Vaihtelevien ominaisuuksien vuoksi tärkkelyspohjaisten muovien käyttö herättää laajaa kiinnostusta. (Kabasci 2014, s. 10)

2.4 Selluloosapohjaiset muovit

Selluloosapohjaisia biomuoveja on käytetty yli 100 vuotta, niiden ollessa ensimmäisiä biopohjaisia polymeerejä (Meyer 2016). Selluloosa on kompleksinen polysakkaridi, joka on hyvin samankaltainen tärkkelyksen kanssa. Tärkkelykseen verrattuna selluloosa on vahvempien vetysidoksiensa vuoksi vastustuskykyisempi hydrolyysille. (Niaounakis 2015a, s. 42) Selluloosa eroaa tärkkelyksestä vain molekyyli­rakenteessa olevien D-glukoosiyksiköiden linkityksellä. Selluloosassa D-glukoosiyksiköt ovat linkittyneet beeta-glykosididoksilla, kun taas tärkkelyksessä ne ovat linkittyneet alfa-glykosididoksilla. Beeta-glykosididokset tekevät selluloosamolekyyleistä rakenteeltaan sauvamaisia, laajentuneita ja jäykkiä. Selluloosan molekyyli­rakenteen hydroksyyli­ryhmät muodostavat vetysidoksia toisen ketjun happimolekyylin kanssa. Vetysidos vetää ketjuja lähelle toisiaan, muodostaen selluloosananokuitukiteitä. (Ebnesajjad 2013, s. 112) Kuvassa 6 on esitelty selluloosan perusrakenne.



Kuva 6. Selluloosan perusrakenne (Fink 2014, s. 149).

Kasveista noin 33 % on selluloosaa. Puhtain luonnollinen selluloosa löytyy puuvillasta, joka koostuu noin 90 % selluloosasta. (Ebnesajjad 2013, s. 112) Luonnonmukaisia selluloosakuituja saadaan myös hampusta, juutista, kookoksesta ja pellavasta (Fink 2014, s. 156). Käsittelemätöntä selluloosaa ei voida kuitenkaan prosessoida termoplastisesti, koska sen hajoamislämpötila on alhaisempi kuin sen sulamislämpötila (Niaounakis 2015a, s. 42). Selluloosaa esteröimällä voidaan kuitenkin valmistaa selluloosapohjaisia biomuoveja. Selluloosapohjaisia biomuoveja ovat selluloosaesterit, kuten selluloosa-asetaatti (CA), selluloosa-asetatitbutyraatti (CAB) ja selluloosa-asetatitpropionaatti (CAP). (Meyer 2016) Selluloosaestereille tyypillistä on korkea jäykkyys ja matala muokautuvuus sekä taipumus absorboida vettä, minkä vuoksi ne ovat herkkiä kosteudelle (Niaounakis 2015a, s. 42).

Selluloosa-asettaatti, on selluloosan asetaattiesteri. CA:a voidaan valmistaa selluloosan ja etikkahapon reaktiotuotteena. CA:n hajoamislämpötilan ollessa sulamislämpötilaa alhaisempi se ei ole termoplastista. Lisäämällä CA:n joukkoon pehmittimiä siitä voidaan johtaa sulaprosessoitavaa. Selluloosa-asettaattibutyaattia voidaan valmistaa käsittelemällä kuituista selluloosaa voihapon, voihappoanhydridin, etikkahapon ja etikkahappoanhydridin kanssa, rikkihapon vaikutuksessa. Selluloosa-asettaattipropionaattia valmistetaan käsittelemällä kuituista selluloosaa propionihapon, etikkahapon ja anhydridien kanssa, rikkihapon vaikutuksessa. (Niaounakis 2015a, s. 42) Selluloosaestereistä CAP:ja käytetään esimerkiksi hammasharjoissa ja CAB:ja käytetään esimerkiksi ruuvi-meisselien kädensijoissa (Mohanty et al. 2002).

Selluloosaestereiden biohajoavuus vaihtelee substituutioasteen mukaan. Substituutioasteella tarkoitetaan käytettyjen lisäaineiden määrää anhydroglukoosiyksikköä (AGU) kohden. Maksimi lisäainepitoisuus on 3. Selluloosa tai sen johdannaiset ovat biohajoavia suhteellisen nopealla ajanjaksolla, jos lisäainepitoisuus on alhainen eli alle 1. Esimerkiksi, jos selluloosa-asettiin lisäainepitoisuus on noin 1,5, se on huomattavasti nopeammin biohajoavaa kuin selluloosa-asettaatti, jonka lisäainepitoisuus on 2,5. (Niaounakis 2015a, s. 42)

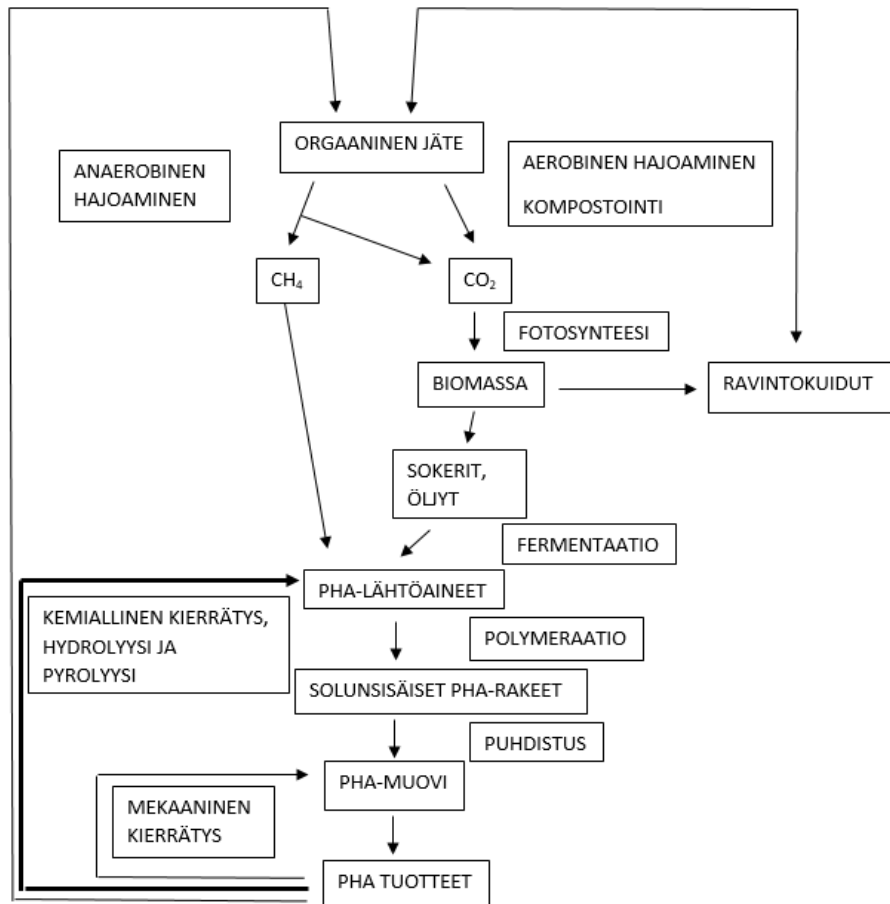
Selluloosakuidut ovat hyvin hydrofiilisiä, mikä johtuu polysakkaridimolekyyleissä olevista hydroksiryhmistä. Kun kuituja sekoitetaan polymeerin kanssa, jolla on hydrofobinen matriisi, johtaa hydrofiilisuus erkaantumiseen ja rajapinnan ongelmiin. Erkaantuminen ja rajapinnan ongelmat johtavat usein huonoihin mekaanisiin ominaisuuksiin. Selluloosakuituja käytettäessä ongelmana ovat usein myös rajattu alle 200 asteen prosessointilämpötila, suuri taipumus kosteuden absorbointiin ja turpoamiseen sekä epäyhtenäiset dimensiot ja ominaisuudet. Oikeanlaisella kuitujen käsittelyllä tai komposiitin prosessoinnilla voidaan kuitenkin vähentää tai kokonaan poistaa selluloosakuitujen käyttöön kohdistuvia ongelmia. (Ebnesajjad 2013, s. 112)

3. MUOVIEEN KIERRÄTYSMENETELMÄT

Biopolymeerejä pidetään uusiutuvuutensa vuoksi kestäväenä vaihtoehtona öljypohjaisille synteettisille polymeereille. Biohajoavien biopolymeerien biohajoavuudesta riippuen olisi niiden kierrätys tärkeää biopolymeerien tuotannollisten vaatimusten kasvaessa, uusiutuvien varojen kulutuksen alentamisen, biopolymeerien valmistuksessa ja prosessoinnissa käytettävän suuren energiamäärän sekä raaka-aineiden uudelleen hyödyntämisen vuoksi. (Botta et al. 2018) Kierrätystä tulisi suosia myös, koska kaikki kaupallisesti valmistettavat biopolymeerit eivät hajoa tavanomaisissa olosuhteissa mikrobien avulla, jolloin kierrätyksen merkitys kasvaa entisestään (Niaounakis 2013, s. 151).

Kierrätyksellä tarkoitetaan jätteiden uudelleenkäsittelyä tuotantoprosessissa, jossa raaka-aineet voidaan palauttaa alkuperäiseen tehtävänsä tai muuhun tarkoitukseen. Kierrätykseen kuuluu myös muovijätteen orgaaninen kierrätys, joka voidaan toteuttaa biologisesti hajoaavalle muovijätteelle, joko aerobisella tai anaerobisella hajottamisella mikro-organismien avulla valvotuissa olosuhteissa siten, että hajoamistuotteena saadaan stabiloituja orgaanisia maanparannusaineita tai metaania. Aerobisella hajottamisella viitataan kompostointiin ja anaerobisella hajottamisella viitataan metaaniksi käyttämiseen. (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 94/62/EY(31994L0062); EYVL L 365, 31.12.1994, 269)

Biohajoavien polymeerien vähentäessä ympäristövaikutuksia on niiden kierrätysmahdollisuuksia tutkittu. Biopohjaisten materiaalin kierrätyksessä voidaan hyödyntää biologista jätteiden käsittelyä, kuten kompostointia, mikä mahdollisesti auttaa vähentämään kaatopaikoille vietävän muovijätteen määrää. Kompostointia ajatellaan kuitenkin huomiotava biopohjaisen jätteen suuri määrä, joka voi olla rajoittava tekijä ajatellen kompostointilaitosten kapasiteettiä. Tämän vuoksi biomuoveja tulisi kierrättää hyödyntäen muita menetelmiä, kuten mekaanista kierrätystä. Kierrätysmenetelmillä voidaan myös pidentää materiaalien käyttöaikaa ja saada lisäarvoa materiaalin arvoa ennen niiden lopullista hävittämistä. (Badia & Ribes-Greus 2016) Kuvassa 7 on annettu esimerkkinä polyhydroksialkanoaatin mahdolliset kierrätysreitit.

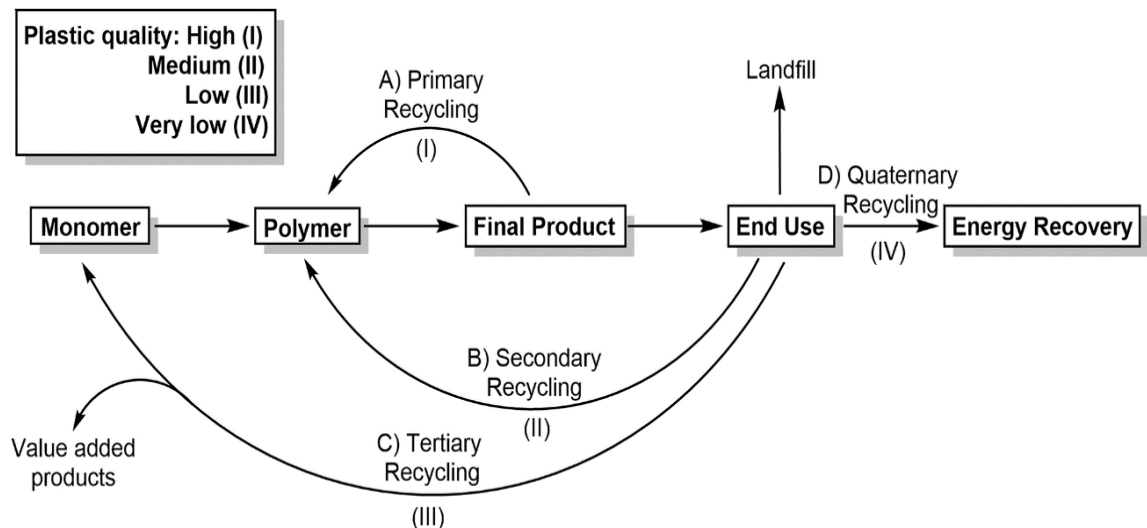


Kuva 7. Polyhydroksialkanoaattien kierrätysreitit. Suomennettu ja muokattu Myung et al. (2014) kuvasta.

Jätelain (2011/646 § 8) mukaan, on kaikessa toiminnassa mahdollisuuksien mukaan noudatettava etusijajärjestystä. Ensisijaisesti tulee vähentää syntyvän jätteen määrää ja haitallisuutta. Jätteen syntyessä, on jätteen haltijan valmistettava se uudelleenkäyttöä varten tai toissijaisesti kierrätettävä jäte. Kierrätyksen ollessa mahdotonta tulee jäte hyödyntää muulla tavoin, kuten energiahyötykäyttönä. Jos hyödyntäminen ei ole mahdollista, jäte on loppukäsiteltävä, kuten vietävä kaatopaikalle. (Jätelaki 646/2011 § 8) Uudelleenkäytöllä tarkoitetaan toimia, joilla esimerkiksi muovipakkaus, joka on suunniteltu ja tehty kestämään elinkaarensa aikana tietty vähimmäismäärä käyttökertoja, täytetään uudelleen tai käytetään samanlaiseen tehtävään sen alkuperäisen tarkoituksen mukaan. Pakkauksesta tulee pakkausjäte, kun sitä ei hyödynnetä enää. (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 94/62/EY(31994L0062); EYVL L 365, 31.12.1994, 269)

Muovijätteen keräyksen, lajittelun ja puhdistamisen jälkeen, voidaan muovit kierrättää neljää eri kierrätysreittiä hyödyntäen. Mekaanisessa kierrätyksessä voidaan hyödyntää suljetun kierron menetelmää, jossa muovijätteestä valmistetaan tuotteita alkuperäisen rakenteen mukaan. Suljetun kierron menetelmää voidaan käyttää vain korkealaatuiselle

muovijätteelle, jonka käyttöhistoria tunnetaan. Mekaanisen kierrätyksen etuja verrattuna kemialliseen kierrättämiseen ovat, alemmat prosessointi kustannukset, mahdollisuus käyttää vähemmän uusiutumattomia energiaa ja alhaisempi ilmaston lämpenemispotentiaali. Kemiallisessa kierrätyksessä käytettävät kemialliset prosessit hajottavat muovijätettä monomeereiksi tai muuksi materiaaliksi. Kemiallisen kierrätyksen etuina verrattuna mekaaniseen kierrätykseen ovat arvoa lisäävien materiaalien tuottaminen ja potentiaali kiertotalouden mukaiseen polymeerien tuotantoon. (Lamberti et al. 2020) Muovien energiahyötykäyttöä sovelletaan muoveille, joita ei ole mahdollista kierrättää. Menetelmänä käytetään usein pyrolyysiä. (Schyns & Shaver 2021) Kuvassa 8 on esitelty muovien kierrätyksessä käytettävät kierrätysreitit. Kuvassa viitataan primäärisellä kierrätyksellä suljetun kierron mekaaniseen kierrätykseen. Sekundäärisellä kierrätyksellä viitataan mekaaniseen kierrätykseen ja tertiärisellä kierrätyksellä viitataan kemialliseen kierrätykseen. Kvartääri kierrätyksellä tarkoitetaan energiahyötykäyttöä.



Kuva 8. Muovien kierrätysreitit (Lamberti et al. 2020).

Kierrätettyjen polymeerien laatu voidaan määrittellä perustuen sekoitusasteeseen, hajoamisasteeseen ja alhaisen molekyylipainon omaaviin yhdisteisiin. Polymeerit altistuvat elinkaarensa aikana hajoamista edistävien tekijöiden vaikutukselle. Hajoamista edistävät tekijät, kuten happi, valo, mekaaniset voimat, lämpötila ja vesi vaikuttavat polymeeriin, aiheuttaen kemiallisia ja fysikaalisia muutoksia, joilla on vaikutus polymeerin stabiilisuusmekanismeihin ja pitempiaikaisiin ominaisuuksiin. Hajoaminen aiheuttaa heikentymistä polymeerin fysikaalisissa ominaisuuksissa ja toiminnallisuudessa, vaikuttaen näin kierrätetyn materiaalin ominaisuuksiin, kuten termiseen, viskoelastiseen ja mekaaniseen suorituskykyyn. (Badia & Ribes-Greus 2016)

Biopohjaisilla materiaaleilla on mahdollisuus hiilidioksidineutraaliuteen niiden ollessa biomassasta valmistettuja. Kuitenkaan suurin osa tällä hetkellä käytetyistä biopohjaisista muoveista eivät ole vielä hiilidioksidineutraaleja, niiden valmistuksessa käytettävän energian vuoksi. (Peelman et al. 2015)

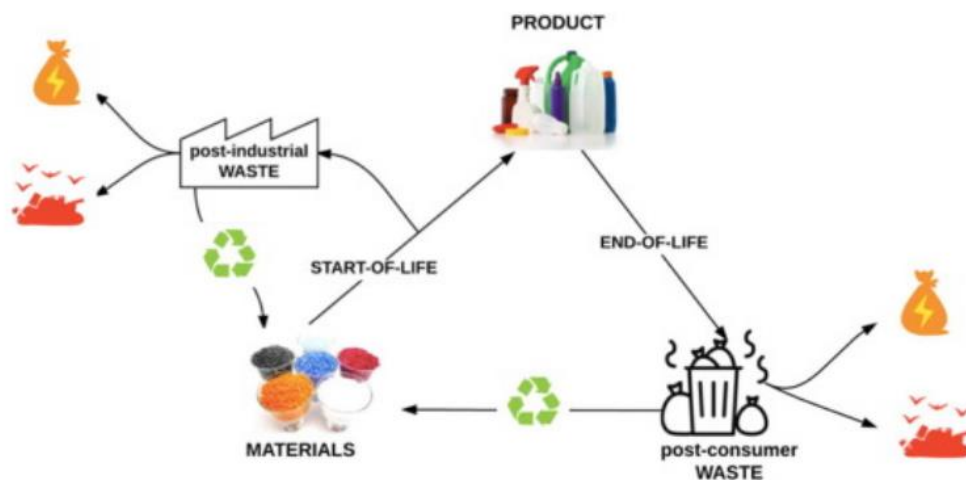
3.1 Mekaaninen kierrätys

Mekaaninen kierrätys on yksi käytetyimmistä biomuovien kierrätykseen hyödynnetyistä menetelmistä. Se on yksinkertainen prosessi, jonka käyttö ei vaadi korkeita investointikustannuksia. (Badia & Ribes-Greus 2016) Mekaaninen kierrätysprosessi koostuu muovijätteen keräyksestä, lajittelusta, puhdistuksesta sekä hienontamisesta. Riippuen muovijätteen alkuperästä ja koostumuksesta kierrätysprosessin vaiheet voivat esiintyä vaihtelevin järjestyksin useampaankin kertaan. (Ragaert et al. 2017) Muovijätettä kerätään keräyspisteille tuotavana muovijätteenä, sekä asukkaiden pihapiirissä olevilta jätteiden kierrätyspisteiltä.

Kerätyn muovijätteen lajittelu tapahtuu muodon, pitoisuuden, koon, värin tai kemiallisen koostumuksen perusteella. Puhdistamisen avulla muovijätteestä saadaan poistettua siihen kuulumaton orgaaninen aines. Hienontamisvaiheessa muovijäte mekaanisesti silputaan muovilastuiksi, jonka jälkeen muovilastut voidaan vaihtoehtoisesti uudelleen prosessoida muoviteollisuuden raaka-aineiksi. (Ragaert et al. 2017) Mekaanisessa kierrätyksessä muovi siis jauhetaan, jonka jälkeen siitä voidaan uudelleenkäsittelyn avulla valmistaa uusia tuotteita. Valmistetulla tuotteella voi olla eri käyttökohde kuin alkuperäisellä tuotteella. (Goodship 2007, s. 8)

Mekaanisessa kierrätyksessä käytetään ekstruusiota. Ekstruusion avulla voidaan muovijätteestä valmistaa uudelleen pelletöityä materiaalia uusien tuotteiden valmistamiseksi. Ekstruusiossa materiaali pehmenetään lämmön ja ekstruuderin pyörievien ruuvien avulla. Materiaalin pehmentämisen jälkeen se syötetään ekstruuderin suuttimen läpi ekstrudaatin muodostamiseksi. Menetelmä heikentää polymeerin mekaanisia ominaisuuksia sekä prosessoitavuutta. Ekstruusion vaikutukset riippuvat kuitenkin polymeerin kemiallisista ominaisuuksista sekä valituista ekstruusio-olosuhteista. Ekstruusiossa käytetyllä lämpötilalla voidaan säädellä hieman polymeerien hajoamista. Ruuvien pyörimisnopeudella voidaan vaikuttaa prosessin stabiilisuuteen sekä tuotteen laatuun. (Schyns & Shaver 2021)

Mekaaninen kierrätys voidaan jaotella jälkiteolliseen ja käytönjälkeiseen kierrätykseen. Jälkiteollista kierrätystä esiintyy, kun muovituotteiden valmistuksessa syntynyt ylijäämämuovi lisätään takaisin tuotteiden valmistuksessa käytettävän neitseellisen muovin joukkoon. (Greene 2014, s. 130) Ylijäämämuovia voi syntyä esimerkiksi valmistettavien tuotteiden vaihdon yhteydessä, tuotteita viimeisteltäessä ja vikaantuneiden tuotteiden vuoksi. Jälkiteollisen muovijätteen etuina on usein puhtaus ja tieto sen koostumuksesta. (Ragaert et al. 2017) Käytönjälkeistä kierrätystä esiintyy, kun muovista on valmistettu tuotteita kuluttajien tarpeisiin, jotka käytön jälkeen kerätään jäteasemilta prosessoiden ne pelleteiksi ja myyden eteenpäin muovinvalmistajille. Esimerkkinä kierrätettyjen muovipullojen prosessointi muoviteollisuuden raaka-aineiksi ja niiden hyödyntäminen uusien muovituotteiden valmistuksessa. (Greene 2014, s. 130) Kuvassa 9 on esitelty polymeerimateriaalien elinkaari riippuen valitusta kierrätysreitistä. Tuotteet voidaan kierrättää jälkiteollisesti uusien tuotteiden materiaaleiksi tai ne voidaan hyödyntää energiahyötykäyttöön tai lähettää kaatopaikalle. Tuotteet voidaan myös kierrättää käytön jälkeen materiaaleiksi uusien tuotteiden valmistukseen tai käyttää energiahyötykäyttönä tai lähettää kaatopaikalle. Mekaanisen kierrätyksen tapauksessa ei kierrätysreitillä käytetä energiahyötykäyttöä tai kaatopaikkaa.



Kuva 9. Muovituotteiden jälkiteolliset ja käytönjälkeiset kierrätysreitit (Ragaert et al. 2017).

Schynsin & Shaverin (2021) mukaan mekaaninen kierrätys pysyy tehokkaampana muovien kierrätysmenetelmänä kemialliseen kierrätykseen verrattuna. Kierrätysmenetelmän etuina muovien kierrätyksessä ovat kustannukset, hiilijalanjälki ja ympäristövaikutukset sekä prosessiin kuluva aika (Schyns & Shaver 2021). Mekaaninen kierrätys mahdollistaa biopolymeereille tuotteen elinkaarien määrän lisääntymisen, joka mahdollistaa neitseellisen materiaalin käytön vähentämisen ja näin materiaalien säästöä (Botta et al. 2018, s. 1).

3.2 Kemiallinen kierrätys

Kemiallisella kierrätyksellä tarkoitetaan muovijätteen pilkkomista lähtöaineiksi, kuten monomeereiksi ja oligomeereiksi. Tavoitteena on säilyttää materiaalien raaka-ainelähteet ja lähtöaineiden uudelleenkäyttö tai uusien polymeerien tuottaminen. Pääasiallisia kemiallisen kierrätyksen menetelmiä ovat hydrolyysi, alkoholyysi sekä termolytyttiset menetelmät kuten pyrolyysi. (Niaounakis 2019) Kemialliset kierrätysmenetelmät mahdollistavat siis muovijätteen hyödyntämisen lisäarvoa tuottavien tuotteiden valmistamiseksi teollisiin ja kaupallisiin sovelluksiin tukien näin kestävän kehityksen periaatteita. Kemiallisesti kierrätettävät polymeerit ovat kuitenkin kalliimpia verrattuna neitseelliseen ainekseen esimerkiksi raaka-ainekustannuksien ja pääomainvestointien vuoksi. (Ragaert et al. 2017)

Alkoholyysi on kemiallisessa kierrätyksessä hyödynnettävä menetelmä, joka perustuu muovijätteen lämmittämiseen, joko paineen alla tai ilman (Niaounakis 2013, s. 175), alempiarvoisen alkyylialkoholien tai glykolin vaikutuksessa. Alkoholyysiä käytetään alifaattisten polymeerien, kuten PLA:n hajottamiseksi. Prosessi tapahtuu usein katalyytin vaikutuksessa hydroksihappojen ja esterien pilkkomiseksi. PLA:n alkoholyysille on kaksi vuonna 1993 patentoitua menetelmää. (Niaounakis 2019) Toinen patentoiduista menetelmistä hyödyntää muovijätteen lämmittämistä paineenalaisuudessa. Menetelmässä voidaan käyttää alemman alkyylialkoholien lisäksi vettä lisäämään polymeerin liukenemistä, lämmön vaikuttaessa merkittävästi hajoamiseen. Lämmityksen jälkeen seos jäähdytetään ja polymeeri palautetaan. Toinen PLA:n alkoholyysimenetelmä liuottaa polymeerin alemman alkyylialkoholien vaikutuksessa. Liukenematon materiaali voidaan poistaa suodattamalla. Lisäksi prosessiin lisätään happoa katalyytiksi alkyyliestereiden muodostamiseksi. Prosessointilämpötila on molemmilla menetelmillä tyypillisesti 100–200 astetta ja prosessointi kestää 15 minuutista 16 tuntiin. Alkoholyysissä käytetty alkoholi on usein n-butanolia. (Niaounakis 2013, s. 175–176)

Pyrolyysi on kemiallisessa kierrätyksessä hyödynnettävä menetelmä, jossa polymeeriä lämmitetään inerteissa olosuhteissa, joko katalyytin avulla tai ilman. Prosessissa muovijäte muutetaan lämpöhajoamisen avulla orgaanisiksi höyryiksi, hiileksi ja kaasuiksi. Pyrolyysissä muodostuva orgaaninen höyry kondensoidaan lopuksi öljyksi. (Lamberti et al. 2020) Prosessiin kohdistuvana ongelmana esiintyy reaktioiden monimutkaisuus, joka korostuu prosessoitaessa useasta muovilaadusta koostuvia jätevirtoja. Lisäksi muovijätteen epäpuhtaudet hankaloittavat pyrolyysiprosessia. (Ragaert et al. 2017)

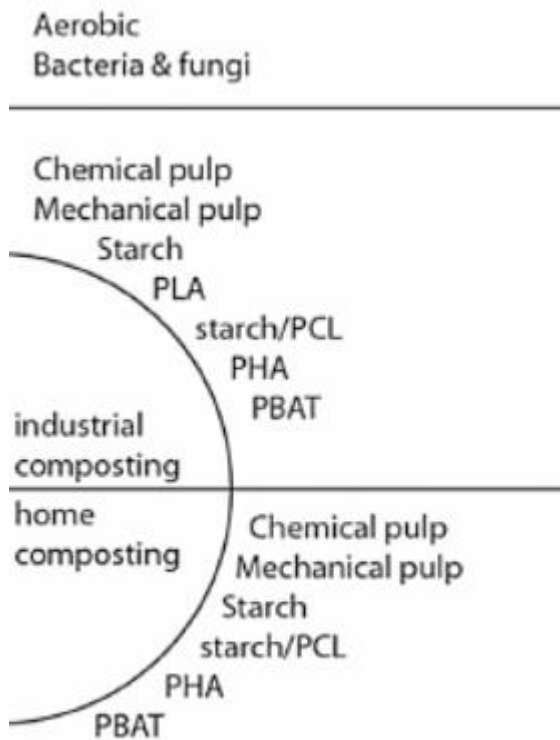
Biohajoavien biopolymeerien hajoamisen vallitsevin tapa on esterisidosten, muiden la-
biilien sidosten tai hydrolyyttisesti epävakaiden pääketjujen hydrolyysi. Hydrolyysistä
johtuvaa hajoamista esiintyy hieman päällekkäisistä vaiheista johtuen. Hydrolyysin var-
hainen vaihe aiheuttaa polymeerien molekyyllipainon alentumista eli muuttaa polymeerit
oligomeereiksi. Siitä seuraa molekyyllipainon jatkuvaa alentumista ja vähittäistä materi-
aaliin sekoittuneiden pehmittimien vähenemistä. Myös fysikaaliset ominaisuudet heiken-
tyvät aluksi vähitellen, joka johtaa huomattavaan fysikaalisten ominaisuuksien, kuten ve-
tolujuuden ja muodonvakauden heikentymiseen, joka korreloi polymeerin molekyyllipai-
non vähenemiseen. Paino ja tilavuus laskevat, kunnes materiaali on pääasiallisesti ha-
jonnut monomeereiksi ja oligomeereiksi. (Niaounakis 2013, s. 87) Hydrolyysin aiheuttaa
veden diffuusio polymeerin massaan ja siitä seuraava hydrolyyttinen reaktio. Veden dif-
fuusion ollessa hitaampaa verrattuna hydrolyysiasteeseen, polymeerin hajoamista ilme-
nee pääsääntöisesti vain pinnalla. Tätä kutsutaan heterogeeniseksi eroosioksi. Ho-
mogeeninen eroosio on päinvastainen tapahtuma, jossa veden diffuusio on nopeampaa
verrattuna hydrolyysiasteeseen. Tällöin hajoamista ilmenee koko polymeerin tilavuu-
dessa. (Lamberti et al. 2020)

3.3 Kompostointi

Standardin (SFS-EN 13432:2000) mukaan biohajoavat pakkaukset voidaan kompos-
toida, jos pakkauksessa käytetyt materiaalit ovat biohajoavia. Pakkauksen tai pakkauk-
sen osien lopullisessa muodossa tulisi olla kompostoituvia standardissa määritellyin eh-
doin. Biohajoavuuden määrittämiseksi hyödynnetään laboratoriossa tehtäviä bioha-
joavuustestejä, jotka tuottavat yksiselitteistä tietoa pakkausmateriaalin tai sen merkittä-
vien orgaanisten ainesosien luontaisesta ja lopullisesta biohajoavuudesta. Lisäksi mää-
rityksessä hyödynnetään standardissa annettuja kriteerejä ja raja-arvoja. Kompostointi-
prosessi saa kestää korkeintaan 12 viikkoa. (SFS-EN 13432:2000)

Suoraketjuisten biopolymeerien hajoaminen kompostissa tapahtuu kahdessa vaiheessa.
Ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu solunulkoisten hydrolyyttisten entsyymien aiheutta-
maa esterisidoksien hydrolyysiä. Esterisidoksien hydrolyysistä aiheutuu polyestereiden
pääketjun hajoamista pieniin osiin ja/tai monomeereihin. Toisessa vaiheessa mikrobit
ottavat pienet osat ja/tai monomeerit ja metaboloivat ne biomassaksi, biokaasuksi, joka
sisältää hiilidioksidia sekä suotovedeksi. (Niaounakis 2013, s. 111)

Teollinen kompostointi on termofiilinen prosessi, jossa hiiliyhdisteitä sisältävät materiaalit muutetaan hiilidioksidiksi, vedeksi ja biomassaksi. Koska teollinen kompostointi on termofiilinen prosessi käytetään siinä termofiilistä lämpötilaa eli 50–60 asteen lämpötilaa. Kompostointiolosuhteet ovat myös kosteat, kosteuspitoisuuden ollessa 45 %:n ja 55 %:n välillä. Teollista kompostointia voidaan soveltaa kompostoitaville muoveille, mutta ei perinteisille uusiutumattomille muovilaaduille. (Greene 2014, s. 132) Teollinen kompostointi kestää muutamasta viikosta muutamaa kuukauteen. Teollisen kompostoinnin lisäksi voidaan joillekin muovimateriaaleille hyödyntää myös kotikompostointia. Kotikompostointia esiintyy aerobisissa olosuhteissa, kun bakteerit ja sienet hajottavat biopolymeerejä lämpötilassa, joka on noin 35 astetta. (Niaounakis 2013, s. 111) Kuvassa 10 esitellään aerobisen hajottamisen eli kompostoinnin soveltuminen eri muovilaaduille, jaoteltuna kompostointi teolliseen kompostointiin ja kotikompostointiin.



Kuva 10. Teollinen kompostointi ja kotikompostointi eri muovilaaduille (Niaounakis 2013, s. 110).

4. BIPOHJAISTEN BIOHAJOAVIEN MUOVIENTEN KIERRÄTYS

Muovien kierrätyksestä puhuttaessa viitataan usein muovien kierrättämiseen mekaanisesti. Kuten alaluvussa 3.1 todettiin, mekaaninen kierrätys on yksi yleisimmistä käytetyistä biomuovien kierrätysmenetelmistä. Biopolymeerien määrä on vasta lisääntymässä muovijätteen seassa, mutta rajallisissa määrin saatavilla olevasta aineistosta on havaittavissa biopolymeerien mekaanisen sekä kemiallisen kierrättämisen mahdollisuuksien tuomat hyödyt ympäristön kannalta (Lopez et al. 2012).

Biomuovien mekaanisen kierrätyksen kannattavuudelle on joitain edellytyksiä, kuten biomuovien määrä kierrätysvirrassa kasvaa tasolle, jolloin kierrätykseen voidaan tehdä lisäinvestointeja tai tietyn kierrätettävän polymeerin markkinakysyntä kasvaa. Biopolymeereistä PLA:n mekaanisen kierrätyksen mahdollisuudet ovat nostaneet kiinnostusta. (Botta et al. 2018, s. 1)

Kuten luvussa 3 todettiin, muovijätteen kierrätyksellä saadaan talteen raaka-aineita, joita voidaan käyttää uudelleen muovituotteita valmistettaessa. Raaka-aineiden uudelleenkäytöllä saadaan vähennettyä energian kulutusta verrattuna neitseellisten raaka-aineiden käyttöön. Energian kulutuksen vähentäminen taas vaikuttaa kustannuksiin ja kasvihuonepäästöjen alenemiseen.

4.1 PLA:n kierrätys

Teollisessa kompostoinnissa polylaktidin hajoaminen tapahtuu korkean lämpötilan ja kosteuspitoisuuden vaikutuksesta, mikrobien avulla (Lamberti et al. 2020). PLA hajoaa teollisessa kompostissa hydrolyysin avulla kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa PLA:n esterisidoksien satunnainen katkeaminen vähentää PLA:n molekyylipainoa, joka haurastuttaa polymeeriä. Sidoksien katkeaminen riippuu pH arvosta, lämpötilasta sekä ympäristön kosteudesta. Toisessa vaiheessa pieni molekyylipainoinen PLA metaboloituu mikro-organismien avulla, tuottaen hiilidioksidia, vettä ja humusta. (Ebnesajjad 2013, s. 116)

Maahan heitetty PLA-jäte hajoaa huomattavasti huonommin, hajottavien mikro-organismien esiintyessä huomattavasti vähemmän ympäristössä, verrattuna muuta polyestereitä hajottaviin tekijöihin. PLA:ia hajottavien mikrobien määrä maaperässä on 0–0,04 %, kun

taas polyhydroksialkanoaatin johdannaista P3HB:ia hajottavia mikrobeja esiintyy maaperässä 0,2–11,4 %. PLA:a hajottavien mikrobien pieni määrä ja hidas hajoaminen korostavat PLA-jätteen kierrätyksen tärkeyttä. Biohajoavuuden hyödyntäminen on polylaktidin kannalta kuitenkin kiertotalouden mukaista, sillä kasvien yhteytystuotteena muodostunut hiilidioksidi on myöhemmin muutettu glukoosiksi. Glukoosia voidaan edelleen hyödyntää maitohapon valmistuksessa, jonka jälkeen maitohappo voidaan dimeroida laktidiksi ja myöhemmin uudelleen polymeroida PLA:ksi. (Lamberti et al. 2020)

Stereokemia, kiteisyys ja molekyylipaino ovat tekijöitä, jotka vaikuttavat pääsääntöisesti PLA:n biohajoavuuteen. PLA:n kiteisten osien on havaittu oleva vastustuskykyisempiä hajoamiselle verrattuna amorfisiin osiin. Myös PLA:n amorfisella osuudella, joka on kiteisten osien välillä, on parempi vastustuskyky hydrolyysiä vastaan, kuin PLA:n kokonaan amorfisilla osilla. PLA:n korkea molekyyliainemäärä hidastaa myös hajoamisprosessia. Korkean molekyyliainemäärän hidastava vaikutus johtuu suurimolekyyliainemääräisten molekyylien paremmasta kietoutumisesta, joka vaikuttaa niiden kykyyn vastustaa hydrolyysiä ketjujen katkeamiseen asti. (Sin et al. 2012, s. 249–256)

Mahdollisuudet polylaktidin mekaaniseen kierrätykseen ovat lisääntyneet PLA:n käytön kasvaessa. Kierrätetyillä polylaktideilla ilmenee kuitenkin heikommat ominaisuudet, verrattuna neitseelliseen materiaaliin. Heikommat ominaisuudet johtuvat PLA:ien esteriryhmien vaikuttaessa PLA:ien hydrolyysi herkkyyteen prosessointiolosuhteissa. Hydrolyysi vaikuttaa polymeeriketjun lyhentymiseen, kiteisyyden lisääntymiseen sekä biohajoavuuden nopeutumiseen. Ominaisuuksien heikkenemistä voidaan kuitenkin parantaa lisäaineilla, jotka ehkäisevät PLA:n polymeeriketjujen hydrolyysia. Toinen tapa on lisätä polymeeriketjujen pituutta erilaisten ketjunjatkajien avulla. (Agüero et al. 2019) Ketjunjatkajat ovat sulaprosessoinnin aikana lisättäviä reaktiivisia lisäaineita, jotka parantavat polymeerin mekaanisia ominaisuuksia (Niaounakis 2015b, s. 486).

Agüeron et al. (2019) tekemässä tutkimuksessa selvitettiin PLA:n uudelleenprosessointisyklien vaikutusta sen ominaisuuksiin. Tutkimuksessa käytettiin ruokien pakkausmateriaalinakin käytettyä läpinäkyvää PLA:a. Ennen prosessointeja PLA kuivattiin 60 asteessa 4 tuntia jäännöskosteuden poistamiseksi, jotta se ei vaikuttanut prosessointiin haitallisesti. Prosessointi ja siitä seuraavat uudelleenprosessointisyklit toteutettiin kaksoisruuviekstruuderin avulla. Ekstruusiolla muodostetut polymeerinauhut kuivattiin ja pelletöitiin jatkokäsittelyä varten. Osa pelleteistä muotoiltiin ruiskuvalukoneen avulla, jotta voitiin muodostaa standardimittaisia näytteitä. Lopulle materiaalille toteutettiin toinen prosessointisykli samoissa olosuhteissa. Materiaalia uudelleenprosessointiin kuusi

kertaa. PLA:n ollessa herkkä prosessoinnille voi materiaalin heikentymistä ilmetä jo yhden prosessointisyklin jälkeen. Materiaalin heikentymiseen vaikuttaa molekyylipainon alentumisen aiheuttamat polymeerirakenteen muutokset, kuten mekaanisten ominaisuuksien muutokset. Yhden prosessointisyklin vaikuttaessa PLA:iin on monella prosessointisyklillä tällöin suurempi vaikutus PLA:n ominaisuuksiin. (Agüero et al. 2019)

Tutkimuksen tuloksena havaittiin mekaanisten ominaisuuksien pysyneen suhteellisen samanlaisina ensimmäisen kolmen uudelleenprosessointisyklin aikana. Neljännen uudelleenprosessointisyklin kohdalla murtovenymän arvo osoitti materiaalin heikkenevistä. Tuloksista huomattiin myös kuinka ensimmäinen ekstruusiosykli ei aiheuttanut merkittäviä muutoksia materiaaliin. Tutkimuksen mukaan PLA:n mekaaninen kierrätys neljä kertaa on teknisesti mahdollista. (Agüero et al. 2019)

PLA tulisi kierrättää ensisijaisesti mekaanisella kierrätyksellä. Materiaalia voidaan kierrättää mekaanisesti, kunnes sen ominaisuudet heikkenevät niin, että materiaali voidaan luokitella huonolaatuiseksi. Kun materiaali on huonolaatuista, voidaan se kierrättää kemiallisella kierrätyksellä. Kemiallisesta kierrätyksestä saatuja tuotteita voidaan hyödyntää myöhemmin uudelleen. (Lamberti et al. 2020)

PLA:ia voidaan kierrättää kemiallisesti hydrolyysin ja alkoholyysin avulla. PLA hajoaa hydrolyysin avulla ilman katalyyttiä, mutta alkoholyysissä hajoaminen tapahtuu vielä alemmalla aktivaatioenergialla. PLA:in hydrolyysistä ja alkoholyysistä saatuja reaktiotuotteita voidaan valmistaa laktidiksi, josta voidaan polymeroida PLA:a. (Lamberti et al. 2020) Hydrolyysin avulla polylaktidi hajotetaan maitohapoksi korkeassa lämpötilassa. Hydrolyysissä syntyvä maitohappo on hyvin puhdasta. (Soroudi & Jakubowicz 2013)

4.2 PHA:n kierrätys

Polyhydroksialkanoaattien biohajoavuus perustuu luonnossa oleviin mikro-organismeihin, jotka voivat hajottaa polyhydroksialkanoaatteja hyödyntäen depolymerointia. Hajoamista aiheuttavien mikro-organismien toiminta kuitenkin riippuu polyhydroksialkanoaattien koostumuksesta, kiteisyydestä, lisäaineista ja polymeerin koosta. Myös ympäristön ominaisuudet, kuten pH, lämpötila ja kosteusaste vaikuttavat polyhydroksialkanoaattien hajoamisasteeseen. Hajoamisasteeseen voidaan vaikuttaa polymeerin bakteerilähdettä ja fermentaatio-olosuhteita vaihtelemalla. (Akaraonye et al. 2010) Polyhydroksialkanoaattit hajoavat niiden valmistuksessa käytettävien bakteerien vaikutuksesta maaperässä, kompostissa ja merien sedimentissä. Biohajoaminen tapahtuu mikro-organismien

kasvaessa polyhydroksialkanoaattien pinnalla ja niiden erittäessä entsyymejä, jotka rikovat biopolymeerin hydroksihappo monomeeriyksiköiksi. Mikro-organismit hyödyntävät muodostuneita hydroksihappoja kasvaessaan. (Niaounakis 2013, s. 13)

Polyhydroksialkanoaatit ovat uusiutuvia niin aerobisissa, kuin anaerobisissakin olosuhteissa. Aerobisissa olosuhteissa hajoamistuotteena saadaan hiilidioksidioksidia, joka voidaan myöhemmin kierrättää fotosynteesin kautta takaisin polyhydroksialkanoaateiksi. Anaerobisissa olosuhteissa polyhydroksialkanoaatit hajoavat metaanirikkaaksi biokaasuksi, joka voidaan hyödyntää myöhemmin P3HB:n valmistusprosessissa bakteerien avulla. Pitkä ekologinen kierrätyspolku aiheuttaa kuitenkin pidempikestoisen kierrätyksen ja energiankäytön tehottomuutta. Polyhydroksialkanoaatteja voidaan myös kierrättää lyhyemmin mekaanisella kierrätyksellä. Mekaaninen kierrätys kuitenkin aiheuttaa materiaaliominaisuuksiin heikkouksia. (Myung et al. 2014)

Polyhydroksialkanoaattien mekaanisen kierrätyksen suurten tuotantokustannuksien ja materiaalikierrrossa olevan alhaisen polyhydroksialkanoaattien määrän vuoksi, ei polyhydroksialkanoaattien mekaanista kierrätystä ole tutkittu paljon. P3HB:a voidaan mekaanisesti uudelleen prosessoida kolme kertaa, jonka jälkeen vetolujuus laskee 50 % alkuperäiseen vetolujuuden arvoon verrattuna. Polyhydroksialkanoaattien kopolymeereillä on havaittu olevan paremmat mahdollisuudet mekaanisen kierrätyksen suhteen. (Lamberti et al. 2020)

Ensisijaisena kierrätysmenetelmänä tulisi soveltaa mekaanista kierrätystä, kunnes materiaaliominaisuudet heikkenevät. Heikkolaatuiselle polyhydroksialkanoaatille on kaksi mahdollista kierrätystapaa, jotka ovat kemiallinen kierrätys, jossa hyödynnetään pyrolyysiä tai kompostointi. Polyhydroksialkanoaattien pyrolyysi voidaan suorittaa suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa ja alhaisella aktivaatioenergialla. Elinkaarensa lopussa oleva PHA tulisi pyrolyysin sijasta kompostoida sen mahdollistaessa kiertotalouden säilymisen polyhydroksialkanoaattien tuotannossa. Kasveja, jotka hyödyntävät hajoamistuotteena saatavaa vettä ja hiilidioksidiä, voidaan käyttää fermentaatioissa polyhydroksialkanoaattien tuotannossa. (Lamberti et al. 2020)

4.3 Tärkkelyspohjaisten muovien kierrätys

Tärkkelyspohjaisten muovien kannalta on tärkeää huomioida materiaalin biohajoavuuden riippuvan materiaalissa käytetyistä lisäaineista (Greene 2014). Piemonten (2011)

esittelemässä PLA:lle ja tärkkelyspohjaiselle Mater-Bi:lle tehdyssä tutkimuksessa, selvitettiin kyseisille muoveille parhain loppukäsittelymenetelmä. Tutkimuksessa vertailtiin mekaanista kierrätystä, kompostointia, jätteenpolttua sekä anaerobista mädätystä. Tutkimuksen tuloksena havaittiin energiansäästön kannalta kierrätyksen olevan kannattavin vaihtoehto tärkkelyspohjaiselle Mater-Bi:lle. Mekaanisessa kierrätyksessä suljetun kierron kierrätysmenetelmä havaittiin parempana vaihtoehtona avoimen kierron menetelmälle, suljetun kierron menetelmän tarjotessa paremman ympäristöllisen hyödyn. (Piemonte 2011)

Toisessa kokeessa käytettiin materiaalina tärkkelyspohjaista biohajoavaa polymeeriä, joka koostui noin 50 prosenttisesti maissitärkkelyksestä ja muutoin polykaprolaktonista (PCL). PCL on synteettinen biohajoava alifaattinen polymeeri, minkä vuoksi kokeessa käytetty materiaali oli biohajoava. Tehdyssä kokeessa selvitettiin yhdisteen ominaisuuksia useiden prosessointivaiheiden jälkeen. Prosessointi toteutettiin ekstruusiolla, jolla simuloitiin kierrätystä ja prosessointia. Ekstruusiota ennen materiaali kuivattiin, jotta hydrolyyttiseltä lohkeamiselta vältyttiin. Prosessointilaitteistona käytettiin ruuviekstruderia, pyörimisnopeudella 100 rpm ja termisellä profiililla 100–130–170–170 astetta. Näissä olosuhteissa käsittelyaika oli noin 90 sekuntia. Hajoamistestit suoritettiin eräsekoittimessa hyödyntäen eri prosessointiolosuhteita. Lämpötilana käytettiin hieman tyypillistä 130–150 asteen prosessointilämpötilaa korkeampaa lämpötilaa. Materiaalille tehtyjen testien avulla tehtiin päätelmä tärkkelyspohjaisen biohajoavan polymeerin olevan suhteellisen stabiili termiselle hajoamiselle sekä käytetylle mekaaniselle rasitukselle. Hajoamista tapahtui enimmäkseen synteettisen osan molekyyliketjujen katketessa, sekä tärkkelys osan vallitsevassa silloittumisessa. Johtopäätöksenä ilmeni, että tyypilliset uudelleenprosessointiolosuhteet eivät vaikuta olennaisesti materiaalin reologisiin ja mekaanisiin ominaisuuksiin. Materiaalia voidaan siis uudelleenprosessoida neitseellisille polymeereille ja samoille sovelluksille käytetyillä mekanismeilla. (La Mantia et al. 2002)

Lopezin et al. (2012), tekemässä tutkimuksessa uudelleenprosessointiin ruiskuvalulla tärkkelyspohjaista termoplastista materiaalia. Tuloksista havaittiin tärkkelyspohjaisen termoplastisen materiaalin kestäneen mekaanista kierrätystä vain kahdesti, jonka jälkeen materiaalin muokkautuvuus heikentyi huomattavasti. Materiaali ei ollut enää plastista toisen ruiskuvalun jälkeen. Tulosten perusteella kyseistä biomuovia ei voida kierrättää, ilman että uutta polymeeriä lisätään uudelleenprosessoinnin yhteydessä suuri määrä. Kokeessa käytetty materiaali oli Mater-Bi Y1014U/C, joka on tärkkelyspohjainen termoplastinen valmiste. Materiaalia prosessoitiin ruiskuvalulla pelletteinä. Kokeessa biopohjainen polymeerimatriisi valjastettiin 30 massaprosenttisesti selluloosakuiduilla.

Kokeessa käytetylle materiaalille tulisi hyödyntää kompostointia, sen kierrätettävyyden ollessa huono. (Lopez et al. 2012)

4.4 Selluloosapohjaisten muovien kierrätys

Selluloosa voidaan hajottaa hydrolyysin avulla glukoosiksi (Rose & Palkovits 2011). Hydrolyysi on pääasiainen menetelmä, joka aiheuttaa selluloosapohjaisten polymeerien hajoamisen entsyymien avulla. Hajoamisen ensimmäinen vaihe esiintyy mikrobisolujen ulkopuolella, satunnaisten entsyymien toimesta. Solunjakautumisen jälkeen oligomeerit voidaan siirtää soluihin, jotta loput oligomeereistä mineralisoituvat. (Niaounakis 2013, s. 89)

Suurin osa selluloosa-asettaattijätteestä, niin käytönjälkeinen kuin myös tuotannosta aiheutuva jäte lähetetään kaatopaikoille. Vaikka suurin osa selluloosa-asettaattijätteestä kuljetetaan kaatopaikoille, on tuotannosta syntyvälle CA-jätteen kierrätykselle kysyntää. Vuonna 2010 julkaistiin patentti selluloosa-asettaatin kemialliseen kierrätykseen liittyen. Patentoidussa kierrätysmenetelmässä selluloosa-asettaattijäte ja hydrolysointiaine lisätään reaktoriin, jossa selluloosa-asettaatti pohjainen jäte hydrolysoidaan lämmittämällä ja sekoittamalla hydrolysointiaineen ja jätteen sekoitusta. Hydrolysointiaine tislataan, jonka jälkeen kiinteä aines saadaan erotettua. Kiinteän aineksen erottelun jälkeen muodostetaan monosakkarideista, polysakkarideista, osittain hydrolysoituneesta selluloosasta, etikkahaposta tai niiden sekoituksesta koostuva vesiliukoinen tuotevirta. Lopuksi vesiliukoinen tuotevirta kerätään. Kompostointia pidetään selluloosa-asetteille toisena mahdollisena kierrätysvaihtoehtona. (Soroudi & Jakubowicz 2013) Kuten alaluvussa 2.4 todettiin, selluloosaestereiden biohajoavuus kuitenkin vaihtelee substituutioasteen mukaan.

Biopolymeerien soveltuvuutta mekaaniseen kierrätykseen koskevassa tutkimuksessa, polymeerejä prosessoitiin seitsemän kertaa. Jokaisen uudelleenprosessointisyklin jälkeen materiaalin ominaisuuksia tarkasteltiin. Biopolymeereistä esimerkiksi CAB oli kokeessa mukana. Uudelleenprosessointi aiheutti kokeessa käytetyn CAB:n hydrolyyttistä hajoamista, molekyylipainon merkittävää alenemista sekä happojen muodostumista. Toistuva prosessointi vaikutti CAB:n molekyyliarakenteeseen hydrolyyttisen hajoamisen vuoksi. Ominaisuudet, jotka vaikuttavat mekaaniseen suorituskykyyn eivät muuttuneet merkittävästi. (Resch-Fauster et al. 2017)

5. KIERRÄTYKSEN HAASTEET

Biopohjaisten biohajoavien muovien kierrätykseen kohdistuvat haasteet liittyvät usein jätteiden lajitteluun. Kierrättämisen helpottamiseksi ovat useat maat kehittäneet tuotteisiin merkintöjä, joiden avulla voidaan kuluttajalle viestiä tuotteen biopohjaisuudesta. Biopohjaisten tuotteiden merkitsemisen tarkoituksena on nostaa tietoisuutta ja edistää biohajoavien tuotteiden käyttöä. Kierrätyksen kannalta tarkoituksena on myös helpottaa kuluttajia jätteiden lajittelussa. (Sudesh & Iwata 2008) Kuvassa 11 on esitelty yksi merkinnöistä, joka osoittaa muovin olevan kompostoituvaa.



Kuva 11. Kompostoituvaa muovia tarkoittava merkintä (Sudesh & Iwata 2008).

Kierrätettyä muovijätettä ei tyypillisesti lajitella kierrätystilanteessa. Tämän vuoksi muovijäte koostuu eri muovilaaduista. Muovijätteen mukana tulee usein myös orgaanista ainesta esimerkiksi ruuanjäämiä tai ei polymeeristä epäorgaanista ainesta kuten paperia. Tämä vaikeuttaa polymeerien kierrättämistä entisestään. (Ragaert et al. 2017)

Kierrätettävän materiaali joudutaan usein puhdistamaan, jotta muovijätteen mukana tulleet ruuantähteet tai ei polymeerinen aines saadaan poistettua. Materiaalia, kuten PLA:a uudelleenprosessointaessa on tärkeää, että materiaali on mahdollisimman hyvin kuivattu, jotta voidaan välttää molekyyliketjujen hydrolyysistä aiheutuvaa hajoamista prosessoinnissa tapahtuvan pehmenemisen aikana. PLA:n kuivausta vaikeuttaa hydroksooppisuus, sekä mahdollinen ei polymeerinen aines kuten paperi, sen sitoessa kosteutta. PLA:n lisäksi myös plastisoitu tärkkelys on käytönaikaiselle hydrolyysille herkkä. Tämän vuoksi tuotteen uudelleenprosessointi samaan käyttötarkoitukseen ei ole kannattavaa. (Niaounakis 2019)

Muovijätteen lajittelun hankaluus korostuu, kun eri polymeerejä erotellaan toisistaan kierrätyksen mahdollistamiseksi (Niaounakis 2013, s. 154). Biopolymeereistä esimerkiksi PLA:n ja PET:n erottelu on hankalaa, niiden pitoisuuksien ollessa huomattavan lähellä

toisiaan ($1,25 \text{ g/cm}^3$ PLA ja $1,35 \text{ g/cm}^3$ PET). Lisäksi erottelua hankaloittaa samankaltainen fysikaalinen ulkomuoto ja molekyylin perusrakenne. (Schyns & Shaver 2021) Polymeerien hankala erottelu nostaa myös kierrätyksen kustannuksia (Niaounakis 2013, s. 95). Muovijätteen erottelun hankaluudesta huolimatta on se myös erityisen tärkeää, jotta kierrätetystä muovijätteestä uudelleenprosessoidusta tuotteesta saadaan mahdollisimman hyvälaatuisia. Niaounakis (2019) mukaan PLA-muovi pieninäkin määrinä vaikuttaa PET-muovien kierrätykseen. Jopa 1 % PLA muovia PET muovin seassa voi huonontaa kierrätetyn materiaalin valmistusta. Ongelman välttämiseksi on biomuovien kierrätykselle esitelty eriteltyä kierrätystä, joka parantaisi jätteenhallinnan tehokkuutta. (Niaounakis 2019)

Muovien mekaanista kierrätystä kohtaan on rajoituksia, vaikka sitä pidetään suotuisampana teknisenä kierrätysratkaisuna. PLA-jätteen uudelleenprosessointi tuotteiksi voi olla vaikeaa PLA:n uudelleenprosessointi käyttäytymisen, kuten ekstruusion aikana tapahtuvan termisen hajoamisen vuoksi ja näin tuotteiden laadun heikentyessä, jokaisen uudelleenprosessointisyklin jälkeen. (Soroudi & Jakubowicz 2013) Mekaanisella kierrätyksellä on mahdollista valmistaa laadukkaita tuotteita vain, jos kierrätettävä muovijäte on eroteltu tietyn tyyppiseksi polymeereiksi, materiaali ei sisällä ylimääräistä ainesta, kuten ruuantähteitä ja materiaali on lajiteltu värin perusteella loppukäytölle suotuisasti. Kierrätystä muovijätteestä valmistettavien tuotteiden ollessa mustia lajittelu värin perusteella ei ole tarpeellista. (Francis 2017, s. 120–121) Mekaanisen kierrätyksen lisäksi käytettävä kemiallinen kierrätys tuo haasteenaan korkeat prosessointilämpötilat ja suuren energiankulutuksen (Niaounakis 2019).

Muovien tuotantomäärän kasvaessa myös kierrätettävän muovijätteen määrä lisääntyy jatkuvasti. Komission asetuksen ((EY) N:o 282/2008), mukaan kierrätettyä muovia voidaan käyttää elintarvikepakkauksissa, mutta muoviraaka-aineen laatu on yksilöitävä ja sitä täytyy valvoa. Muoviraaka-aineen on oltava peräisin muovimateriaaleista ja -tarvikkeista, jotka on valmistettu elintarvikkeiden kanssa kosketukseen tarkoitettua muovimateriaalia ja -tarvikkeita koskevan lainsäädännön mukaisesti. Muoviraaka-aineen on myös oltava peräisin suljetussa ja valvotussa ketjussa tapahtuvasta tuotekierrosta, jossa voidaan varmistaa, että käytetään ainoastaan elintarvikkeiden kanssa kosketukseen tarkoitettuja materiaaleja ja tarvikkeita, sekä voidaan näin myös poissulkea mahdollinen saastuminen. Tuotteet siis kiertävät valvotussa uudelleenkäyttö- ja jakelujärjestelmässä, jossa kierrätetty materiaali on peräisin ketjun yksiköistä, eikä ulkopuolista materiaalia pääse ketjuun enempää, kuin on teknisesti estettävissä. Tieteellisillä menetelmillä voidaan myös osoittaa, että muoviraaka-aineen saastuminen voidaan alentaa pitoisuuteen,

joka ei aiheuta riskiä ihmisen terveydelle. (Komission asetus (EY) N:o 282/2008 (32008R0282); EUVL L 86, 28.3.2008, 13) Asetuksen ehdot eivät aina täyty kierrätettävän muovin kohdalla. Pakkausmateriaalina käytettävän muovin osuuden ollessa kuitenkin 35 % eli yli kolmannes, aiheuttaa se ongelmia kierrätetyn muovin käytössä, jonka vuoksi kierrätetyille muoville tulee jatkuvasti kehittää uusia käyttökohteita (Francis 2017, s.115–118). Ongelma kohdistuu kuitenkin muovien käyttöön yleisellä tasolla. Biopolymeerien määrä kierrätettävän muovin joukossa ei ole suuressa osassa niiden tuotantomäärän ollessa vain noin 1 % muovien kokonaistuotannosta (Lamberti et al. 2020). Huomioitavaa kuitenkin on biopolymeerien tuotannon kasvaminen tulevaisuudessa.

6. YHTEENVETO

Työn tarkoituksena on esitellä biopohjaisia biohajoavia muoveja ja niiden kierrätysmahdollisuuksia. Työssä käsiteltiin myös muovien kierrätykseen kohdistuvia haasteita. Biopohjaisista biohajoavista muoveista käsiteltiin työssä seuraavia: polylaktidi (PLA), polyhydroksialkanoaatti (PHA), tärkkelys- ja selluloosapohjaisia polymeerejä. Biopohjaisiin biohajoaviin muoveihin keskityttiin työssä, koska niiden käyttö tulee lisääntymään tulevaisuudessa, sillä ne ovat ympäristöystävällinen vaihtoehto korvaamaan uusiutumattomista raaka-aineista valmistettuja muoveja. Uusiutumattomista raaka-aineista valmistettujen muovien osuus on tällä hetkellä suuri kaupallisten muovimateriaalien joukossa. Korvaavia vaihtoehtoja kuitenkin tarvitaan uusiutumattomien raaka-aineiden jatkuvan vähenemisen ja niiden aiheuttamien negatiivisten ympäristövaikutuksien vuoksi.

Biopohjaiset biohajoavat muovit ovat nimensä mukaisesti valmistettu uusiutuvista raaka-aineista ja ne ovat ominaisuuksiltaan biohajoavia. PLA eli polylaktidi on yksi biopohjaisista biohajoavista muoveista ja myös ensimmäinen suuressa määrin tuotettu biopohjainen biohajoava polymeeri. Polylaktidi valmistetaan usein glukoosiksi muutetusta maissi-tärkkelyksestä. Glukoosia fermentoidessa bakteerien avulla saadaan fermentaatiotuotteena maitohappoa. Maitohapon muodostumisen jälkeen voidaan se polymeroida renkaanavauspolymeroinnilla PLA:ksi. PLA on ominaisuuksiltaan samankaltainen PET-muovin kanssa. Materiaalien samankaltaisuuden vuoksi on polylaktidia mahdollisuus käyttää korvaavana materiaalina PET-muoville.

PET-muovin käyttöä voidaan korvata myös käyttämällä Polyhydroksialkanoaatteja. Polyhydroksialkanoaattien etuina ovat hyvä biohajoavuus ja hyvät barrier-ominaisuudet, jotka mahdollistavat PET-muovin korvauksen. Polyhydroksialkanoaatteja voidaan käyttää ympäristöystävällisempänä vaihtoehtona korvaamaan myös LDPE kalvomateriaalina. PHA-polymeerejä ovat poly-3-hydroksibutyraatti (P3HB), poly-4-hydroksibutyraatti (P4HB), polyhydroksibutyraatti (PHB) ja polyhydroksivaleraatti (PHV). Eniten PHA-polymeereistä käytetään P3HB:a. Kuten PLA:a myös polyhydroksialkanoaatteja valmistetaan fermentoinnin avulla. Valmistusprosessi koostuu bakteerifermentoinnista, jonka jälkeen PHA erotellaan ja puhdistetaan.

Biopohjaisiin biohajoaviin muoveihin kuuluvat myös tärkkelys- ja selluloosapohjaiset muovit. Tärkkelyspohjaisia muoveja valmistetaan uusiutuvista lähteistä, kuten maissista,

vehnästä, perunasta, mainiokista tai tapiokasta. Euroopassa ja Yhdysvalloissa tärkkelyspohjaisten muovien valmistuksessa käytetään eniten maissitärkkelystä. Ennen prosessointia luonnollisen tärkkelyksen rakenne täytyy hajottaa kiteisyyden poistamiseksi. Termoplastinen tärkkelys valmistetaan tyypillisesti prosessoimalla tärkkelyksen ja pehmittimien muodostamaa seosta ekstruuderissa lämmön ja leikkausvoimien vaikutuksessa. Usein termoplastinen tärkkelys sekoitetaan muiden materiaalien kanssa, jotta materiaalin käyttö eri sovelluksissa paranee.

Selluloosapohjaiset biomuovit olivat ensimmäisiä biopohjaisia polymeerejä. Luonnollisia selluloosakuituja saadaan puuvillasta, hampusta, juutista, kookoksesta ja pelavasta. Selluloosa täytyy käsitellä, jotta sitä voidaan prosessoida termoplastisesti, selluloosan hajoamislämpötilan ollessa alhaisempi, kuin sen sulamislämpötilan. Selluloosaa esteröimällä voidaan valmistaa selluloosapohjaisia biomuoveja. Selluloosaesterit ovat selluloosapohjaisia biomuoveja. Niihin kuuluvat selluloosa-asetaatti (CA), selluloosa-asetaatitbutyraatti (CAB) ja selluloosa-asetaatitpropionaatti (CAP). Selluloosaestereiden biohajoavuus vaihtelee valmistuksessa käytettyjen lisäaineiden määrän mukaan.

Biopohjaisten biohajoavien muovien kierrätyksessä voidaan hyödyntää biologista jätteen käsittelyä, kuten kompostointia. Biopohjaisen jätteen määrä kuitenkin rajoittaa kompostointia, kompostointilaitosten kapasiteetin tullessa vastaan. Muiden kierrätysmenetelmien käyttö on tarpeellista. Biopohjaisia biohajoavia muoveja voidaan kierrättää myös mekaanisella kierrätyksellä ja kemiallisella kierrätyksellä. Mekaaninen kierrätys pidentää materiaalien käyttöaikaa ja lisää materiaalin arvoa ennen lopullista hävittämistä. Mekaaninen kierrätysprosessi koostuu muovijätteen keräyksestä, lajittelusta, puhdistuksesta ja muovijätteen hienontamisesta, jonka jälkeen hienonnetusta materiaalista voidaan valmistaa uusia tuotteita. Kemiallista kierrätystä käytetään pääsääntöisesti muovijätteelle, joka on heikkolaatuista, eikä sovellu mekaaniseen kierrätykseen. Kemiallisella kierrätyksellä tarkoitetaan muovijätteen pilkkomista lähtöaineiksi, kuten monomeereiksi ja oligomeereiksi. Kemiallisen kierrätyksen tavoitteena on materiaalien raaka-ainelähteiden säilyttäminen ja lähtöaineiden uudelleenkäyttö tai uusien polymeerien tuottaminen. Pääasiallisiksi kemiallisen kierrätyksen menetelmiä ovat hydrolyysi, alkoholyyysi sekä termolyyttiset menetelmät kuten pyrolyysi.

PLA hajoaa korkean lämpötilan ja kosteuden vaikutuksesta mikrobien avulla. PLA hajoaa teollisessa kompostissa hydrolyysin avulla kahdessa vaiheessa. Ensisijaisena kier-

rätysmenetelmänä PLA:lle tulisi hyödyntää mekaanista kierrätystä. Mekaanista kierrätystä voidaan käyttää PLA:n kierrätyksessä, kunnes materiaaliominaisuudet heikkenevät. Huonolaatuinen PLA voidaan kierrättää kemiallisella kierrätyksellä. Polylaktidille käytettyjä kemiallisen kierrätyksen menetelmiä ovat hydrolyysi ja alkoholyysi. Polyhydroksialkanoaatteja kierrätettäessä ensisijaisena menetelmänä käytetään myös mekaanista kierrätystä siihen asti, kunnes materiaali on heikkolaatuista. Heikkolaatuista polyhydroksialkanoaattia voidaan kierrättää kemiallisella kierrätyksellä pyrolyysin avulla tai hyödyntämällä kompostointia. Polyhydroksialkanoaatit hajoavat luonnossa mikro-organismien avulla. Aerobisissa olosuhteissa eli kompostoinnissa polyhydroksialkanoaatit hajoavat hiilidioksidiksi, jota voidaan myöhemmin kierrättää fotosynteesin avulla takaisin polyhydroksialkanoaateiksi. Anaerobisissa olosuhteissa polyhydroksialkanoaatit hajoavat metaanirikkaaksi biokaasuksi, jota voidaan hyödyntää P3HB:ien valmistuksessa. Elinkaaren lopussa olevien polyhydroksialkanoaattien kompostointi on kiertotalouden mukaista, jonka vuoksi kompostointia tulisi käyttää pyrolyysin sijasta.

Tärkkelyspohjaisten ja selluloosapohjaisten muovien kierrätyksestä oli saatavilla vähän tietoa. Tärkkelyspohjaisten muovien kierrätyksen kannalta on tärkeää huomioida biohajoavuuden riippuvan materiaalissa käytetyistä lisäaineista. Kierrätysmenetelmien käyttö vaihteli tärkkelyspohjaisten muovien välillä runsaasti. Energiansäästön kannalta havaittiin suljetun kierron mekaanisen kierrätyksen olevan hyvä kierrätysvaihtoehto tärkkelyspohjaiselle Mater-Bi:lle. Toiselle tärkkelyspohjaiselle materiaalille taas parempana kierrätysvaihtoehtona pidettiin kompostointia, materiaaliominaisuuksien heikennyttyä, jo kahdesti toteutetun mekaanisen kierrätyksen jälkeen. Tärkkelyspohjaisten muovimateriaalien kierrätyskestävyys vaihtelee siis huomattavasti riippuen materiaalista. Kierrätyksessä käytetään mekaanista kierrätystä, mutta joillekin termoplastisille tärkkelyksille ei mekaaninen kierrätys ole toimiva ratkaisu, jolloin kompostointi olisi tehokkaampi ratkaisu.

Tällä hetkellä suurin osa selluloosa-asetaattijätteestä, niin käytönjälkeinen kuin myös tuotannosta aiheutuva jäte lähetetään kaatopaikoille. Tuotannosta syntyvän CA-jätteen kierrätykselle on kuitenkin kysyntää. Vuonna 2010 julkaistiin patentoitu menetelmä selluloosa-asettiin kemialliseen kierrätykseen. Kompostointia pidetään selluloosa-aseteille toisena mahdollisena kierrätysvaihtoehtona. Kuten todettiin selluloosaestereiden biohajoavuus, riippuu kuitenkin valmistuksessa käytettyjen lisäaineiden määrästä. CAB:lle on tutkittu mekaanista kierrätystä kierrätysmenetelmäksi. Mekaanisen kierrätyksen aiheuttaman hydrolyyttisen hajoamisen havaittiin vaikuttavan CAB:n molekyyliirakenteeseen. Ominaisuudet, jotka vaikuttavat mekaaniseen suorituskykyyn, eivät muuttuneet

mekaanisen kierrätyksen vaikutuksesta merkittävästi. Selluloosapohjaisia polymeerejä pääsääntöisesti hajottavana menetelmänä on hydrolyysi.

Kierrätykseen kohdistuvat haasteet liittyvät usein jätteiden lajitteluun. Kierrätetty muovijäte koostuu tyypillisesti eri muovilaaduista, jonka vuoksi ne täytyy erotella toisistaan. Polymeerien erottelu toisistaan on kuitenkin hankalaa, mutta tärkeää kierrätetystä materiaalista valmistettavien tuotteiden laadun kannalta. Erityisesti vaikeuksia esiintyy PET:n ja PLA:n erotellussa toisistaan. Muovijätteen mukana tulee myös usein ei polymeeristä epäorgaanista ainesta, kuten paperia ja orgaanista ainesta, kuten ruuantähteitä, mitkä haittaavat muovien kierrätystä entisestään. Mekaanisen kierrätyksen haasteena on materiaaliominaisuuksien heikkeneminen ja sen vaikutus muovien jatkoprosessointiin. Kemiallisen kierrätyksen haasteena ovat taas korkeat prosessointilämpötilat ja energian käyttö. Lisäksi haasteita ilmenee kierrätetyn muovijätteen käytössä, koska kierrätetyn muovin käyttö elintarvikepakkauksissa on tarkasti säädeltyä.

Biopohjaisista biohajoavista muoveista tehtävä tutkimustyö, ja näin lisääntyvä tietoisuus niiden mahdollisuuksista korvata öljypohjaisia muoveja, tulee lisäämään biopohjaisten biohajoavien muovien osuutta käytettävien muovien määrästä. Kasvavat tuotantomäärät tulevat myös lisäämään kierrätysmahdollisuuksien tutkimista ja näin kehittämään kierrätystä biopohjaisten biohajoavien muovien osuuden ollessa suurempi kierrätettävästä muovijätteestä. Kierrätettävän muovijätteen erottelun hankaluuteen voidaan tulevaisuudessa vaikuttaa tehostamalla muovien lajittelua raaka-ainelähteisiin perustuen. Biomuovien ja öljypohjaisten muovien erillisellä keräyksellä voitaisiin helpottaa muovien erottelua. Erillisten keräyspisteiden hyödyntämiseksi tulisi tietoisuutta biomuoveista nostaa myös kuluttajien keskuudessa.

LÄHTEET

- Agustin, M.B., Ahmmad, B., Alonzo, S.M.M. & Patriana, F.M. (2014). Bioplastic based on starch and cellulose nanocrystals from rice straw. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33(24), 2205–2213.
- Agüero, A., Morcillo, M.D.C., Quiles-Carrillo, L., Balart, R., Boronat, T., Lascano, D., Torres-Giner, S. & Fenollar, O. (2019). Study of the Influence of the Reprocessing Cycles on the Final Properties of Polylactide Pieces Obtained by Injection Molding. *Polymers*, 11(12), 1908–.
- Akaraonye, E., Keshavarz, T. & Roy, I. (2010). Production of Polyhydroxyalkanoates: The Future Green Materials of Choice. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 85(6), 732–743.
- Badia, J.D & Ribes-Greus, A. (2016). Mechanical Recycling of Polylactide, Upgrading Trends and Combination of Valorization Techniques. *European polymer journal*, 84, 22–39.
- Bajpai, P. (2019). *Biobased Polymers: Properties and Applications in Packaging*. San Diego: Elsevier.
- Botta, L., Scaffaro, R., Sutura, F. & Mistretta, M.C. (2018). Reprocessing of PLA/graphene nanoplatelets nanocomposites. *Polymers*, 10(1), 18–.
- Direktiivi 94/62/EY. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi pakkauksista ja pakkausjätteistä. Euroopan yhteisöjen virallinen lehti, L 365, 31.12.1994, 266–279, Luettu 4.5.2021. Saatavilla <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A31994L0062&qid=1620125596169>
- Ebnesajjad, S. (2013). *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics properties, processing and applications*. William Andrew.
- Fink, J.K. (2014). *The chemistry of bio-based polymers*. Hoboken, New Jersey: Scrivener Publishing.
- Francis, R. (2017) *Recycling of polymers: methods, characterization and applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Goodship, V. (2007). *Introduction to Plastics Recycling*. (Second edition). Smithers Rapra.
- Greene, J. P. (2014). *Sustainable Plastics: Environmental Assessments of Biobased, Biodegradable, and Recycled Plastics*. Hoboken, New Jersey: Wiley.
- Halley, P.J. & Avérous, L. (2014). *Starch polymers: from genetic engineering to green applications* (First edition). Burlington, Massachusetts: Elsevier.
- Jätelaki 2011/646. Annettu Helsingissä 17.6.2011. Saatavilla <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2011/20110646>
- Kabasci, S. (2014). *Bio-Based Plastics: Materials and Applications*. Chichester, West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons Inc.

Komission asetus (EY) N:o 282/2008. Komission asetus elintarvikkeiden kanssa kosketukseen joutuvista kierrätysmuovimateriaaleista ja -tarvikkeista ja asetuksen (EY) N:o 2023/2006 muuttamisesta. Euroopan unionin virallinen lehti, L 86, 28.3.2008, 9–18, Luettu 4.5.2021. Saatavilla <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32008R0282&qid=1620128061749>

La Mantia, F.P., Scaffaro, R. & Bastioli, C. (2002). Recycling of a starch-based biodegradable polymer. *Macromolecular Symposia*, 180(1), 133–140.

Lamberti, F.M., Román-Ramírez, L.A. & Wood, J. (2020). Recycling of Bioplastics: Routes and Benefits. *Journal of polymers and the environment*, 28(10), 2551–2571.

Lopez, J.P., Girones, J., Mendez, J.A., Puig, J. & Pelach, M.A. (2012). Recycling Ability of Biodegradable Matrices and Their Cellulose-Reinforced Composites in a Plastic Recycling Stream. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(1), 96–103.

Meyer, H.-P. (2016). *Biotechnology for the Production of Chemicals, Intermediates, and Pharmaceutical Ingredients*. *Green Biocatalysis*, 643–674. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Mohanty, A.K., Misra, M., & Drzal, L.T. (2002). Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1), 19–26.

Myung, J., Strong, N.I., Galega, W.M., Sundstrom, E.R., Flanagan, J.C.A., Woo, S.-G., Waymouth, R.M. & Criddle, C.S. (2014). Disassembly and reassembly of polyhydroxyalkanoates: Recycling through abiotic depolymerization and biotic repolymerization. *Bioresource Technology*, 170(C), 167–174.

Niaounakis, M. (2013). *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal*. 1st ed. Oxford: William Andrew.

Niaounakis, M. (2015a). *Biopolymers*. Norwich: Elsevier Science & Technology Books.

Niaounakis, M. (2015b). *Biopolymers: Processing and Products* (1st ed.). William Andrew.

Niaounakis, M. (2019). Recycling of biopolymers – The patent perspective. *European Polymer Journal*, 114, 464–475.

Pakkaukset. Vaatimukset pakkauksille, jotka ovat hyödynnettävissä kompostoinnin ja biohajoamisen avulla. Testausmenettely ja arviointiperusteet pakkauksen hyväksynnälle. Packaging. Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation. Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging. Suomen standardisoimisliitto, SFS-EN 13432:2000, Helsinki, 2001, 43 s.

Peelman, N., Ragaert, P., Ragaert, K., De Meulenaer, B., Devlieghere, F. & Cardon, L. (2015). Heat resistance of new biobased polymeric materials, focusing on starch, cellulose, PLA, and PHA. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(48), 1–15.

- Piemonte, V. (2011). Bioplastic Wastes: The Best Final Disposition for Energy Saving. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(4), 988–994.
- Ragaert, K., Delva, L. & Van Geem, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management (Elmsford)*, 69, 24–58.
- Resch-Fauster, K., Klein, A., Bles, E. & Feuchter, M. (2017). Mechanical recyclability of technical biopolymers: Potential and limits. *Polymer Testing*, 64, 287–295.
- Rose, M. & Palkovits, R. (2011). Cellulose-Based Sustainable Polymers: State of the Art and Future Trends. *Macromolecular Rapid Communications*, 32(17), 1299–1311.
- Schyns, Z.O.G. & Shaver, M.P. (2021). Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromolecular Rapid Communications*, 42(3), 1–27.
- Shen, L., Worrell, E. & Patel, M.K. (2010). Present and Future Development in Plastics from Biomass. *Biofuels, bioproducts and biorefining*, 4(1), 25–40.
- Sin, L.T., Rahmat, A.R. & Rahman, W.A.W.A. (2012). *Polylactic acid PLA biopolymer technology and applications (1st ed.)*. William Archer.
- Soroudi, A. & Jakubowicz, I. (2013). Recycling of Bioplastics, Their Blends and Biocomposites. A Review. *European polymer journal*, 49(10), 2839–2858.
- Sudesh, K. & Iwata, T. (2008). Sustainability of Biobased and Biodegradable Plastics, *Clean: Soil, Air, Water*, 36(5-6), 433–442.
- Suriyamongkol, P., Weselake, R., Narine, S., Moloney, M. & Shah, S. (2007). Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in microorganisms and plants. A review. *Biotechnology Advances*, 25(2), 148–175.