

Analiza okolišne održivosti tehnologije adheziva

KUI – 11/2011
Prispjelo 16. lipnja 2010.
Prihvaćeno 19. studenog 2010.

M. Jović, Z. Buhin, I. Krobot^a i S. Lučić Blagojević*

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

^aMetakem d. o. o., Frankopanska 64, Ludbreg, Hrvatska

Najvažniji čimbenici koje je potrebno uzeti u razmatranje okolišne održivosti tehnologije adheziva su podrijetlo ulaznih sirovina, potrošnja energije u procesu proizvodnje te utjecaj na onečišćenje okoliša. Uobičajena formulacija adheziva sadrži osnovnu polimernu komponentu koja se dobiva najčešće iz neobnovljiva izvora – nafte – i različite druge aditive te u nekim tipovima adheziva kapljevitosti medij koji je organsko otapalo ili voda. Okolišna održivost tehnologije adheziva ovisi o opravdanosti izbora osnovne sirovine i aditiva, i posebno danas, sve manjeg udjela organskih otapala u formulacijama.

U ovom radu predložena je analiza proizvodnje i udjela pojedinih tipova adheziva, s obzirom na polimernu komponentu u zapadnoj Europi i usporedba s proizvodnim programom malog/srednjeg proizvođača Metakema d. o. o., Ludbreg, Hrvatska. Analiza s obzirom na podrijetlo sirovina pokazala je da se najveći dio proizvodnog programa adheziva zasniva na sintetskim polimernim materijalima koji se dobivaju iz neobnovljivog izvora – nafte. Današnji pravci istraživanja bioadheziva usmjereni su na pronalaženje novih izvora polimernih materijala na osnovi prirodnih sirovina, koji mogu udovoljiti odgovarajuće zahtjeve kvalitete koja se postiže formulacijama adheziva na bazi sintetskih polimera.

Vrlo važan kriterij okolišne održivosti je što manji sadržaj hlapljivih organskih spojeva u adhezivu. Provedena je analiza elemenata štetnosti pojedinih otapala koja su još uvijek dosta zastupljena u formulacijama adheziva, posebno u Hrvatskoj. U svijetu je vidljiv trend porasta udjela adheziva na bazi vode do kojeg je došlo upravo iz razloga prihvatljivosti za okoliš te obvezujućih zakonskih regulativa. Stoga se i u Hrvatskoj može očekivati sve veći porast proizvodnje održivih adheziva na bazi vode.

Ključne riječi: *Adhezivi, okolišna održivost, polimerna komponenta u formulaciji, hlapljiva organska otapala*

Uvod

U visoko razvijenim zemljama postavljaju se sve veći zahtjevi za primjenom održive proizvodnje sa stanovišta dizajna, sinteze, prerade i korištenja gotovih proizvoda u svim granama industrije. Prednosti ovakva pristupa iznimno su velike i uključuju sigurnije i čistije tvornice, zaštitu radnika, smanjenje cijene odlaganja upotrebljenih proizvoda, smanjene opasnosti za okoliš i zdravlje te poboljšanu kvalitetu proizvoda za nižu cijenu i bolju produktivnost.¹

Najvažniji čimbenici koje je potrebno uzeti u razmatranje okolišne održivosti tehnologije adheziva su podrijetlo ulaznih sirovina i mogućnost recikliranja, potrošnja energije u procesu proizvodnje te utjecaj na onečišćenje okoliša.²

Adhezivi su prema definiciji proizvodi koji fizikalnim ili kemijskim mehanizmima očvršćivanja, nanošenjem na površine materijala omogućuju njihovo spajanje.³ Lijepljenje procesom adhezije jedan je od najstarijih i vrlo praktičnih

načina spajanja različitih materijala (npr. metal/keramika, metal/guma, metal/plastika itd.), koji u odnosu na ostale načine spajanja materijala ima brojne prednosti.³ Za pripremu adheziva najvažniji je odabir odgovarajuće osnovne polimerne komponente u formulaciji adheziva, koja može biti prirodnog ili sintetskog podrijetla.² Adhezivi dobiveni iz životinjskih i drugih obnovljivih prirodnih izvora već su dugo u uporabi. Uobičajeni izvori sirovina su ugljikohidrati iz biljaka (škrob i drugi srodni polimeri), sirovine iz morske trave (alge, itd.), proteini iz mlijeka (kazein), kosti, kože, te neki oblici ribljeg otpada (produkti hidrolize proteina kolagena), proteini iz soje kao i proizvodi iz nekih procesa fermentacije.⁴ Adhezivi na osnovi prirodne gume sastavni su dio mnogih korisnih tipova ljepljiva. Lateks, koji se skuplja iz biljnog soka drveta *Hevea brasiliensis* upotrebljava se za proizvodnju prirodne gume na osnovi polizoprena.⁴ Međutim razvoj sintetskih polimernih materijala i ograničena primjena adheziva iz obnovljivih izvora uzrokovali su da je danas najveći dio adheziva na osnovi sintetskih polimernih materijala koji se dobivaju različitim procesima polimerizacije iz sirovina uglavnom dobivenih iz nafte. Kako je nafta neobnovljiv resurs, za koji se daljnjom eksploatacijom očekuje znatni porast cijene, mogućnosti daljnjeg razvoja poli-

* Autor za dopisivanje: dr. sc. Sanja Lučić Blagojević, izv. prof.
tel: 01/ 4597 190, e-pošta: slucic@fkit.hr

mera, pa tako i osnova za proizvodnju adheziva iz obnovljivih izvora danas povećano zaokupljaju znanstvenike i tehnologe.^{5–8} Općenito danas prevladava mišljenje da tek treba otkriti kvalitetne vrste adheziva zadovoljavajućih adhezijskih svojstava iz obnovljivih izvora.⁴

Sa stanovišta recikliranja osnovna poteškoća zasniva se na činjenici da su adhezivi obično malog udjela i dimenzija u većim artefaktima od kojih bi većina u principu trebala biti reciklirana.⁹ Stoga je najveći doprinos tehnologije adheziva u recikliranju materijala dizajniranje adheziva koji najmanje otežava reciklažu materijala od kojih je izrađen proizvod. Tako se utjecaj adheziva, koji su organske tvari, prilikom recikliranja stakla, metala, plastike i papira može gotovo zanemariti jer oni sagorijevaju na visokim temperaturama, te ne utječu na proces recikliranja.⁹ Kao primjer može se navesti plastični materijal s najjačim porastom u stopi rasta u pakiranju poli(etilen-tereftalat) (PET), čiji uspjeh, specijalno PET-boca, proizlazi i iz postojanja uspješnog reciklažnog procesa za te proizvode. Tako je za etiketiranje PET-boca razvijena skupina toplotaljivih adheziva, koji su za ovu i slične namjene topljivi u vodi ili lužinama, te stoga ispunjavaju zahtjeve kod recikliranja PET-materijala.⁹

Za vrijeme proizvodnje i prerade adheziva, bilo da je izvor sirovina obnovljiv ili neobnovljiv, potrebna je energija.² Stoga su potrebe energetskog očuvanja i primjena obnovljivih izvora energije vrlo važni za održivost tehnologije adheziva. Čimbenik okolišne održivosti uključuje analizu ukupnog ciklusa od proizvodnje svih sirovina, proizvodnje adheziva, uštede energije tijekom uporabe te potrošnje energije tijekom recikliranja i odlaganja.²

Kao i kod mnogih industrijskih procesa, proizvodnja i upotreba adheziva stvara onečišćujuće tvari koje mogu imati različit utjecaj na okoliš. Danas je opće poznato da je nepoželjno ispuštanje u atmosferu bilo kojeg organskog spoja. Emisija organskih otapala, predstavlja problem jer su organski spojevi uz sunčevo zračenje i dušikove okside (NO_x) podložni fotokemijskim reakcijama, što uzrokuje formiranje toksičnih fotoooksidansa, posebno troposferskog ozona¹⁰ u nižim slojevima atmosfere. Troposferski ozon štetno djeluje na biljke i životinje, na ljudsko zdravlje, tj. na dišne organe i dr. Nažalost, količina ozona u troposferi u stalnom je porastu.

Emisija hlapljivih organskih otapala još je uvijek visoka, a najizrazitija emisija uzrokovana je proizvodnjom i uporabom proizvoda iz industrije premaza i adheziva.¹¹ Trenutačno se poduzimaju zapaženi koraci prema snižavanju hlapljivih organskih otapala u razvoju novih sustava u industriji premaza¹⁰ i adheziva.³ Jedno od važnih rješenja čini razvoj alternativnih adhezijskih proizvoda koji u formulaciji sadrže vodu umjesto organskih otapala.¹² Ostala rješenja uključuju razvoj veziva s bitno manjom količinom organskih otapala nego u klasičnim formulacijama ili praškastih sustava koji umrežavaju zračenjem ili vlagom iz zraka.

Emisija organskih otapala u atmosferu zakonodavno je regulirana u Europskoj uniji. Zakonodavne inicijative Europske komisije usmjerene su na smanjivanje emisije hlapljivih organskih spojeva radi smanjenja broja dana u godini s prekomjernom izloženošću štetnim emisijama koje dovode do akutnih i kroničnih učinaka izloženosti ozonu. Ciljevi *Direktive o emisiji otapala*¹³ usmjereni su na ograničavanje emisi-

je hlapljivih organskih spojeva u određenim industrijskim aktivnostima kao što su tehnologije premaza i adheziva. Svrha *Direktive o integriranoj prevenciji i kontroli onečišćenja*¹⁴ je postići integrirano sprječavanje onečišćenja i kontrolu onečišćenja iz različitih industrijskih aktivnosti.

Osim navedenih regulativa, u prosincu 1999. godine donesen je *Protokol o suzbijanju zakiseljavanja, eutrofikacije i prizemnog ozona* – Gothenburški protokol. Taj protokol ima cilj osjetno smanjiti zakiseljavanja, eutrofikacije i stvaranja prizemnog ozona postavljanjem nacionalnih vršnih emisija za četiri onečišćujuće tvari koje bi mogle dovesti do tih učinaka (SO₂, NO₂, hlapljivi organski spojevi i NH₃).

Gothenburški protokol prenesen je u europsko zakonodavstvo putem *Direktive o nacionalnim vršnim emisijama za pojedine onečišćujuće tvari*¹⁵ (NEC), koja određuje dugoročne ciljeve za smanjenje emisija koji trebaju biti ispunjeni do 2010. godine. Ta direktiva definira vršne emisije SO₂, NO₂, hlapljivih organskih spojeva i NH₃ za države članice EU-a. Vršne emisije definirane direktivom NEC istovjetne su onima iz Gothenburškog protokola ili nešto strože i također ih svaka država članica EU-a mora postići do kraja 2010. godine. Osim navedenog, ta direktiva propisuje i obvezu izrade projekcije emisija kao i nacionalnog programa za njihovo postupno smanjivanje.

Republika Hrvatska još nije postala punopravna članica EU-a te stoga ta direktiva ne definira vršne emisije za Republiku Hrvatsku. Ipak, direktiva NEC je prenesena u zakonodavstvo Republike Hrvatske Uredbom o emisijskim kvotama određenih onečišćujućih tvari u Republici Hrvatskoj.¹⁶ Pristupanjem Europskoj uniji, Republika Hrvatska će prijaviti svoje vršne emisije do 2020. godine.

Osim toga u Republici Hrvatskoj u prosincu 2009. godine donesen je *Program postupnog smanjivanja emisija za određene onečišćujuće tvari u Republici Hrvatskoj za razdoblje do kraja 2010. godine, s projekcijama emisija za razdoblje od 2010. do 2020. godine*.¹⁷ Relevantni protokol za izradu ovog programa je Gothenburški protokol, koji je za Republiku Hrvatsku stupio na snagu 5. siječnja 2009. godine. Dopuštena kvota emisije hlapljivih organskih spojeva za Republiku Hrvatsku prema Uredbi o emisijskim kvotama i Gothenburškom protokolu je 90 kt. Prema podacima navedenim u *Programu* u 2007. godini ukupna emisija hlapljivih organskih spojeva u Republici Hrvatskoj iznosila je 113,73 kt, od čega je 42,80 kt, odnosno 38 % iz kategorije: ostala uporaba organskih otapala (primjena ljepila). U jednom od scenarija *Programa* uključene su sljedeće mjere: do 2010. god. modifikacija tehnika nanošenja (poboljšati djelotvornost nanošenja) i dobro gospodarenje i biofiltracija te do 2015. god. supstitucija ljepilima na osnovi vode, taljivim ljepilima ili ljepilima u prahu. Prema ovom scenariju sniženje emisije hlapljivih organskih spojeva iz kategorije ostala uporaba organskih otapala (primjena ljepila) bilo bi s 42,80 kt za 2007. god. na 7,59 kt za 2020. god.

Procjenjuje se da bi provedba navedenih direktiva, pored postojećih politika na državnoj razini, trebala dovesti do smanjenja emisije od 7 Mt a⁻¹ u Europskoj uniji, odnosno prepoloviti emisiju u odnosu na 1990. godinu.¹⁰ Međutim takvo znatno smanjenje emisije moglo bi nametnuti bitan ekonomski teret za individualne industrijske korisnike otapala, a posebno za mala i srednja poduzeća.

Cilj ovoga rada je analiza elemenata održivosti proizvodnje adhezijskih proizvoda u Hrvatskoj u odnosu na trendove u Europi sa stanovišta okolišne opravdanosti sirovina i dodataka u formulacijama, mogućnostima recikliranja kao i emisije hlapljivih otapala. Kao primjer dana je analiza dijela proizvodnog programa odabranog malog/srednjeg poduzeća Metakem d. o. o. širokog proizvodnog programa adheziva s 26 različitih gotovih proizvoda za različite namjene i ukupnom proizvodnjom oko 688 890 kg u 2008. godini. Analiza je provedena i u kontekstu trenda za postizanje okolišne održivosti tehnologije i korištenja adheziva. U ovu analizu nije uključeno razmatranje potrošene energije, budući da je taj problem izrazito kompleksan i zahtijeva posebnu analizu ukupnog ciklusa proizvodnje.

Okolišna održivost tehnologije adheziva

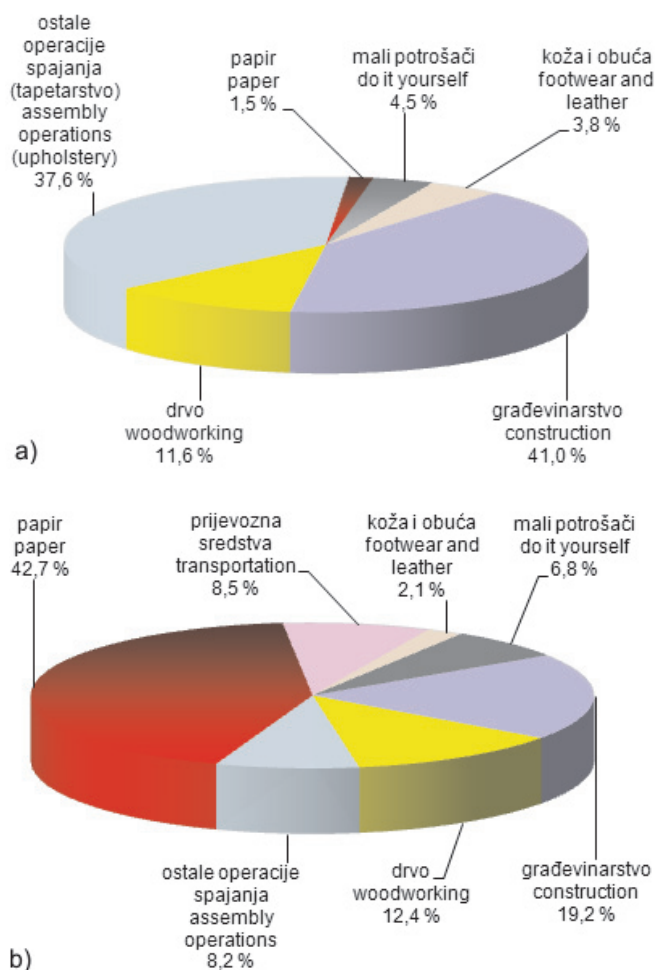
Analiza adheziva prema namjeni i polimernoj osnovi

Adhezivi su iznimno značajna skupina proizvoda koji nalaze primjenu u brojnim industrijskim granama. Prema dostupnim podacima zahtjevi za adhezivima na tržištu Zapadne Europe su oko 2 400 kt, ukupne vrijednosti koja iznosi oko 6 350 milijuna eura.¹⁸ Na slici 1 prikazana je analiza proizvodnog programa s obzirom na namjenu adheziva poduzeća Metakem i usporedba sa zahtjevima na zapadnoeuropskom tržištu.

Iz usporedbe prikazanih podataka za poduzeće Metakem i zapadnoeuropsko tržište vidljivo je da proizvodni program poduzeća Metakem uključuje proizvode za gotovo sve veće segmente tržišta u kojima se rabe adhezivi. Razlike u masenim udjelima odraz su proizvodnih mogućnosti Metakema, ali i potražnje za pojedinim tipovima ljepila na lokalnom tržištu. Iz prikazanih podataka vidljivo je da adhezivi imaju vrlo široku primjenu i zauzimaju važno mjesto u brojnim drugim proizvodnim granama, te je stoga održivost tehnologije adheziva iznimno važna.

Pri analizi održivosti industrije adheziva potrebno je uzeti u obzir izvore sirovina iz kojih se dobivaju adhezivi. Glavna komponenta u formulaciji adheziva može biti na osnovi prirodnih ili sintetskih polimera. Najveći dio današnjih komercijalnih adheziva potječe iz sintetskih, petrokemijski dobivenih sirovina iz naftnih neobnovljivih izvora. Manji dio komercijalnih adheziva ima polimernu osnovu iz obnovljivih izvora (adhezivi na osnovi škroba, kazeina, životinjskih ili ribljih nusprodukata, soje i sl.). Na tržištu Zapadne Europe, adhezivi na osnovi prirodnih polimera zauzimaju oko 8 % ukupnih zahtjeva za adhezivima.¹⁸ Ključno je također da je za ovu skupinu adheziva, u razdoblju od 2007. do 2010. godine, procijenjena stopa porasta na tržištu oko 1,8 %.

Osim postojećih komercijalnih adheziva na osnovi prirodnih izvora, ogromni napor se ulaže u istraživanje novih alternativnih izvora prirodnih sirovina za adhezijske formulacije. Kao najvažniji alternativni izvor prirodnih sirovina za adhezive navode se polihidroksialkanoati (PHA) koji se nalaze unutar stanica mnogih prokariotskih mikroorganizama, a iskazuju alternativu za adhezive na bazi poliestera.² Drugi istaknutiji alternativni prirodni izvor sirovina za adhezive čini vegetabilna ili životinjska biomasa za proizvodnju poliola koji se upotrebljavaju za pripremu adheziva na osnovi poliuretana. Unatoč ovim potencijalnim alternativama ni-



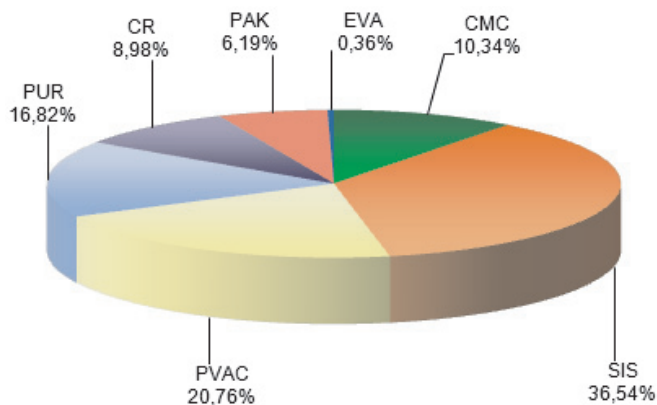
Slika 1 – Maseni udjeli (u postocima) pojedinih skupina adheziva ovisno o namjeni a) u proizvodnom programu poduzeća Metakem d. o. o. za 2008. god; b) na zapadnoeuropskom tržištu za 2007. god.¹⁸

Fig. 1 – Mass fraction (percentage) of adhesive types according to application of adhesive a) in the Metakem d. o. o. 2008 production program, and b) on the Western European market in 2007¹⁸

jedna do danas nije našla uzornu primjenu u komercijalnoj proizvodnji adheziva, te je nafta još uvijek glavni izvor sirovina za proizvodnju komercijalnih adheziva.

Na slici 2 prikazana je analiza proizvodnog programa adheziva poduzeća Metakem d. o. o. za 2008. godinu, s obzirom na polimernu osnovu.

Prema rezultatima prikazanim na slici 2 najveći udjel u ukupnom proizvodnom programu adheziva su proizvodi na osnovi stiren/izopren/stiren-polimera, zbog široke primjene kao adheziva za tapeciranje. Skupina adheziva na osnovi poli(vinil-acetata) najviše se upotrebljava za drvo, papir te u građevinarstvu za podne, zidne i stropne obloge i sl. Adhezivi na osnovi poliuretana primjenjuju se kao specijalni adhezivi za zidne, stropne i podne obloge te također kao tzv. univerzalni adhezivi u odabranim formulacijama za spajanje vrlo različitih materijala (metala, betona, keramike, polimera i dr.). Sve navedene skupine adheziva potječu iz naftnih sirovina odnosno neobnovljivih izvora. Važno mjesto u proizvodnom programu Metakema zauzimaju



Slika 2 – Maseni udjeli (u postocima) adheziva u proizvodnom programu poduzeća Metakem d. o. o. ovisno o vrsti polimera u formulaciji u 2008. god.

Fig. 2 – Mass fraction (percentage) of adhesives in the Metakem d. o. o. production program according to the type of polymer in formulation in 2008

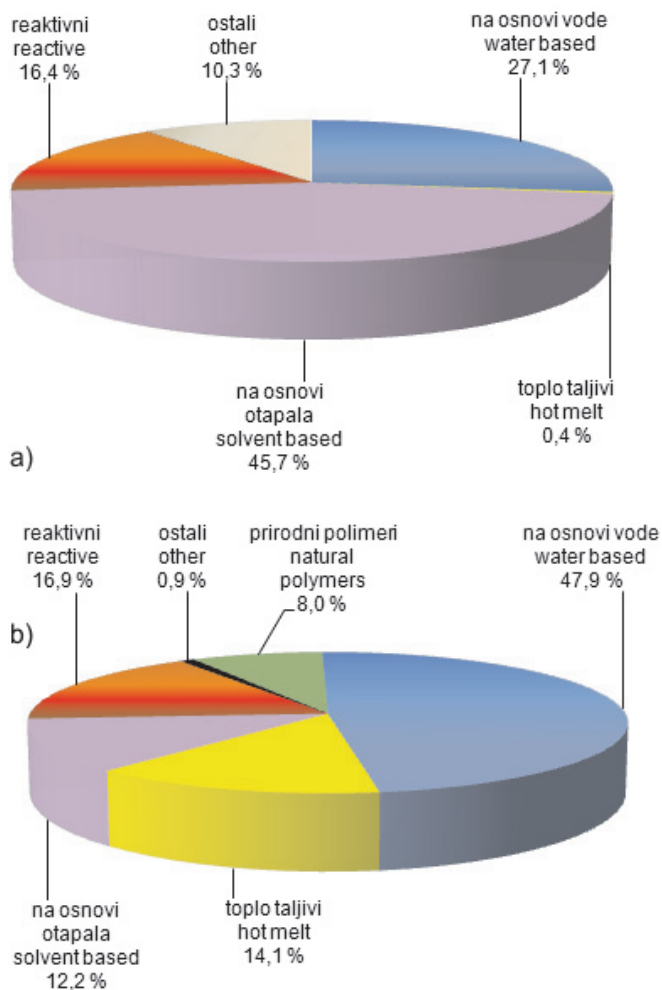
i adhezivi na osnovi karboksimetilceluloze, koji se uglavnom upotrebljavaju za zidne obloge. Karboksimetilceluloza dobiva se od prirodne celuloze bazno kataliziranom reakcijom prirodne celuloze s kloroctenom kiselinom, te se svrstava u skupinu adheziva koji se dobivaju od prirodnih obnovljivih izvora.

Generalno, čimbenik izvora sirovina sintetskih polimernih materijala koji se uglavnom temelje na nafti kao neobnovljivom izvoru, ozbiljno narušava okolišnu održivost tehnologije adheziva, s obzirom na ograničene rezerve i tendenciju porasta cijene nafte na tržištu.

Analiza adheziva s obzirom na kapljeviti medij u formulacijama

Osim polimerne komponente i ostalih aditiva u formulaciji velikog broja adheziva nalazi se kapljeviti medij (voda ili različita organska otapala) u kojem je dispergirana i/ili otopljena polimerna komponenta. Osnovna funkcija kapljevito medija u formulaciji adheziva je postizanje odgovarajuće viskoznosti gotovih adhezijskih proizvoda što omogućava dobro razlijevanje adheziva po površini i dobro kvašenje materijala koji se spajaju. Fenomeni razlijevanja i kvašenja materijala adhezivom osiguravaju postizanje interakcija na međupovršini supstrat/adheziv i dobru adheziju između spojenih materijala, što u konačnici osigurava kvalitetu adhezijskog spoja. Pojedine vrste adheziva (reakcijski, toplotaljivi) ne sadržavaju kapljeviti medij, te u usporedbi s adhezivima koji sadrže otapalo spadaju u skupinu adheziva veće okolišne prihvatljivosti. Mehanizam spajanja supstrata reakcijskim adhezivima temelji se na kemijskoj reakciji kapljeviti komponenta, što osigurava kvalitetno razlijevanje po supstratu koji se spajaju pomoću adheziva. Generalno, ova skupina adheziva upotrebljava se za zahtjevne adhezijske spojeve, ali im je cijena znatno viša u odnosu na ostale skupine adheziva. Mehanizam spajanja toplotaljivim adhezivima zasniva se na prevođenju adheziva u kapljevito stanje povećanjem temperature tijekom postupka spajanja.

Na slici 3 prikazana je analiza adheziva u odnosu na medij proizvodnog programa poduzeća Metakem d. o. o. i tržišta Zapadne Europe.¹⁸



Slika 3 – Maseni udjeli (u postocima) pojedinih skupina adheziva a) poduzeća Metakem u 2008. god.; b) zapadnoeuropskom tržištu u 2007. god.¹⁸

Fig. 3 – Mass fraction (percentage) of adhesive types in a) the Metakem d. o. o. 2008 production program, and b) on the Western European market in 2007¹⁸

U odnosu na adhezive s organskim otapalima kao medijem adhezivi s vodom znatno su okolišno prihvatljiviji. Današnji pravci razvoja tehnologije adheziva osjetno su usmjereni na zamjenu adheziva na bazi otapala s tzv. vodenim adhezivima, s ciljem da se postigne odgovarajuća kvaliteta (usporediva ili bolja) za danu primjenu. Adhezivi koji sadrže vodu imaju najveći udjel na tržištu, a upotrebljavaju se najviše u industriji papira (46,3 %), građevinarstvu (23,9 %) te u industrijama proizvoda od drva (10,5 %). Proizvodni program Metakema, koji se zasniva na vodenim adhezivima namijenjen je najviše za građevinsku industriju (65,5 %) te za industriju proizvoda od drva (29,9 %) i uključuje adhezive na osnovi poli(vinil-acetata), poliakrilata i karboksimetilceluloze. Navedeni podatci upućuju na povećanje udjelne razlike u namjeni adheziva na vodenoj osnovi koje proizlaze iz činjenice da Metakem kao proizvođač adheziva prije svega udovoljava potrebama lokalnog tržišta s nižetonažnim proizvodima za specifične namjene.

Sa stanovišta okolišne održivosti, važna je skupina adheziva koji sadrže organska otapala budući da se veliko značenje daje smanjenju hlapljivih organskih otapala. Trend smanjenja

hlapljivih organskih otapala je od iznimne važnosti za okolišnu održivost jer je i dalje, uz industriju premaza, industrija adheziva jedan od najvećih globalnih proizvođača hlapljivih organskih otapala.¹¹ Na tržištu Zapadne Europe u 2007. zahtjevi za adhezivima na osnovi organskih otapala iznosili su 12,2 % (300 mil. tona), što je mnogo manje nego za adhezive na vodenoj osnovi oko 47,9 % (1150 milijuna tona). Osebujući trend prema poboljšanju okolišne održivosti industrije adheziva sa stanovišta hlapljivih organskih otapala vidljiv je i iz činjenice da je skupina adheziva na osnovi organskih otapala jedina skupina s negativnom stopom rasta u razdoblju od 2007. do 2010. (–1,5 % godišnje).¹⁸

Iz usporedbe s tržištem Zapadne Europe vidljivo je da je u proizvodnom programu poduzeća Metakem udjel adheziva na vodenoj osnovi manji, udjel reakcijskih adheziva bez otapala sličan, ali adhezivi na osnovi otapala još uvijek predstavljaju veći dio proizvodnog programa. Mogući razlog je i nadalje veliki udjel adheziva na bazi stiren/izopren/stiren-polimera (SIS na slici 2) koji u formulaciji uključuju otapala.

Razvojni program Metakema usmjeren je prema povećanju okolišne održivosti, te je nedavno razvijen i stavljen na tržište alternativni adheziv na osnovi vode i polikloroprenskog lateksa s odgovarajućim svojstvima za tapetarsku namjenu. Međutim cijena ovog proizvoda dvostruko je veća od adheziva na bazi otapala, te je teško očekivati da će ovaj alternativni proizvod, unatoč okolišnoj opravdanosti, naći široku primjenu, sve dok se zakonski ne regulira i ograniči upotreba metilen-klorida u adhezijskim proizvodima. Daljnja rješenja koja bi omogućila povećanje razine održivosti tehnologije sa stanovišta količine hlapljivih organskih otapala zahtijevaju detaljnu analizu proizvodnog programa skupina adheziva na osnovi organskih otapala, kao i istraživanja koja bi našla ekonomski i okolišno isplativa rješenja za odgovarajuću zamjenu alternativnim adhezivima na osnovi vode, koja bitno ne narušava kvalitetu adhezijskog spoja.

Štetnost organskih otapala koja se upotrebljavaju u formulacijama adheziva

Od ukupne proizvodnje adheziva poduzeća Metakem 45,7 % su adhezivi koji sadrže organska otapala (slika 3a). Najviše korišteno otapalo je metilen-klorid (78,4 %) čija godišnja emisija u atmosferu iznosi oko 182 525 litara (tablica 1). Metilen-klorid se upotrebljava u formulaciji adheziva na osnovi stiren/izopren/stiren-polimera, koji se upotrebljavaju u tapetarstvu, za spajanje tvrdih i mekih spužvi, kože i tekstila te za spajanje staklene i kamene vune na drvo, beton i metale u građevinarstvu. Osnovni razlog upotrebe metilen-klorida je njegova nezapaljivost tijekom nanošenja adheziva brizganjem.

Posebna važnost utjecaja otapala na okoliš i ljudsko zdravlje proizlazi iz činjenice da se u formulacijama adheziva otapalo nalazi u vrlo visokom masenom udjelu od oko 70 – 80 %. U okviru ovog rada analizirani su mogući utjecaji najzastupljenijih otapala iz proizvodnog programa poduzeća Metakem (tablica 1) na okoliš i ljudsko zdravlje.

Otapalo metilen-klorid¹⁹ je zasićeni alifatski halogenirani spoj, bez boje, niskog vrelišta, nezapaljiv i dobro je otapalo za velik broj drugih tvari. U atmosferi je metilen-klorid postojan nekoliko mjeseci. U troposferi se razgrađuje na ugljikov dioksid i klorovodik i ne utječe na uništavanje ozonskog

Tablica 1 – Količine otapala emitirane u atmosferu iz adheziva proizvedenih u poduzeću Metakem u 2008. g. i maseni udjeli u ukupnoj količini otapala

Table 1 – Quantity of solvents emitted in the atmosphere from adhesives produced in Metakem in 2008 and mass fraction in total quantity of solvents

Otapalo Solvent	Masa, m/kg Mass, m/kg	Maseni udjel, w/% Mass fraction, w/%
metilen-klorid methylene chloride	182 525	78,4
* acetone/etil-acetat/benzin acetone/ethyl acetate/ gasoline	44 560	19,2
* cikloheksan/benzin/etil-acetat cyclohexane/gasoline/ ethyl acetate	2700	1,2
* metil-etil-keton/benzin/ etil-acetat methyl ethyl ketone/ gasoline/ethyl acetate	700	0,3
acetone ili toluen acetone or toluene	2160	0,9

* smjesa otapala

* mixture of solvents

omotača. Nadalje, ne doprinosi nastajanju smoga ili globalnom zatopljenju. Iz vodenih staništa uglavnom hlapi u zrak, te stoga nema potencijal za bioakumulaciju u vodenim organizmima.

Pravilnim rukovanjem i zaštitom pri radu s metilen-kloridom ili proizvodima koji ga sadrže ovo otapalo ne pokazuje visok rizik. Međutim, inhalacijom veće količine para metilen-klorida dio se metabolizira u ugljikov monoksid, ugljikov dioksid i anorganski klorid. Metabolički proces ugljikova monoksida uključuje stvaranje karboksihemoglobina, što smanjuje sposobnost krvi za prijenos kisika i može pogoršati bolesti srca. Udisanje metilen-klorida (u obujamskim udjelima u zraku $\varphi > 300$ ppm) može uzrokovati reverzibilne učinke na središnji živčani sustav, u početku ošamućenost i glavobolju, a u konačnici može dovesti do gubitka svijesti i smrti. U Europskoj uniji je metilen-klorid klasificiran kao karcinogen kategorije 3, opisan kao "Tvari koje uzrokuju zabrinutost za čovjeka zbog mogućeg karcinogenog djelovanja. Dostupne informacije nisu dostatne za zadovoljavajuću procjenu karcinogenosti iako postoje neki dokazi iz odgovarajućih studija na životinjama da se tvari klasificira u kategoriji 2". Metilen-klorid mora biti označen kao štetan (Xn), uz oznaku upozorenja R40 ("Ograničena saznanja o karcinogenim učincima").¹⁹

Prema dostupnim podatcima²⁰ za otapalo acetone, ispitivanja inhalacije provedena na štakorima pokazala su povratno sniženje apsolutne mase mozga, dok utjecaj na ostale organe nije zamijećen. Otapalo acetone koje je za ljude znatno manje toksično od većine industrijski upotrebljivih otapala, ipak može izazvati neurološke i druge promjene, uključujući glavobolje i vrtoglavicu. Vrlo visoke koncentracije acetona mogu izazvati kardiorespiratorno zatajenje i smrt. U okolišu se acetone lako razgrađuje, te je čak i u slučaju izlivanja acetona u vodene tokove vrlo mala vjerojatnost da će zamjetno negativno utjecati na ekosustav.

Otapalo etil-acetat^{21,22} iritira dišni sustav te pri visokim koncentracijama uzrokuje narkozu i smanjenje funkcija rada srca. Ispitivanja provedena na zečevima pokazuju da dulje izlaganje etil-acetatu uzrokuje oštećenje jetre, anemiju i sl. Kod ljudi etil-acetat uzrokuje iritaciju očiju te gornjih dišnih putova, iritaciju kože, crvenilo i sl. Kronična izloženost etil-acetatu može uzrokovati anemiju s leukocitozom (kratkotrajno povećanje broja bijelih krvnih stanica) što dalje uzrokuje oštećenje jetre i bubrega. Ako se etil-acetat ispušta u tlo, dolazi do isparavanja do određene granice. Iz vode etil-acetat vrlo brzo hlapi, tijekom jednog dana, a u zraku se trenutno razgrađuje zbog fotokemijske reakcije. Provedena ispitivanja upućuju da etil-acetat nije bitno bioakumulativan.

Prema podacima za benzin,²³ udisanje koncentriranih para djeluje iritirajuće na dišne putove, može izazvati glavobolju, vrtoglavicu, malaksalost te povraćanje. Kratkotrajni kontakt benzina s kožom može uzrokovati iritaciju ili dermatitis. Benzin je klasificiran kao karcinogen s obzirom da sadrži spojeve koji su definirani kao karcinogeni (benzen, etilbenzen i dr.). Bezolovni benzin ima kratkotrajnu toksičnost na vodene organizme. Komponente benzina su topljive u vodi, što je razlog toksičnosti, ali su također lako hlapljive te mikrobiološki razgradljive.

Na temelju karakteristika otapala koji se upotrebljavaju u adhezijskim formulacijama u tvornici Metakem može se zaključiti da nisu štetni za okoliš u smislu negativnog utjecaja na ozonski omotač ili bioakumulaciju. Međutim sva otapala u visokim koncentracijama ili dugotrajnom inhalacijom mogu ozbiljno ugroziti ljudsko zdravlje, te je potrebna osobita pažnja pri upotrebi adheziva koji u formulaciji sadrže ova otapala.

Otapala koja se upotrebljavaju u adhezijskim formulacijama u Metakemu (metilen-klorid, aceton, etil-acetat) spadaju u visokotonažne kemikalije na području Europske unije (> 1000 t) te se prema odredbi REACH do prosinca 2010. godine zahtijeva njihova registracija. Ta uredba odnosi se na sve tvrtke koje proizvode, uvoze ili upotrebljavaju pojedina otapala u količinama od jedne ili više tona godišnje. Nužno je da se tijekom proizvodnje, uvoza i uporabe tvari, odnosno njihova stavljanja na tržište postupa s odgovarajućom odgovornošću, koja je potrebna da se u realnim uvjetima izbjegnu štetni učinci na zdravlje ljudi i okoliš. Proizvođači i uvoznici dužni su osigurati podatke o svojstvima tvari koje proizvode, odnosno uvoze, podatke koristiti kod ocjenjivanja rizika te utvrditi i preporučiti odgovarajuće mjere upravljanja rizikom. Ulaskom Republike Hrvatske u EU i sve hrvatske tvrtke postaju obveznici poštivanja REACH-a. Stoga se zakonska regulativa u Republici Hrvatskoj već sad kontinuirano usklađuje s europskom kroz stalne promjene Zakona o kemikalijama.²⁴

Zaključak

Ocjena okolišne održivosti tehnologije adheziva uključuje analizu podrijetla ulaznih sirovina sa stanovišta obnovljivosti izvora za njihovo dobivanje, prije svega osnovne polimerne komponente u formulaciji adhezijskih produkata. Drugi važan čimbenik održivosti su formulacije adheziva koje mogu biti na bazi organskih otapala, bez otapala ili danas preferirano na bazi vode, što pozitivno utječe na

okolišnu održivosti i prihvatljivost tehnologije. Usporedna analiza europskih trendova i proizvodnog programa poduzeća Metakem pokazala je sličnosti i razlike koje se prije svega odnose na za sada još uvijek velik udjel adhezijskih proizvoda na bazi organskih otapala u Metakemu, koji prema pokazateljima imaju u Europi trend sniženja upravo zbog štetnosti za okoliš.

S obzirom na podrijetlo sirovina za osnovnu polimernu komponentu u formulacijama adheziva analiza je pokazala da se velik dio adheziva u Europi i Republici Hrvatskoj, na temelju primjera poduzeća Metakem, zasniva na sintetskim polimernim materijalima koji se dobivaju od neobnovljiva izvora, nafte. Stoga čimbenik izvora glavnih sirovina za adhezive danas ozbiljno narušava održivost tehnologije adheziva. Zaključak upućuje na nužnost pronalazanja izvora prirodnih polimernih sirovina za proizvodnju bioadheziva koji trebaju odgovarati po kvaliteti i neće biti isključivo ovisni o nafti.

Vrlo važan kriterij okolišne održivosti proizvodnje i primjene adheziva je sadržaj hlapljivih organskih otapala u formulacijama adheziva. S tim u vezi sve više prevladavaju adhezivi na bazi vode ili bez otapala radi zaštite okoliša i ljudi.

Regulative Europske komisije koje uključuju direktive o emisiji otapala, o donjoj granici nacionalne emisije, o integriranoj prevenciji i kontroli onečišćenja usmjerene su na ukupno smanjenje emisije hlapljivih organskih spojeva.

Popis kratica

List of abbreviations

CMC	– karboksimetilceluloza – carboxymethyl cellulose
CR	– polikloropren – polychloroprene
EVAC	– etilen/vinil-acetat – ethylene/vinyl acetate
PAK	– poliakrilat – polyacrylate
PUR	– poliuretan – polyurethane
PVAC	– poli(vinil-acetat) – poly(vinyl acetate)
REACH	– Registracija, evaluacija, autorizacija i ograničavanje kemikalija – Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of CHemicals
SIS	– stiren/izopren/stiren – styrene/isoprene/styrene

Literatura

References

1. H. C. Zhang, T. C. Kuo, H. Lu, Environmentally Conscious Design and Manufacturing: A State-of-the-Art Survey, *J. Manuf. Syst.* **16** (1997) 352–371.
2. D. E. Packham, Adhesive technology and sustainability, *Int. J. Adhes. Adhes.* **29** (2009) 248–252.

3. J. Geldermann, N. H. Peters, S. Nunge, O. Rentz, Best available techniques in the sector of adhesives application, *Int. J. Adhes. Adhes.* **24** (2004) 85–91.
4. C. A. Finch, Renewable sources of adhesives, u D. E. Packham (ur.), *Handbook of Adhesion*, John Wiley & Sons, West Sussex, 2004., str. 400–405.
5. L. Yu, K. Dean, L. Li, Polymer blends and composites from renewable resources, *Prog. Polym. Sci.* **31** (2006) 576–602.
6. Y. Liu, K. Li, Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood, *Int. J. Adhes. Adhes.* **27** (2007) 59–67.
7. A. P. Haag, G. G. Geesey, M. W. Mittleman, Bacterially derived wood adhesive, *Int. J. Adhes. Adhes.* **26** (2006) 177–183.
8. S. H. Imam, S. H. Gordon, L. Mao, L. Chen, Environmentally friendly wood adhesive from a renewable plant polymer: characteristics and optimization, *Polym. Degrad. Stab.* **73** (2001) 529–533.
9. H. Onusseit, The influence of adhesives on recycling, *Resources, Conservation and Recycling* **46** (2006) 168–181.
10. J. Geldermann, H. Schollenberger, O. Rentz, G. Huppel, L. van Oers, C. France, B. Nebel, R. Clift, A. Lipkova, S. Saetta, U. Desideri, T. May, An integrated scenario analysis for the metal coating sector in Europe, *Technol. Forecast. Soc. Change* **74** (2007) 1482–1507.
11. J. O. Metzger, M. Eissen, Concepts on the contribution of chemistry to a sustainable development. Renewable raw materials, *C. R. Chimie* **7** (2004) 569–581.
12. P. A. Voss, Water based adhesives – Solventless Lamination Reduces Flexible Packaging VOCS, *FLEXO Magazine*, 2002., str. 1–4. URL: <http://www.pneac.org/sheets/flexo/waterbased-adhesives.pdf> (25. 5. 2010.)
13. Council directive 1999/13/EC on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations, *Official Journal of the European Communities* (1999) L85/1–L85/22.
14. Directive 2008/1/EC of the European Parliament and of the Council concerning integrated pollution prevention and control, *Official Journal of the European Union* (2008) L24/8–L24/29.
15. Directive 2001/81/EC of the European Parliament and of the Council on national emission ceilings for certain atmospheric pollutants, *Official Journal of the European Communities* (2008) L309/22–L309/30.
16. Uredba o emisijskim kvotama određenih onečišćujućih tvari u Republici Hrvatskoj, *Narodne novine* 141/08.
17. Program postupnog smanjivanja emisija za određene onečišćujuće tvari u Republici Hrvatskoj za razdoblje do kraja 2010. godine, s projekcijama emisija za razdoblje od 2010. do 2020. godine, *Narodne novine* 152/09.
18. FEICA – Fédération Européenne des Industries de Colles et Adhésifs, *The European Adhesives and Sealants Market 2007–2010*, CHEM Research GmbH (2008).
19. URL: <http://www.eurochlor.org/upload/documents/document436.pdf> (25. 5. 2010.)
20. URL: <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/67641.pdf> (25. 5. 2010.)
21. URL: <http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/ethylacetate/recognition.html> (25. 5. 2010.)
22. URL: <http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/e2850.htm> (25. 5. 2010.)
23. URL: <http://www.firstfuelbank.com/msds/Tesoro.pdf> (25. 5. 2010.)
24. a) Zakon o kemikalijama, *Narodne novine* 150/05
b) Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o kemikalijama, *Narodne novine* 53/08.

SUMMARY

Analysis of the Environmental Sustainability of the Adhesive Technology

*M. Jović, Z. Buhin, I. Krobot,^a and S. Lučić Blagojević**

The most important factors that influence the sustainability of the adhesive technology are the sources of raw materials, energy consumption in the production process, and impact on environmental pollution. The usual formulation of the adhesive contains base polymer component derived mostly from non-renewable sources of oil and various other additives, and in some types of adhesives the liquid media are organic solvents or water. The environmental sustainability of the adhesive technology depends on the justification of the choice of raw material and additives, and especially today, the decreasing fraction of organic solvents in the formulations.

This paper presents an analysis of production and shares of certain types of adhesives, depending on the polymer component in Western Europe in comparison with the production program of Croatian small-medium manufacturer Metakem d. o. o., Ludbreg.

From the comparison of the presented data for the factory Metakem and the Western European market (Fig. 1), it is evident that Metakem's manufacturing program includes products for almost all major market segments that use adhesives. Differences in the percentage share reflects Metakem production capability, but also the demand for some types of glue on the local market. From the data presented, it is evident that adhesives have a very wide application and occupy an important position in many other industries. Hence, the sustainability of the adhesive technology is extremely important.

Considering the origin of raw polymer materials in Metakem production program, as well as in the Western European market (Fig. 2), the analysis has revealed that most of the adhesives product range is based on synthetic polymeric materials obtained from non-renewable sources of oil. Thus, today's bioadhesives research topics are focused on finding new sources of polymer materials based on natural raw materials, which can meet the appropriate quality requirements compared with those achieved by adhesive formulations based on synthetic polymers.

An important criterion of environmental sustainability is the lower content of volatile organic compounds in the adhesive. Compared to the Western European market, it is evident that solvent-based adhesives are still an essential part of Metakem's production program (Fig. 3). Based on the characteristics of the solvents used in adhesive formulations at Metakem (Table 1) it can be concluded that they are not harmful to the environment in terms of negative impact on the ozone layer or bioaccumulation. However, all the solvents in high concentrations or prolonged inhalation may seriously endanger human health, and therefore special attention is required when these solvents are used in adhesive formulations. Generally, there is an increasing trend in production of water-based adhesives in the world because of environmental acceptability and mandatory legal regulations. Therefore, Croatia can also expect a more significant growth in water-based adhesives.

*Faculty of Chemical Engineering and Technology,
University of Zagreb, Marulićev trg 19,
10 000 Zagreb, Croatia*

^a *Metakem d. o. o., Frankopanska 64, Ludbreg, Croatia*

*Received June 16, 2010
Accepted November 19, 2010*