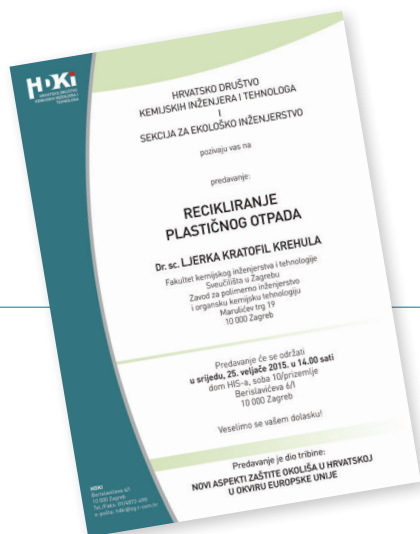


ZAŠTITA OKOLIŠA

Uređuje: Vjeročka Vojvodić



Predstavljamo članak temeljen na predavanju dr. sc. *Ljerke Kratofil Krehula* "Recikliranje plastičnog otpada", održanom 25. veljače 2015. u sklopu tribine "Novi aspekti zaštita okoliše u Hrvatskoj u okviru Europske unije", koju organiziraju *Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI)* i *Sekcija za ekološko inženjerstvo*.

Vjeročka Vojvodić

Ljerka Kratofil Krehula*

Recikliranje plastičnog otpada

U radu je dan pregled višegodišnjeg znanstvenog rada istraživačke grupe s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, sa Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju. Istraživanja obuhvaćaju recikliranje otpadnog poli(etilen-tereftalata) mehaničkim i kemijskim postupcima i recikliranje polietilena, a provela ih je istraživačka grupa: prof. dr. sc. Jasenka Jelenčić, prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgjić, dr. sc. Zvonimir Katančić, dr. sc. Anita Ptiček Siročić i dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula.

Uvod

Povećane količine plastičnog otpada, bez učinkovitog postupka zbrinjavanja, dovode do onečišćenja okoliša i brojnih drugih negativnih posljedica. Zbog toga je važan dobar sustav gospodarenja otpadom koji obuhvaća prevenciju nastanka otpada, minimiziranje količine otpada, ponovnu upotrebu kad god je to moguće te različite postupke zbrinjavanja od kojih iznimnu važnost te ekološku dobrobit donose različiti postupci recikliranja. U prošlosti se plastični otpad zbrinjavao uglavnom odlaganjem te spaljivanjem bez iskorištenja energije što su ekološki i ekonomski iznimno neprihvatljivi postupci pa se u velikoj mjeri nastoje izbjegavati, a danas se sve više provode različiti postupci recikliranja (mehaničko, kemijsko, energijsko). Osim što recikliranje ima u cilju održivost u smislu smanjenja otpada, pridonosi i smanjenju uporabe neobnovljivih izvora, tj. nafte iz koje se dobivaju polazne komponente (monomeri) za sintezu polimera. Dakle, recikliranje znači i ponovno kruženje, odnosno ponovnu upotrebu plastičnog otpada. Svaki uspješan postupak recikliranja počinje pripremom otpadnog materijala i uključuje sljedeće postupke: prikupljanje, razdvajanje, pranje i usitnjavanje.¹

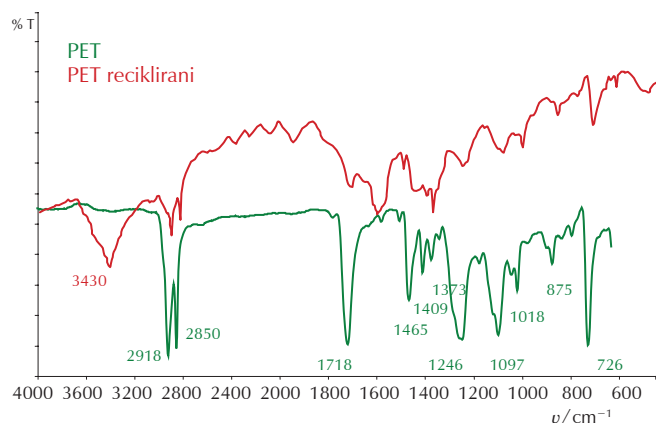
Recikliranje poli(etilen-tereftalata)

Zbog intenzivne upotrebe polimernih materijala za pakiranje prehrambenih i neprehrambenih proizvoda, najveća količina plastičnog otpada potječe upravo od ambalaže. Jedan od najčešće upotrebljivanih ambalažnih polimernih materijala svakako je poli(etilen-tereftalat), PET, koji ima izvrsna fizikalna, mehanička, električna i toplinska svojstva kao što su: žilavost, niski stupanj apsorpcije vode, dobra čvrstoća, tvrdoća i postojanost na udarce. Izvrstan je ambalažni materijal jer je lagan i nelomljiv, postojan na djelovanje većine kemikalija, ima odličnu dimenzijsku stabilnost, može odoljeti deformacijama i slabljenju kroz dulje razdoblje, nema miris i neutralan je u pogledu utjecaja na okus (miris).² Njegova najzastupljenija primjena kao ambalažnog materijala pakiranje je osvežavajućih pića, vode i mlijeka. Također se upotrebljava za pakiranje neprehrambenih proizvoda, primjerice deterdženata i kozmetike. Ovako intenzivnom upotrebom PET-a stvara se velika količina otpada koju je potrebno zbrinuti na odgovarajući način.

Mehaničko recikliranje PET-a

Prvi postupak mehaničkog recikliranja PET-boca proveden je 1977. godine. Prednosti postupka mehaničkog recikliranja PET-a niski su troškovi i malen negativan utjecaj na okoliš dok su nedostaci toplinska i hidrolitička degradacija PET-a tijekom prerade zbog visokih temperatura i mehaničkih naprezanja što može uzrokovati slabljenje svojstava recikliranog materijala. Dakle, postupak prerade PET-a pri visokim temperaturama može uzrokovati promjene u njegovoj strukturi te depolimerizaciju.^{3,4} Slika 1 prikazuje FTIR-spektar PET-a te PET-a nakon postupka mehaničkog recikliranja. Iz rezultata je vidljivo da se recikliranjem gubi karakterističan izgled spektra PET-a, dolazi do pada intenziteta vrpca karakterističnih za polimer PET (posebno za $-CO$ skupine na 1718 cm^{-1} i za $-COO$ skupine na 1246 cm^{-1}) Taj pad intenziteta karakterističnih vrpca za PET uzrokovan je depolimerizacijom polimera PET-a i nastankom kraćih lanaca, tj. oligomera. Također se javlja vibracijska vrpca na 3400 cm^{-1} za hidroksilne skupine koje nastaju kao posljedica degradacije.

* Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Savska cesta 16/II, 10 000 Zagreb
e-pošta: krehula@fkit.hr

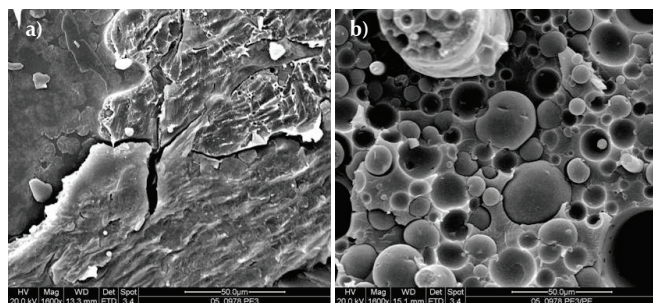


Slika 1 – FTIR-spektar čistog polimera PET-a i PET-a nakon postupka recikliranja

Drugi problem prilikom recikliranja moguća je prisutnost nečistoća u PET-u, tj. drugih polimernih materijala (polietilena (PE) i polipropilena (PP) koji potječu od čepova za boce te poli(vinil-klorida) (PVC) od kojeg mogu biti izrađene etikete za boce). Te je materijale važno u što većoj mjeri ukloniti tijekom procesa pripreme PET-a za recikliranje jer zbog svoje nekompatibilnosti s PET-om uzrokuju nastanak recikliranog PET-a oslabljenih mehaničkih svojstava, tj. niže kvalitete. PE i PP uklanjaju se od PET-a postupkom pranja jer, zbog gustoće manje od gustoće vode, plutaju na vodi dok PET tone pa se PE i PP lako uklanjaju s površine vode za pranje. PVC se uklanja grijanjem PET-a na 230 °C pri čemu PVC degradira i pocrni.³ Ukoliko se PET reciklira kao heterogeni polimerni materijal, tj. s određenom, ali u pravilu vrlo malenom količinom drugih polimernih materijala (PE, PP ili PVC), takvo je recikliranje moguće, ali je tada u polimerne mješavine nužno dodati kompatibilizator zbog nekompatibilnosti PET-a s navedenim polimerima. Dodavanje kompatibilizatora omogućuje zadržavanje dobrih svojstava materijala, a to je važno zato što se smanjuju troškovi koji su potrebni za odvajanje nekompatibilnih materijala.

Nasuprot tome, kod polimernih mješavina bez kompatibilizatora dolazi do separacije faza što rezultira slabim mehaničkim svojstvima i nemogućnošću upotrebe tako recikliranog materijala. Kompatibilizator može biti treći polimer, blok kopolimer, cijepljeni kopolimer, funkcionalni monomer ili punilo.⁵ Njihovom upotrebom postiže se poboljšana kompatibilnost zbog interakcija kompatibilizatora i komponenata polimerne mješavine. Kompatibilizatori smanjuju slobodnu energiju površine i povećavaju adheziju na granici faza.

Na slici 2a) prikazana je polimerna mješavina PET97/PE3 (97 mas. % PET-a i 3 mas. % HDPE) bez kompatibilizatora, dok je na slici 2b) polimerna mješavina PET97/PE3K s kompatibilizatorom (EPDM/HDPE 90 : 10).



Slika 2 – Polimerna mješavina a) bez kompatibilizatora – PET97/PE3 i b) s kompatibilizatorom – PET97/PE3K

Zbog sličnosti u kemijskom sastavu došlo je do uspostavljanja interakcija kompatibilizatora s obje faze u polimernoj mješavini. Zbog prisutnih etilenskih sekvenci u EPDM-u dolazi do interakcija s dispergiranim fazom, tj. s HDPE-om, a i s matricom PET-a, također zbog etilenskih sekvenci.^{6,7} Time se postiže bolja dispergiranoost i nastaje finija morfologija polimerne mješavine.

Poboljšanje svojstava polimernih mješavina PET/HDPE dodatkom kompatibilizatora pokazuju i vrijednosti masenog protoka taljevine (MFR), tablica 1, koje su niže za polimerne mješavine pripravljene s kompatibilizatorom. Ovo poboljšanje može se objasniti uspostavljenim interakcijama između komponenata polimerne mješavine nakon dodatka kompatibilizatora.

Tablica 1 – Rezultati masenog protoka taljevine polimernih mješavina PET/HDPE te polimernih mješavina PET/HDPE pripremljenih s kompatibilizatorom

Uzorak	MFR/(g/ 10 min)
PET97/PE3	7,718
PET97/PE3K	5,754
PET95/PE5	14,379
PET95/PE5K	10,578

Da bi reciklirani PET bio prikladan za upotrebu u kontaktu s namirnicama, tj. upotrebljavao se kao ambalažni materijal za prehrambene proizvode, potrebna je stroga kontrola procesa, tj. prisutne nečistoće moraju biti prisutne samo u dozvoljenim koncentracijama.^{3,8} Provede se namjerni testovi onečišćenja da bi se oponašala upotreba PET boca, koje se nekad pri sekundarnoj upotrebi upotrebljavaju za čuvanje kemikalija, deterdženata itd. Ako mehanički reciklirani PET ne zadovoljava zahtjeve zdravstvene ispravnosti i/ili nema dovoljno dobra mehanička i reološka svojstva da bi se upotrebljavao za boce za pakiranje napitaka, upotrebljava se za ostale namjene kao što su filmovi i folije za prehrambene proizvode, za poliesterska vlakna (izrada odjeće, tepiha, sportske opreme), u građevinskoj industriji kao električni izolator, za izradu namještaja, u automobilskoj industriji i za dijelove kućanskih aparata.³

Kemijsko recikliranje PET-a

Kemijsko recikliranje PET-a obuhvaća postupke depolimerizacije te, ovisno o primijenjenim metodama i reakcijskim uvjetima, rezultira potpunom depolimerizacijom do monomera ili djelomičnom depolimerizacijom do različitih vrsta oligomera. Metode koje se najčešće primjenjuju za kemijsko recikliranje PET-a su glikoliza i hidroliza (alkalna depolimerizacija).³ Kemijsko recikliranje PET-a, tj. depolimerizacija PET-a postupkom glikolize, u prisutnosti etilen-glikola, rezultira nastajanjem monomera bis-hidroksietilen-tereftalata (BHET), etilen-glikola (EG) te različitih vrsta oligomera. Udio etilen-glikola značajan je za tijek reakcije jer pomiče kemijsku ravnotežu ka depolimerizaciji PET-a. Monomeri EG i BHET mogu se upotrebljavati kao monomeri za proizvodnju PET-a, a nastali oligomeri kao intermedijari za proizvodnju različitih vrsta nezasićenih poliesterata ili poliuretana.⁹ Kao katalizator za reakciju glikolize upotrebljava se cinkov acetat.

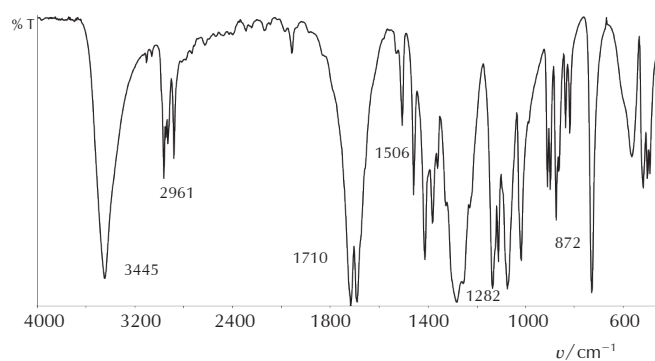
Nakon postupka glikolize uzorci degradiranog PET-a ekstrahiraju se vodom. Vodotopljivi dio uzorka predstavlja monomer BHET i naziva se vodotopljivom frakcijom, WSCF (engl. *water soluble crystallizable fraction*), dok dio uzorka netopljiv u vodi predstavlja degradirani PET razložen na različite oligomere i označava se kao WIF (engl. *water insoluble fraction*). Reakcije glikolize provedene su pri dvije različite temperature: 170 i 190 °C i s dva različita molarna omjera polaznih reaktanata poli(etilen-tereftalat)/etilen-glikol 1 : 5 i 1 : 18 radi ispitivanja utjecaja reakcijskih uvjeta

na učinkovitost recikliranja. Udjeli produkata reakcija glikolize PET-a provedenih u različitim vremenskim intervalima prikazani su u tablici 2. Iz rezultata je vidljivo da, kada se reakcija glikolize provodi kratko vrijeme, uglavnom dolazi do nastajanja oligomera, no produljenim vremenom reakcije povećava se udio nastalih monomera. Takvi su rezultati očekivani jer je poznato da tijekom depolimerizacije polimera dolazi do cijepanja osnovnog polimernog lanca na manje lance, a potom na oligomere koji s vremenom reakcije depolimerizacije postaju manji sve dok se ne razlože na monomere. Najveća količina nastalih monomera BHET-a i EG-a dobivena je reakcijom koja je vođena 6 sati pri 190 °C, pri molarnom omjeru PET/EG 1 : 18. S druge strane, stupanj depolimerizacije za reakcije provedene pri 170 °C uz molarni omjer PET/EG 1 : 5 vrlo je nizak, čak i za reakcije provedene u duljim razdobljima. To se objašnjava niskom topljivošću PET-a u EG-u pri temperaturi od 170 °C. Na količinu nastalog monomera EG-a jako utječe molarni omjer PET/EG i veća je količina EG-a dobivena uz molarni omjer PET/EG 1:18. Dobiveni oligomeri PET-a također su značajan produkt kemijskog recikliranja jer se upotrebljavaju kao intermedijari za dobivanje drugih polimera.

Tablica 2 – Maseni udjeli produkata nastalih depolimerizacijom PET-a postupkom glikolize pri različitim uvjetima

vrijeme depolimerizacije t/h	BHET (WSCF) mas. %	oligomeri (WIF) mas. %	EG mas. %
T = 170 °C, PET/EG 1 : 5			
0,5	0,67	99,18	0,15
1	0,85	98,91	0,24
2	0,90	98,80	0,30
3	1,24	98,38	0,38
4	1,48	98,06	0,46
5	2,66	96,67	0,67
T = 190 °C, PET/EG 1 : 5			
1	0,66	99,10	0,24
2	1,84	96,83	1,33
3	2,30	95,26	2,44
6	5,36	88,87	5,77
T = 190 °C, PET/EG 1 : 18			
1	0,95	92,15	6,9
2	2,71	89,39	7,9
3	3,48	87,73	8,79
6	5,72	82,90	11,38

Nastanak monomera BHET-a potvrđen je FTIR spektroskopijom, slika 3.



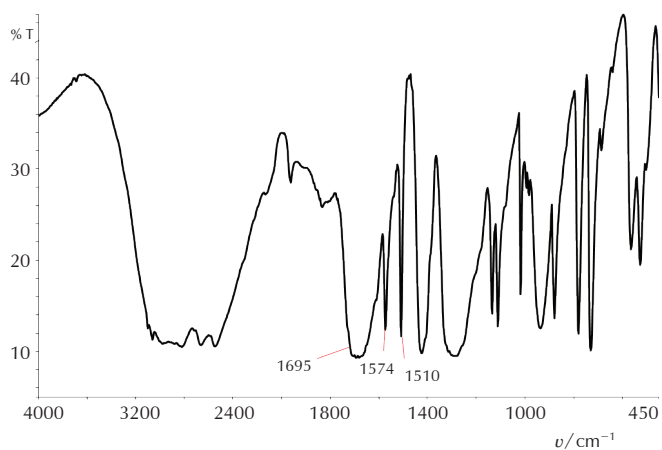
Slika 3 – FTIR-spektar monomera BHET-a

Značajniji stupanj depolimerizacije PET-a postiže se primjenom jačih reakcijskih uvjeta kao što je prisutnost jake baze provedenjem postupka alkalne depolimerizacije. Kemijsko recikliranje PET-a, tj. razlaganje postupkom alkalne depolimerizacije zapravo je hidroliza PET-a katalizirana natrijevim hidroksidom. Produkti reakcije su etilen-glikol i natrijev tereftalat, Na₂TPA. Maseni udjeli produkata dobivenih postupkom alkalne depolimerizacije prikazani su u tablici 3.

Tablica 3 – Maseni udjeli produkata nastalih reakcijama alkalne depolimerizacije PET-a pri različitim uvjetima

vrijeme depolimerizacije t/h	oligomeri mas. %	EG mas. %	Na ₂ TPA mas. %
T = 170 °C, PET/EG 1 : 5			
0,5	90,97	7,72	1,31
1	90,87	7,69	1,44
1,5	90,73	7,97	1,30
2	89,52	9,18	1,30
3	83,14	15,56	1,30
T = 170 °C, PET/EG 1 : 18			
0,5	16,45	81,21	2,34
1	28,36	70,39	1,25
1,5	12,42	86,23	1,35
2	10,35	88,30	1,35
3	5,21	93,41	1,38

Rezultati, tj. maseni udjeli monomera EG i Na₂TPA pokazuju visok stupanj depolimerizacije PET-a u relativno kratkom vremenu. Alkalna depolimerizacija iznimno je brza kada je početni udio EG-a znatno veći (PET/EG = 1 : 18) gdje udio nastalih monomera EG + Na₂TPA već za jedan sat iznosi 71,64 %. Povećani udio EG-a katalizira reakciju alkalne depolimerizacije jer pomiče kemijsku ravnotežu u smjeru nastajanja monomera. Na kraju postupka depolimerizacije PET-a određen je maseni udio oligomera kao kruti dio u reakcijskoj smjesi, a monomeri EG i Na₂TPA nalaze se u filtratu. Iz rezultata u tablici 3 vidljivo je da se reakcijom alkalne depolimerizacije, provedenom s omjerom reaktanata PET/EG 1 : 18, postiže neusporedivo veći stupanj depolimerizacije u usporedbi s omjerom reaktanata 1 : 5. Tako je za tri sata reakcije depolimerizacije pri omjeru PET/EG 1 : 18 stupanj depolimerizacije jako velik (oko 95 %). Filtrat reakcijske smjese titrira se kloridnom kiselinom i iz utroška kiseline kojom se titrira preostali NaOH izračuna se masa nastalog natrijevog tereftalata. Produkt alkalne depolimerizacije natrijev tereftalat sol je tereftalne kiseline, a ona je jedan od monomera u sintezi PET-a.



Slika 4 – FTIR-spektar monomera tereftalne kiseline

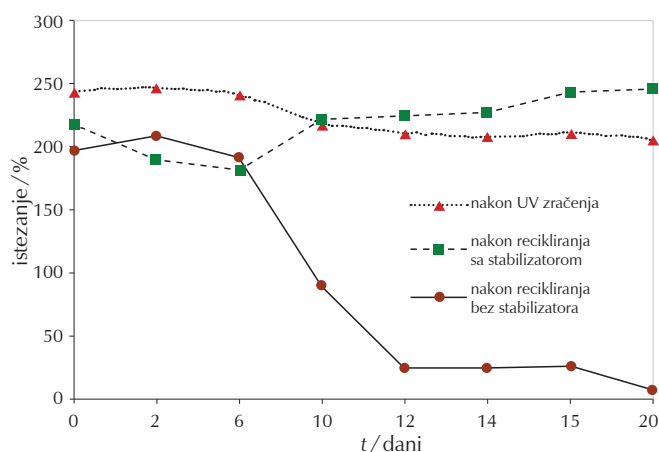
Nastali natrijev tereftalat prevede se u tereftalnu kiselinu, TPA, zakiseljavanjem reakcijske smjese koncentriranom kloridnom kiselinom, a tereftalna kiselina istaloži se iz otopine kao bijeli talog, koji je potvrđen FTIR-spektroskopijom, slika 4.

Usporedbom navedenih rezultata s količinom monomera nastalih reakcijama glikolize vidljivo je da je postupak alkalne depolimerizacije učinkovitiji iako je proveden pod istim uvjetima kao i postupak glikolize.^{10,11}

Recikliranje polietilena

Vrlo velik udio u otpadu iz kućanstva ima i polietilen: polietilen niske gustoće (LDPE) koji se upotrebljava za izradu vrećica i folija te polietilen visoke gustoće (HDPE) koji se upotrebljava za izradu boca, posuda i spremnika za pakiranje prehrambenih proizvoda te deterdženata i različitih kozmetičkih proizvoda. Za uspješno recikliranje polietilena važna je kontinuirana dobava otpadnog materijala što se još, nažalost, ne provodi u Hrvatskoj, ali se provodi u brojnim zemljama EU-a.

Primjer recikliranja LDPE-a recikliranje je polietilenskih folija koje se upotrebljavaju za prekrivanje plastenika. Kako se one upotrebljavaju u vanjskim uvjetima, izložene su djelovanju UV zračenja, promjenama temperature te utjecaju vlage (oborine). Vrlo dobar pokazatelj utjecaja UV zračenja i topline na polietilenske filmove svakako su njihova mehanička svojstva. Rezultati mehaničkih svojstava filmova LDPE/LLDPE (nakon provedenog UV i toplinskog tretmana, kao i nakon mehaničkog recikliranja) dani su na slici 5. Prikazano je istezanje uzoraka nakon provedene UV degradacije te nakon recikliranja. Vidljivo je da vrijednosti istezanja padaju tijekom provođenja postupka UV zračenja. Na poboljšanje kvalitete ovako degradiranog polimernog materijala tijekom procesa mehaničkog recikliranja (prerade u talini) može se utjecati dodatkom stabilizatora za recikliranje. Očekuje se da će starení materijal nakon recikliranja pokazati bolja svojstva, posebno istezanje.¹² Tako je iz rezultata nakon recikliranja vidljivo da kod materijala koji je pokazao pad mehaničkih svojstava nakon izloženosti UV degradaciji dolazi do oporavka, tj. poboljšanja mehaničkih svojstava nakon recikliranja. Taj se učinak pripisuje djelovanju stabilizatora za recikliranje tijekom procesa recikliranja. On djeluje kao proizvođač polimernih lanaca jer reagira s polimernim radikalima nastalim pod utjecajem UV zračenja i topline. Dakle, tijekom prerade u talini materijal se oporavlja, polimerni se radikali povezuju, lanci se produljuju, odnosno različiti "defekti" nastali tijekom starenja sada se homogeniziraju i neutraliziraju što utječe na oporavak svojstava ispitivanih folija LDPE/LLDPE.¹³



Slika 5 – Istezanje filmova LDPE/LLDPE nakon UV zračenja te nakon recikliranja sa stabilizatorima za recikliranje ili bez njih

Zaključak

Plastični otpad ima negativan utjecaj na okoliš jedino ako se odlazi na odlagališta jer u većini slučajeva polimerni materijali nisu biorazgradljivi. Otpad polimernih materijala vrijedna je sirovina za recikliranje i razvoj procesa recikliranja doprinosi održivom razvoju. Kao učinkoviti procesi recikliranja plastičnog otpada pokazali su se mehaničko, kemijsko i energijsko recikliranje.

Dobivanje mehanički recikliranog PET-a dobrih svojstava uz prisutnost polietilenskih nečistoća moguće je dodatkom prikladnog kompatibilizatora te pažljivom kontrolom procesa recikliranja kako bi se u što većoj mjeri izbjegla degradacija. Postupak alkalne depolimerizacije (hidrolize) PET-a vrlo je učinkovit proces kemijskog recikliranja i rezultira velikom količinom nastalih monomera.

Iznimno je važno dobro organizirati sustav prikupljanja otpada te educirati i poticati potrošače na odvojeno sakupljanje različitih vrsta otpada.

Literatura

1. J. Scheirs, *Sorting and Separation Techniques* u J. Scheirs: *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1998., str. 2.
2. F. Awaja, D. Pavel, *Recycling of PET*, *Eur. Polym. J.* **41** (7) (2005) 1453–1477, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005>.
3. J. Scheirs, *Recycling of PET* u J. Scheirs: *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1998., str. 121.
4. Lj. Kratofil Krehula, Z. Hrnjak-Murgić, B. Andričić, J. Jelenčić, *Study of PET Depolymerization during the Recycling*, *e-Polymers* **089** (2008) 1–12.
5. D. R. Paul, J. W. Barlow, H. Keskkula, *Polymer Blends* u H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges (ur.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 12, John Wiley & Sons, New York 1985., str. 399.
6. Lj. Kratofil, Z. Hrnjak-Murgić, J. Jelenčić, B. Andričić, T. Kovačić, V. Merzel, *Study of the Compatibilizer Effect on Blends Prepared of Waste Poly(Ethylene-Terephthalate) and High Density Polyethylene*, *Int. Polym. Proc.* **21** (3) (2006) 328–335, doi: <http://dx.doi.org/10.3139/217.0123>.
7. Lj. Kratofil Krehula, Z. Hrnjak-Murgić, J. Jelenčić, *Study of masterbatch effect on miscibility and morphology in PET/HDPE blends*, *J. Adhes. Sci. Technol.* **29** (2) (2015) 74–93, doi: <http://dx.doi.org/10.1080/01694243.2014.975913>.
8. N. Dimitrov, Lj. Kratofil Krehula, A. Ptiček Siročić, Z. Hrnjak-Murgić, *Analysis of Recycled PET Bottles Products by Pyrolysis-Gas Chromatography*, *Polym. Degrad. Stab.* **98** (5) (2013) 972–979, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.013>.
9. G. Güçlü, A. Kaşgöz, S. Özbudak, S. Özgümüş, M. Orbay, *Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes in xylene*, *J. Appl. Polym. Sci.* **69** (12) (1998) 2311–2319.
10. Lj. Kratofil, magistarski rad "Zbrinjavanje otpadnih polimernih boca (polietilen i poli(etilen-tereftalat)) kroz pripremu različitih polimernih mješavina", Zagreb, 2004.
11. Lj. Kratofil Krehula, Z. Hrnjak-Murgić, J. Jelenčić, B. Andričić, *Evaluation of Poly(ethylene-terephthalate) Products of Chemical Recycling by Differential Scanning Calorimetry*, *J. Polym. Environ.* **17** (1) (2009) 20–27, doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-009-0121-3>.
12. F. P. La Mantia, J. L. Gardette, *Improvement of the mechanical properties of photooxidized films after recycling*, *Polym. Degrad. Stab.* **75** (1) (2002) 1–7, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00199-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00199-9).
13. Lj. Kratofil Krehula, A. Ptiček Siročić, Z. Hrnjak-Murgić, J. Jelenčić, *Recycling of low density polyethylene greenhouse film exposed to pre-ageing*, *Environmental Management; Trends and Results, SEM 2007, 2007.*, str. 95–104.