

## روش‌های بازیافت بطری‌های ضایعاتی پلی‌اتیلن ترفتالات

یحیی سفیدبخت<sup>۱</sup>، امیرحسین حقیقی<sup>۲\*</sup>، مصطفی قربانی<sup>۳</sup>

۱- استادیار بیوفیزیک، دانشگاه شهید بهشتی

۲- مربی مهندسی پلیمر، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

۳- دانشجوی دکتری شیمی آلی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۴/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۷/۱۲

پیام‌نگار: [haghighi@iaushiraz.ac.ir](mailto:haghighi@iaushiraz.ac.ir)

### چکیده

امروزه کاربرد مواد پلاستیکی در صنایع، چنان گسترده شده است که این مواد تقریباً ۱۰٪ وزنی ضایعات جامد را تشکیل می‌دهند. این ضایعات، به دلیل تجزیه‌ناپذیر بودن، مشکلات زیادی را در محیط زیست ایجاد می‌کنند. بنابراین، بازیافت آنها نه تنها به لحاظ زیست محیطی، بلکه به لحاظ اقتصادی نیز حائز اهمیت است. پلی‌اتیلن ترفتالات (پلی‌اتیلن ترفتالات) به دلیل نفوذناپذیری و مقاومت شیمیایی بالا، در تهیه بطری‌های آب کاربرد بسیار دارد. مصرف روزافزون بطری‌های پلاستیکی، اهمیت بازیافت این نوع مواد را بیشتر کرده است. در این مقاله، به معرفی و بررسی انواع روش‌های بازیافت بطری‌های پلی‌اتیلن ترفتالات، بخصوص بازیافت مکانیکی و بازیافت شیمیایی، می‌پردازیم. بازیافت شیمیایی متانولیز، هیدرولیز، گلیکولیز، آمونولیز و آمینولیز را دربر می‌گیرد که از میان آنها، روش گلیکولیز به دلیل هزینه پایین و نیز تنوع محصولات، در صنعت بسیار مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر این، تازگیها با استفاده از زیست فناوری و استفاده از آنزیم‌هایی چون لیپاز به عنوان کاتالیزور، این مواد را تجزیه کرده‌اند که در نتیجه موجب کاهش هزینه‌های بازیافت و آلودگی کمتر محیط زیست می‌شود و زیست‌سازگاری بیشتری نیز دارند.

**کلیدواژه‌ها:** بطری‌های بازیافتی، پلی‌اتیلن ترفتالات، بازیافت مکانیکی، بازیافت شیمیایی، زیست فناوری

### ۱. مقدمه

این نام را مبتنی بر ساختار آن تعیین کرده است. البته، نام رایج این بسیار که بر اساس تکپارهای اولیه آن در نظر گرفته شده، عبارت است از پلی‌اتیلن ترفتالات که در متون علمی به اختصار با PET نشان داده می‌شود. فرمول شیمیایی PET را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید.

پلی‌اتیلن ترفتالات<sup>۱</sup> معروف‌ترین و پرمصرف‌ترین پلی‌استر گرمانرم خطی است. این بسپار از خانواده پلاستیک‌های مهندسی چند بعدی به‌شمار می‌آید و خواص مکانیکی و حرارتی عالی بروز می‌دهد. نام این بسپار پلی‌اکسی‌اتیلن‌اکسی‌ترفتالویل<sup>۲</sup> است، که مؤسسه آیوپاک،

\* شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شیراز، گروه مهندسی پلیمر

1. Poly(Ethylene Terephthalate)

2. Poly (Oxy Ethylene Oxy Terphthaloyl)

در این روش، PET به شکل میله اکسترود (روزن رانی) شده و به قطعات کوچکتر (تراشه) بریده می‌شوند و در مرحله بعد، برای ساخت الیاف پلی‌استر، فیلم و رزین مهندسی به کار گرفته و تحت نام بسیار فاز مذاب یا تراشه شناخته می‌شود [۲۹].

کاربرد عمده PET در صنایع بافندگی است، اما به دلیل خواص عالی آن، در فیلم‌های پرتوایکس و بسته‌بندی مواد غذایی، به خصوص بطری‌های نوشیدنی مصرف می‌شود. از جمله این خواص می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

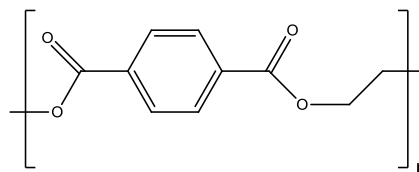
۱. نفوذناپذیری: فیلم پلی (اتیلن ترفتالات در برابر بخار آب و حلال‌های آلی نفوذناپذیر است. فیلم PET در برابر گازهایی چون اکسیژن و نیتروژن نیز نفوذناپذیر است.

۲. مقاومت شیمیایی: پلی اتیلن ترفتالات در دمای اتاق تحت تأثیر عملکرد شیمیایی حلال‌هایی چون اتیل استات، استن، زایلن، دی‌اکسان و تری‌کلرواتان قرار نمی‌گیرد. اسیدها کمتر از بازها روی PET تأثیر می‌گذارند. اما حلال قوی آمونیومی اثر خاصی بر PET می‌گذارد و نیتریک اسید هم آن را تجزیه می‌کند، فنل‌ها نیز PET را حل می‌کنند.

به همین دلایل، پلی (اتیلن ترفتالات) در زمینه‌های مختلف چون الیاف، فیلم‌ها، فیلم‌های غشاء، بطری نوشیدنی، فیلم برای قالب‌گیری فشاری و صنایع بسته‌بندی، فیلم‌های رادیوگرافی، نوارهای ویدیویی مصرف می‌شود [۳۵ و ۴].

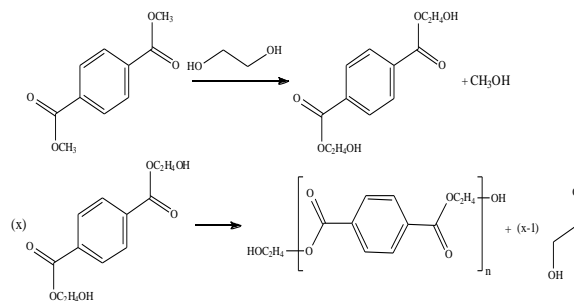
### ۱-۱ آماری درباره مصرف PET

مصرف پلاستیک‌ها، با پیشرفت فناوریهای فرایند و شکل‌دهی، در صنایع مختلف، از جمله صنایع بسته‌بندی، لوازم خانگی، کشاورزی، خودروسازی و مانند آنها گسترش فوق العاده‌ای یافته است. این موضوع باعث شده است تا حدود ۱۰٪ وزنی ضایعات جامد را مواد بسیاری تشکیل دهد؛ ولی این مواد به علت چگالی کم، حجمی بین ۲۵ تا ۳۰ درصد از کل ضایعات جامد را در بر می‌گیرند. از سوی دیگر، مواد بسیاری و پلاستیک‌ها تجزیه ناپذیرند و از لحاظ زیست محیطی مشکلات زیادی ایجاد می‌کنند. بنابراین، بازیافت بسپارها هم از لحاظ اقتصادی و هم از نظر زیست محیطی حائز اهمیت است. در این میان، یکی از پرمصرف‌ترین پلاستیک‌ها با مصرف فزاینده و شتابان، PET است [۲۸ و ۲۷]. یکی از بزرگ‌ترین مصارف PET، در تولید بطری‌های آب است.



شکل ۱. ساختار شیمیایی PET.

PET را در سال ۱۹۴۱ میلادی، وین فیلد و دیکسون در انگلستان کشف کردند و به دلیل قابلیت بالای آن در لیفی شدن، پیشرفت شایانی را در صنعت نساجی پدید آورد [۱ و ۲]. البته، این بسیار در اوایل سال ۱۹۵۰ توسط شرکت انگلیسی ICI و شرکت آمریکایی دوپون به صورت صنعتی و تجاری تولید شد [۳]. در سال‌های اخیر، در بین تمامی پلی‌استرهای خطی سنتزی، پلی اتیلن ترفتالات به دست‌آمده از اتیلن گلیکول و ترفتالیک اسید بیشترین توجه را به خود جلب کرده است. در حالی که در عمل، PET از اتیلن گلیکول و دی‌متیل ترفتالات به دست می‌آید. در این حالت، تشکیل پلی‌استر طی دو مرحله انجام می‌شود که در مرحله اول، واکنش استری کردن رخ می‌دهد [۳۰]. این واکنش در حضور کاتالیست و حرارت انجام می‌گیرد. در مرحله بعد، PET از طریق واکنش تراکمی، با حذف اتیلن گلیکول از دی‌هیدروکسی اتیلن ترفتالات تولید شده از مرحله اول به دست می‌آید (شکل (۲)).



شکل ۲. مراحل تولید دی‌هیدروکسی اتیلن ترفتالات

### برای تولید PET.

PET غالباً به صورت یک گرم پلاستیک نیمه‌بلوری سنتز می‌شود. هر چند که سرد کردن سریع حالت مذاب این بسیار منجر به بی‌ریخت شدن کامل آن شده و بسیاری کاملاً شفاف تولید می‌شود. روش تولید PET به صورت بسپارشدن پیوسته مذاب است.

جدول ۱. میزان مصرف آب‌های بطری در ایالات متحده.

سال	تغییر سالانه	میلیون گالن
۲۰۰۰	---	۴۷۲۵
۲۰۰۱	٪۹/۷	۵۱۸۲
۲۰۰۲	٪۱۱/۸	۵۷۹۶
۲۰۰۳	٪۸/۲	۶۲۷۰
۲۰۰۴	٪۸/۶	۶۸۰۷
۲۰۰۵	٪۸/۲	۷۳۵۷/۴
۲۰۰۶	٪۸/۲	۷۸۹۸/۴
۲۰۰۷	٪۱۱/۳۴	۸۵۶۱/۳
۲۰۰۸	٪۹/۷۲	۹۱۲۲
۲۰۰۹	٪۱۱/۱	۹۸۸۸
۲۰۱۰	٪۱۱/۲	۱۰۵۹۹/۸

باید گفت که در ایران، از PET بازیافت شده به منظور تولید تسمه، الیاف برای ساخت کیسه‌های پلاستیکی و به عنوان افزودنی در آسفالت استفاده می‌شود. بر اساس اطلاعات جمع‌آوری شده در جدول (۳)، مقدار مصرف جهانی PET برای تولید بطری در سال ۱۹۹۵ معادل ۳/۶ میلیون تن بوده است که هر پنج سال دارای یک رشد ۵۰ درصدی بوده و در سال ۲۰۱۰ به حدود ۱۸/۸ میلیون تن رسیده است. پیش‌بینی می‌شود که همین رشد مصرف در سال ۲۰۱۵ به حدود ۲۸/۲ میلیون تن برسد که این حجم بسیار زیاد، لزوم بازیافت این مواد و تولید محصولات با ارزش افزوده را تأکید می‌کند. علت این ضرورت آن است که حجم بسیار زیاد به دلیل کمبود فضا، نه قابل دفن کردن و نه، به دلیل تولید مواد سمی و خطرناک، قایل سوزاندن است، از این رو، بازیافت مکانیکی و شیمیایی آن تنها راه حل کاهش حجم این ضایعات به‌شمار می‌آید. دلیل این رشد بسیار زیاد ویژگی‌ها و خواص بسیار مطلوب PET، و نیز افزایش رشد جمعیت و در نتیجه افزایش مصرف آب و نوشیدنی‌های کربناتی و آب‌میوه‌هاست. علاوه بر افزایش مصرف بطری‌های PET در دنیا، جمع‌آوری آنها نیز از رشد پیوسته‌ای برخوردار بوده است. مثلاً در سال ۲۰۰۰ از کل بطری‌های تولید شده در دنیا بیش از ۲۰ درصد از آنها بازیافت شده، ولی با توجه به افزایش حجم مصرف این مواد، بازیافت آنها نیز رشد کرد است؛ مثلاً، در اروپا در سال ۲۰۰۱، ۳۴۴ هزار تن بطری جمع‌آوری شده است

بنابر داده‌های آماری، میزان مصرف آب‌های معدنی نسبت به سایر نوشیدنی‌های دیگر در بیشتر نقاط دنیا در حال افزایش است [۲۵ و ۲۶]. مثلاً، در ایالات متحده آمریکا میزان مصرف آب‌های آشامیدنی داخل بطری در سال ۲۰۰۴ حدود ۶/۸ میلیارد گالن بوده است که نسبت به سال ۲۰۰۳، افزایشی ۸/۶ درصدی داشته است. در جدول (۱)، میزان مصرف آب‌های بطری در ایالات متحده از سال ۲۰۰۰ تا ۲۰۱۰ درج شده است [۲۵]. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که در پی افزایش مصرف آب‌های آشامیدنی داخل بطری، میزان تولید بطری‌های PET نیز افزایش یافته است [۵]. در جدول (۲) نیز میزان تقاضای پت در بین سال‌های ۸۶ تا ۹۳ در ایران، نشان داده شده است که همان‌طور که مشاهده می‌شود این مصرف هر سال نسبت به سال‌های قبل افزایش یافته است. در نتیجه، برای حفاظت از محیط زیست، بازیافت این بطری‌ها را باید به‌شدت مورد نظر قرار داد.

## ۲. روش‌های بازیافت ضایعات PET

بازیافت فرایندی است که طی آن مواد زائد جدا و به عنوان ماده اولیه برای تولید محصولات جدید به کار برده می‌شود. به بیان دیگر، بازیافت عبارت است از بازگرداندن مواد قابل مصرف به چرخه تولید یا طبیعت.

به طور کلی، پلاستیک‌ها موادی با مقاومت زیادند که با اسید، باز و مواد شیمیایی معمولی، به سختی واکنش می‌دهند. این مواد در برابر ریزاندامگانها کاملاً مقاومند. بنابراین، زیست تخریب‌پذیر نیستند و از بین بردن ضایعات پلاستیکی با فرایندهای عملیاتی و مایعات معمول ممکن و شدنی نیست. بنابراین، به کار بردن سیستم جمع‌آوری و جداسازی مناسب مواد پلاستیکی ضایعاتی و فرایندهای بازیافت در مورد آنها ضروری است. علاوه بر این، اگر اقدامات لازم در زمینه بازیافت مواد پلاستیکی صورت نگیرد، (با توجه به افزایش جمعیت جهان از ۵/۳ میلیارد نفر در سال ۱۹۹۲ به ۸/۵ میلیارد نفر در سال ۲۰۲۵)، میزان ضایعات پلاستیکی از نظر حجمی به ۴ تا ۵ برابر می‌رسد. از سوی دیگر، همان‌طور که اشاره شد یکی از فراوان‌ترین انواع ضایعات، بطری‌های نوشیدنی است. علت افزایش مصرف PET برای ساخت بطری را می‌توان خواص عالی آن، از جمله نفوذپذیری بسیار کم در برابر عبور گازهای کربن‌دی‌اکسید و اکسیژن، و نیز چقرمگی، براقیت و شفافیت عالی آن بیان کرد.

که رشدی بیست درصد را نسبت به سال ۲۰۰۰ داشته است. همچنین، میزان PET ضایعاتی جمع‌آوری شده در سال ۲۰۰۵ معادل ۱۵/۱٪ نسبت به سال قبل از آن افزایش یافته است [۴و۵]

## ۱-۲ باز یافت اولیه یا باز یافت ضایعات در کارخانه

باز یافت اولیه یا باز یافت ضایعات در کارخانه مربوط به باز یافت ضایعات تولید شده در خط تولید خود کارخانه‌هایی است که پلاستیک‌ها را تولید می‌کنند. این روش به دلیل هزینه کم، سادگی، درگیری فقط با یک نوع ضایعات، یا به بیانی همگن بودن آنها، تمیز بودن و عاری از هر گونه آلودگی (مانند شن، شیشه، چسب و غیره)، مشهورترین روش باز یافت این نوع مواد به‌شمار می‌آید. ضایعات باز یافت شده در مرحله بعد، با مواد خالص ترکیب شده تا کیفیت محصول، مطلوب بماند و یا این‌که در حکم ماده ثانویه<sup>۱</sup> به مصرف برسد.

## ۲-۲ باز یافت مکانیکی

باز یافت مکانیکی یا باز یافت ثانویه به دو روش انجام می‌گیرد. در روش اول، بطری را قطعه‌قطعه می‌کنند و به واحد فرایند (جایی که به قطعات کوچک خرد می‌شوند) انتقال می‌دهند. در آنجا قطعات قطعه‌قطعه شده، در حجم و سرعت زیاد، از کاغذ و سایر مواد جدا می‌شوند. در روش دوم، کل بطری‌ها با شکل اولیه، به واحد فرایند انتقال داده می‌شوند که در آنجا در، برچسب و کاپ پایه (یا ته بطری) آنها طی فرایند مکانیکی جدا می‌شوند. سرانجام، بخش PET بطری‌ها به صورت جداگانه شسته و خرد می‌شوند. معمولاً از روش اول را به دلیل هزینه‌های کمتر انتقال بطری‌های تکه‌تکه شده، به کار می‌گیرند و علاوه بر این، مزیت دیگر این روش که به کاهش هزینه‌ها می‌انجامد، امکان تأسیس واحدهای فرایندی با حجم کاری گسترده است. به طور کلی، می‌توان باز یافت مکانیکی را در سه مرحله زیر انجام داد:

- شستشوی اولیه (مرحله اول): شستشوی اولیه بطری‌های PET، مرحله مهمی در حفظ طولانی مدت تجهیزات در واحد باز یافت PET است. هدف اصلی از شستشو، پاک کردن آلاینده‌های موجود در بطری‌ها و نیز جداسازی آنها از جریان فرایند است.
- کاهش اندازه یا تولید فلس‌ها (مرحله دوم): پس از شستشو و جداسازی آلودگی‌ها، بطری‌ها سوار بر نوار نقاله به بخش ریزکننده مرطوب وارد می‌شوند. به منظور شستشوی داخل

جدول ۲. میزان تقاضای داخلی برای بطری PET طی سالهای ۱۳۸۶-۱۳۹۳ بر حسب تن [۵].

سال	میزان پیش‌بینی تقاضا
۱۳۸۶	۹۳۶۰۰
۱۳۸۷	۱۰۶۵۲۱
۱۳۸۸	۱۲۱۸۱۷
۱۳۸۹	۱۵۵۰۰۰
۱۳۹۰	۱۶۳۵۰۰
۱۳۹۱	۱۷۹۸۵۰
۱۳۹۲	۱۹۷۸۳۵
۱۳۹۳	۲۱۷۶۱۹

جدول ۳. پیش‌بینی و میزان مصرف PET در سال‌های مختلف در سطح جهان [۴].

سال منطقه	۱۹۹۵	۲۰۰۰	۲۰۰۵	۲۰۱۰	پیش‌بینی سال ۲۰۱۵ با نرخ ۵۰ درصد
آمریکای شمالی و جنوبی	۱/۵	۳	۴/۸	۶/۴	-
اروپا، آفریقا و خاورمیانه	۰/۹	۲/۴	۴/۲	۶/۸	-
آسیا	۰/۶	۱/۶	۳	۵/۶	-
جمع	۳/۶	۷	۱۲	۱۸/۸	۲۸/۲

روش‌های موجود برای باز یافت PET را می‌توان به سه دسته تقسیم نمود:

۱. باز یافت اولیه یا باز یافت ضایعات در کارخانه
۲. باز یافت مکانیکی یا باز یافت ثانویه
۳. باز یافت شیمیایی

مصرف شده است که تأثیر طول الیاف، شکل آنها و درصد‌های مختلف بر استحکام خمشی و فشاری سیمان بررسی شده و از آن نتایج بسیار مطلوبی به دست آمده است [۳۸].

### ۲-۳ بازیافت شیمیایی

در بازیافت شیمیایی، اکثر بسپارهایی که از بسپارش تراکمی به دست آمده و به پاره شدن زنجیره بسپاری حساس‌اند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. پلی‌آمیدها، پلی‌یورتان‌ها و پلی‌استرها جزء این گروه از بسپارها به شمار می‌آیند. PET از جمله بسپارهایی است که به روش شیمیایی بازیافت می‌شود. به دلیل در اختیار بودن طیف گسترده‌ای از مواد شیمیایی وابسپارش و نیز گستردگی محصولات به دست آمده از این روش، بازیافت PET تقریباً همراه با تولید صنعتی این ترکیب برای برگرداندن ضایعات تولیدشده در کارخانه آغاز شده است [۳۵]. روشهای تخریب شیمیایی ضایعات PET به گروه‌های زیر تقسیم می‌شوند:

۱. هیدرولیز
۲. آمونولیز
۳. آمینولیز
۴. متانولیز
۵. گلیکولیز
۶. سایر روش‌ها

روش‌های متانولیز و گلیکولیز را عمدتاً، در مقیاس صنعتی انجام می‌دهند. البته، در سال‌های اخیر تولید محصولات میانی الیگومری، بیشتر مورد توجه قرار گرفته و گلیکولیز کردن اهمیت بیشتری یافته است. در شکل (۳)، محصولات ناشی از فرایندهای مختلف شیمیایی ارائه شده است [۹]. در ادامه هر کدام از روش‌ها را به اختصار توضیح خواهیم داد.

### ۲-۳-۱ هیدرولیز (آبکافت)

هیدرولیز کردن، یکی از روش‌های بازیافت PET از طریق واکنش PET با آب در محیط اسیدی، قلیایی یا خنثی است. به همین دلیل، این فرایند به سه دسته هیدرولیز اسیدی، هیدرولیز قلیایی و هیدرولیز خنثی تقسیم می‌شود علت عمده اهمیت این روش، امکان تولید مستقیم PET از محصول این فرایند یعنی

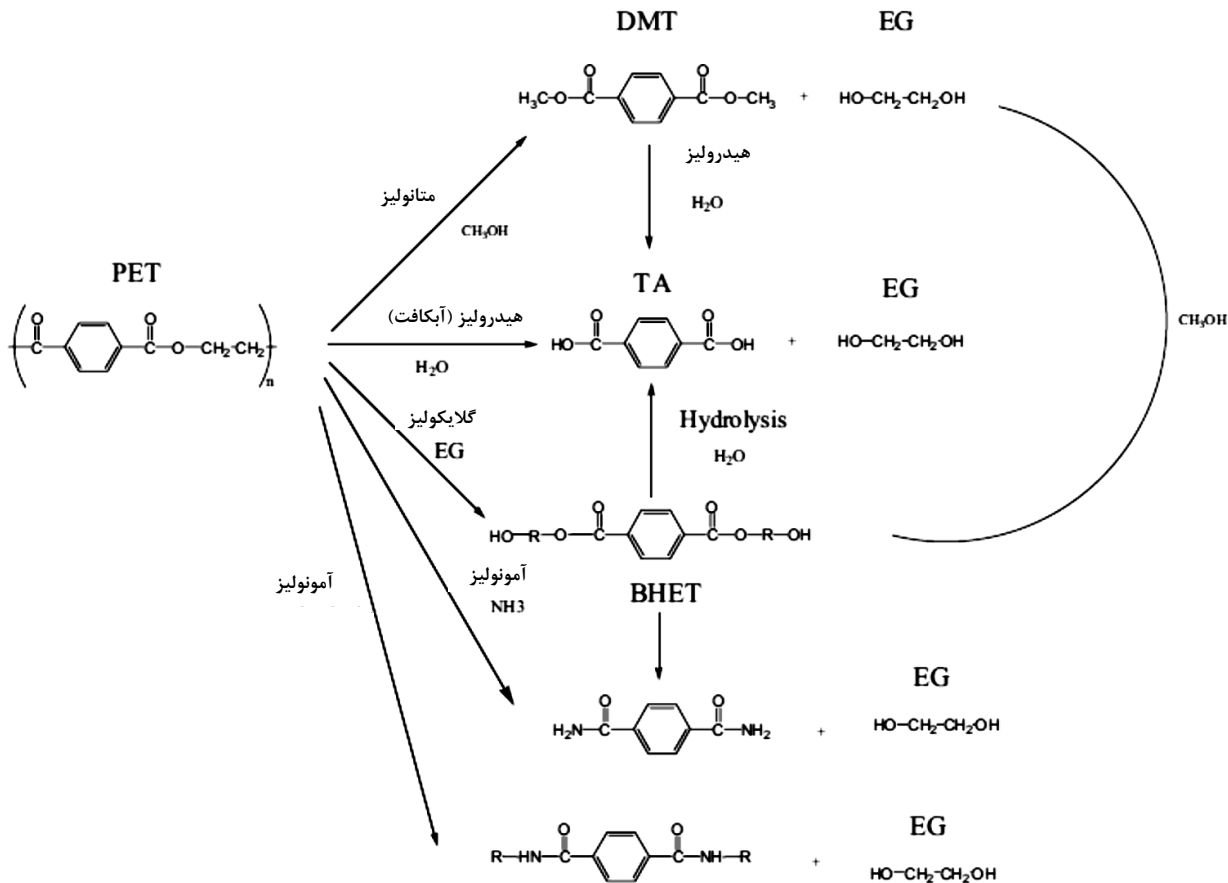
بطری‌ها و نیز زدودن کاغذهای برچسب بطری‌ها، آب نیز به منطقه برش وارد می‌شود (به همین دلیل به آن ریزکننده مرطوب می‌گویند).

- شستن، جداسازی و خشک کردن (مرحله سوم): فرایند شستشوی فلس‌ها فرایندی ناپیوسته بوده که در آن مواد به داخل یک محفظه استوانه‌ای بزرگ هدایت و در آنجا با کمک آب گرم و محلول‌های سوزآور، برچسب‌های کاغذی باقیمانده و چسب‌های به کار رفته جدا می‌شوند. سپس، یکبار دیگر جداسازی انجام می‌شود، و سپس مواد در معرض هوای داغ قرار می‌گیرند و با کمک خشک‌کننده‌های مرکزگریز (سانتریفوژ) یا خشک‌کننده‌هایی با بستر سیالی، خشک می‌شوند. پرک تولیدشده در این مرحله، محصولی قابل عرضه به بازار به حساب می‌آید. در این مرحله، بازیافت مکانیکی PET به پایان می‌رسد و فلس‌ها را می‌توان در بازیافت شیمیایی و یا به طور مستقیم در خط تولید مصرف و دوباره PET را تولید کرد [۴۵ و ۷۸].

یکی از نکات مهم در بازیافت PET جداسازی آن از مواد بسپاری دیگر مانند PE-PP-PVC است که در ساخت در و برچسب و یا بطری‌های PVC از آنها استفاده می‌شود. معمولاً، جداسازی PE و PP بر اساس اختلاف چگالی و شناور سازی بر روی سطح آب انجام می‌شود؛ اما PVC مانند PET روی آب شناور می‌ماند و این روش برای آن مناسب نیست و در کاربردهایی مانند تولید الیاف از PET بازیافتی، این جداسازی و فقدان ناخالصی‌ها بسیار مهم است. اخیراً یوان و همکاران، روشی جداسازی بر اساس سیلکلون آبی (هیدروسیکلونی)<sup>۱</sup> پیشنهاد کرده‌اند که به بازده بالای ۹۰ دست یافته است [۴۱].

یکی از موارد کاربرد PET ضایعاتی، استفاده از آنها به صورت پرک یا گرانول‌های بازیافتی در سیمان و در نقش پرکننده است؛ به بیانی دیگر، آنها را به مقدار کمی جایگزین دانه‌های شن و سنگ می‌کنند که در نتیجه خواص ضربه‌پذیریشان بهبود یافته و چگالی آنها نیز کاهش می‌یابد. در مطالعه دیگری روی ذرات PET بازیافتی و رزین‌های پلی‌استر غیر اشباع به دست آمده از بازیافت PET نیز، برای بهبود خواص سیمان استفاده شده است [۴۴ و ۴۲ و ۳۴]. از الیاف به دست آمده از بطری‌های بازیافتی PET در تقویت سیمان نیز

1. Hydrocyclonic



شکل ۳. فرایندهای شیمیایی بازیافت PET [۹].

اتیلن گلیکول (EG) از سولفوریک اسید، خیلی گران تمام می‌شود [۱۰]. از معایب دیگر هیدرولیز PET با اسید غلیظ، خوردگی زیاد دستگاه‌ها و حجم زیاد نمک‌های معدنی اضافی و ضایعات آب است. به این دلیل، یوشیوکا و همکاران، هیدرولیز اسیدی PET را با استفاده از نیتریک اسید در غلظت‌های پایین (۷-۱۳ M) در  $70^\circ\text{C}$  تا  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۷۲ ساعت بررسی کردند. در این فرایند محصول واکنش عبارت‌اند از TPA و EG. آنها EG به‌دست‌آمده را بلافاصله به اکسالیک اسید<sup>۱</sup> اکسید کردند و اکسالیک اسید را به عنوان محصولی با ارزش افزوده تولید کردند که از TPA و EG خیلی گرانتر است [۱۱].

بررسی اثر دما و زمان در هیدرولیز اسیدی PET را آچیلیاس و همکاران انجام داده است. آنان با بررسی روند تجزیه PET در دما و غلظت مشخص اسید سولفوریک، به این نتیجه رسیدند که با افزایش دما، میزان تجزیه PET نیز افزایش می‌یابد. علاوه بر این، بررسی اثر

ترتالیک اسید (TPA) و اتیلن‌گلیکول (EG) است. اما مشکل اصلی این روش نیاز به گرمای زیاد ( $200^\circ\text{C}$  تا  $250^\circ\text{C}$ ) و فشار بالا ( $1/4$  تا  $2$  MPa) و نیز زمان طولانی برای کامل شدن واکنش است. این روش به دلیل هزینه بالای خالص‌سازی TPA بازیافتی، به صورت تجاری برای بازیافت PET به کار گرفته نمی‌شود.

### ۲-۱-۳-۱-۱ هیدرولیز اسیدی

هیدرولیز اسیدی غالباً با استفاده از سولفوریک اسید (معمولاً با حداقل ۸۷٪ وزنی) در مدت زمان حداکثر ۵ دقیقه و در فشار جوئی صورت می‌پذیرد. همچنین، در این روش می‌توان از اسیدهای معدنی چون نیتریک اسید و فسفریک اسید نیز استفاده کرد. استفاده از سولفوریک اسید این امکان را فراهم می‌آورد که واکنش، در واکنشگاه با فشار و دمای نه چندان زیاد انجام شود. اما این فرایند به دلیل بازیافت مقدار زیاد سولفوریک اسید و جداسازی

1. Oxalic Acid

قرار گیرد. از ایرادهای این روش این است که تمام ناخالصی‌های مکانیکی موجود در بسپار در TPA باقی می‌مانند. بنابراین، محصول به دست آمده از این روش، نسبت به روش‌های اسیدی و قلیایی خلوص کمتری دارد؛ در نتیجه، نیاز به یک فرایند خالص‌سازی، ضروری است. خارج‌سازی آلاینده‌های موجود در محصول، از طریق صافش محلول TPA در کاپرولاکتام یا یک محلول آبی از سدیم هیدروکسید امکان‌پذیر است. یکی دیگر از ایرادهای این روش نیاز به استفاده از مواد واکنش دهنده به مقدار زیاد، تحت شرایط سخت دمایی و فشاری است. یکی از راه‌حلهای این مشکل، استفاده از حلال‌های آلی چون زایلن است که امکان به‌کارگیری مقدار آب کمتر و دما و فشار پایین‌تری را برای وابسپارش PET فراهم می‌کند [۱۴].

### ۲-۳-۲ آمینولیز

آمینولیز کردن عبارت است از واکنش شکست پیوندها با استفاده از یک آمین. واکنش آمینولیز روی PET، در ابتدا به منظور بهبود خواص الیاف‌های آن انجام گرفت و در حال حاضر به عنوان روشی برای آماده کردن مواد شیمیایی یا محصولات واسطه جالب توجه، مورد استفاده قرار می‌گیرد. محصول فرایند آمینولیز PET، دی‌آمین‌های TPA و EG هستند. تاکنون، در این زمینه گزارشی مبنی بر صنعتی کردن این فرایند در مقیاسی تجاری برای بازیافت PET مشاهده نشده است.

در فرایندهای آمینولیز PET (به صورت پودر یا الیاف)، واکنش معمولاً با به‌کارگیری محلول‌های آبی آمین نوع اول نظیر متیل‌آمین، اتیل‌آمین و یا اتانول‌آمین در گستره دمایی  $20^{\circ}\text{C}$  تا  $100^{\circ}\text{C}$  صورت می‌گیرد. روند تخریب PET نیز در این روش از این قرار است که قسمت بی‌شکل نسبت به بخش بلوری ابتدا و با سرعت بیشتری را بسپار می‌شود. باید گفت که هر چه چگالی الکترونی روی اتم نیتروژن آمین بیشتر باشد و ممانعت فضایی کمتری از گروه‌های آلکیلی به عمل آید، سرعت واکنش وابسپارش بیشتر است [۱۵].

### ۳-۳-۲ آمونولیز

واکنش آمونولیز در محیط آمونیاک غلیظ شده صورت می‌گیرد و محصول فرایند، ترفتال‌آمید<sup>۱</sup> و EG است. از نظر اقتصادی،

1. Therephthalamide

زمان بر هیدرولیز اسیدی PET نشان می‌دهد که در غلظت‌های پایین اسید سولفوریک، میزان تجزیه PET تابع خطی زمان است در حالی که در غلظت‌های بالا این تابعیت به منحنی تبدیل می‌شود [۱۲].

### ۲-۱-۳-۲ هیدرولیز قلیایی

هیدرولیز قلیایی معمولاً بهره‌گیری از محلول بازی KOH یا NaOH با غلظت ۲wt تا ۴wt انجام می‌شود. محصول واکنش، EG و نمک دی‌سدیم یا دی‌پتاسیم ترفتالات است. این فرایند در مدت زمان ۳ تا ۵ ساعت در دمای  $210^{\circ}\text{C}$  تا  $250^{\circ}\text{C}$  تحت فشار ۱/۴MPa تا ۲MPa انجام می‌شود. مزیت عمده واکنش هیدرولیز قلیایی از این قرار است که این واکنش می‌تواند میزان نسبتاً بالایی از آلودگی ضایعات PET را تحمل کند؛ این فرایند نسبتاً ساده و کم‌هزینه‌تر از فرایند متانولیز نیز هست. از عوامل موثر بر این فرایند می‌توان به دما، زمان، و غلظت قلیا اشاره کرد [۱۳].

### ۳-۱-۳-۲ هیدرولیز خنثی

هیدرولیز خنثی به کمک آب داغ یا بخار انجام می‌شود. با این وجود، pH مخلوط پس از واکنش به حدود ۳/۵ تا ۴ می‌رسد که علت آن تشکیل منواسترگلیکول TPA در طول واکنش است. این واکنش معمولاً در اتوکلاوهای فشار بالا، در فشار ۱MPa تا ۴MPa و دمای  $200^{\circ}\text{C}$  تا  $300^{\circ}\text{C}$  انجام می‌شود. آزمایش‌ها تأیید کرده‌اند که هیدرولیز PET در حالت مذاب، به میزان چشمگیری سریعتر از حالت جامد است. بنابراین، توصیه می‌شود که بازیابی با این روش در دماهای بالاتر از  $245^{\circ}\text{C}$  انجام شود و در  $275^{\circ}\text{C}$  تجزیه کامل PET به یک ساعت زمان نیاز دارد. در این روش، بازده TPA معمولاً بالاتر از ۹۵٪ است. در این روش، معمولاً از کاتالیست‌های استات فلزات قلیایی استفاده می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهند که ثابت سرعت واکنش در حضور کاتالیزور، حدود ۲۰٪ بیشتر از سیستم بدون کاتالیزور است.

هیدرولیز خنثی، مشکلات اولیه هیدرولیزهای اسیدی یا بازی را ندارد. همچنین، در این روش تشکیل مقادیر زیاد نمک‌های غیرآلی و خوردگی دستگاه ناشی از انباشت اسید و باز هم پیش نمی‌آید. یکی دیگر از مزایای این روش، فقدان مشکلات زیست محیطی آن است. بنابراین، انتظار می‌رود این روش بیش از پیش مورد توجه

یکسانی با کیفیت DMT خالص دارد. علاوه بر این، متانول و اتیلن گلیکول نیز به سادگی بازیافت و مصرف می‌شوند. با این وضعیت، کلیه پسماندهای PET در چرخه تولید، قابل بازیافت می‌شوند. از جمله پژوهشهای انجام شده در این زمینه می‌توان به مقاله دکتر صدیقیان اشاره کرد که به بررسی فرایند بازیافت PET و تولید مجدد PET از طریق فرایند متانولیز فوق بحرانی اشاره کرد که در شرکت میتوسوبیشی انجام شده و فرایند میتوسوبیشی خوانده شده است. از جمله مزایای این فرایند، به بیان آنها، می‌توان به عدم نیاز به کاتالیزور، کاهش زمان واکنش و زرد رنگ نشدن محصول اشاره کرد [۴۵].

از جمله عیب و ایرادهای این روش، هزینه بالای جداسازی و پالایش محصول (شامل گلیکول‌ها، الکل‌ها و مشتقات ترفتالات) است. هرچند متانول به دلیل نقطه جوش پایین به راحتی از آن جدا می‌شود، اما به دلیل این که همه فرایندهای جدید تولید PET، از TPA به جای DMT استفاده می‌کنند، در نتیجه تبدیل DMT از طریق هیدرولیز به TPA، هزینه هنگفتی را به فرایند متانولیز اضافه می‌کند.

با بهره‌گیری از روش متانولیز در غیاب کاتالیست، می‌توان به الیگومرهایی با جرم مولکولی مناسب دست یافت. اما چون در غیاب کاتالیست، نه تنها سرعت واکنش و درجه تجزیه PET بسیار پایین است، بلکه درصد PET نیز که وارد واکنش نمی‌شود، زیاد خواهد بود. از سوی دیگر، الیگومرهایی با توزیعی از جرم مولکولی متنوع و پهن خواهیم داشت؛ در حالی که با استفاده از کاتالیزور، می‌توان به درجه تبدیل و تجزیه بالاتری از PET (۸۸٪) دست یافت. اما در این حالت، کنترل واکنش و توقف آن در الیگومرهایی با جرم مولکولی معین و توزیع باریک بسیار دشوار است و همچنین محصولات جانبی نیز وجود خواهد داشت. باید گفت که محصولات متانولیز دارای گروه‌های انتهایی متیلی‌اند، نه گروه‌های هیدروکسیلی؛ به همین دلیل به عنوان ترکیبات دی‌ال، برای تهیه محصولاتی چون پلی‌استرها نمی‌توانند مصرف شوند. بنابراین، روش متانولیز برای تولید تکپارهای اولیه PET مناسب است؛ ولی برای واکنش تجزیه جزئی PET و تبدیل آن به الیگومرهایی با جرم مولکولی معین و توزیع مطلوب، مناسب نیستند. در نتیجه، نمی‌توان از روش متانولیز برای تهیه الیگومرهایی با گروه‌های انتهایی هیدروکسیلی به منظور سنتز رزین‌های پلی‌استر غیراشباع و پلی‌یورتان‌ها استفاده کرد [۱۷].

محصولات این روش مطلوب نیستند، اما به موادی با ارزش افزوده بالاتر قابل تبدیل‌اند. از جمله آنها می‌توان به فرایند آمونولیز در شرکت جنرال الکتریک اشاره کرد. روش کار به این صورت است که PET پخش شده در EG را در دما و فشاری که PET با آمونیاک واکنش دهد، در تماس قرار می‌دهند. محصول واکنش، EG و ترفتال‌آمید است. باید گفت که EG اولیه، به تولید یک محیط تبادل حرارتی می‌انجامد و یک حلال جزئی برای PET نیز محسوب می‌شود. PET، آمونیاک و EG در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  تا  $180^{\circ}\text{C}$ ، تحت فشاری کنترل شده حرارت داده می‌شوند. در این واکنش، به دلیل نقطه جوش پایین آمونیاک، ترفتال‌آمید با بازده مطلوب ۹۰٪ و با خلوصی بالاتر از ۹۹٪ تولید می‌شود. ترفتال‌آمید تولید شده، در EG نامحلول است؛ در نتیجه با یک صافش ساده آن را به صورت پودر جدا می‌کنند. همچنین، ترفتال‌آمید خالص را نیز می‌توان از طریق شستن، صاف کردن با آب یونیده، و سپس خشک کردن به دست آورد. ترفتال‌آمید تولید شده را می‌توان از طریق آب‌زدایی با استفاده از دمای بالا<sup>۱</sup> به ترفتالونیتریل تبدیل کرد. ترفتالونیتریل به دست‌آمده را می‌توان به عنوان ماده خام به بازار عرضه کرد یا فرایندی را مانند هیدروژن‌دار کردن روی این ترکیب انجام داد و دی‌آمین‌ها را تولید کرد. واکنش‌های آمونولیز در فشار حدود ۲۰ bar و گستره دمایی  $120^{\circ}\text{C}$  تا  $200^{\circ}\text{C}$  به مدتی ۱ تا ۷ ساعته صورت می‌گیرد. همچنین، اگر این واکنش در حضور استات‌روی، به عنوان کاتالیزور، صورت گیرد، فشار مورد نیاز واکنش بسیار پایین می‌آید و دمای انجام واکنش نیز تا حدود  $70^{\circ}\text{C}$  پایین خواهد آمد. البته بازده این روش تقریباً ۸۷٪ است [۱۶].

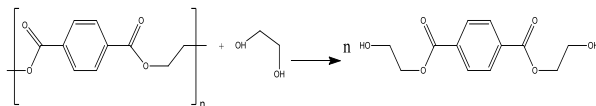
## ۲-۳-۴ متانولیز

در این روش، PET به واسطه متانول در دمای زیاد و فشار بالا تخریب می‌شود. محصولات اصلی متانولیز PET عبارتند از: دی‌متیل ترفتالات (DMT) و اتیلن گلیکول (EG) که مواد اولیه تولید PET نیز محسوب می‌شوند. متانولیز یکی از روش‌های موفق و رایج بازیافت انواع ضایعات PET، از جمله بطری‌ها، الیاف، فیلم‌های استفاده شده و ضایعات تولید شده در کارخانه است. امکان قرار دادن واحد متانولیز PET در خط تولید آن، یکی از مزیت‌های اساسی این روش به‌شمار می‌آید، زیرا DMT تولید شده کیفیت

1. Pyrolytic Dehydration



غیراشباع، اسفنج‌های پلی‌یورتان و پلی‌ایزوسیانات‌ها، پوشش‌هایی از جنس پلی‌یورتان، به عنوان نرم‌کننده و تولید ترفتالوهمیدرازین و ترفتالو هیدروکسی آمیک اسید<sup>۲</sup> استفاده کرد [۲۷ و ۱۸].



شکل ۴. واکنش گلیکولیز PET توسط EG.

از جمله تحقیقات انجام شده در حوزه بازیافت پت با روش گلیکولیز، می‌توان به پژوهش کالور و همکاران اشاره کرد، که بر خلاف مطالعات قبلی در گلیکولیز پت از نئوپنتیل گلیکول (NPG) به عنوان عامل گلیکولیز به نسبت ۶ به یک از NPG به PET بهره برده است. آنان واکنش را در حضور استات روی، به عنوان کاتالیزور، و در دمای ۲۰۰ تا ۲۲۰ درجه سلسیوس انجام داده‌اند. در مرحله بعدی محصول به دست آمده از بازیافت را از طریق واکنش استری کردن به پلی‌ال پلی‌استری تبدیل کردند. در مرحله سوم، این پلی‌ال پلی‌استری تولید شده با یک ایزوسیانات واکنش برقرار کردند و پوشش‌های پلی‌یورتانی را تولید و خواص شیمیایی و مکانیکی آنها را بررسی کردند [۳۶].

در مطالعه دیگری از محصول گلیکولیز، PET با DEG به عنوان نرم‌کننده ثانویه به همراه دی‌اتیل هگزیل فتالات (DEHP) به عنوان نرم‌کننده اصلی در PVC به کار گرفته شده است. نتایج نشان داده است که حضور پت بازیافتی موجب بهبود خواص گرمایی و فرایندپذیری PVC می‌شود. همچنین، سختی PVC در حضور نرم‌کننده ثانویه کاهش نیافته است و علاوه بر این، آهنگ مهاجرت نرم‌کننده نیز کاهش یافته است [۳۹].

بر اساس مطالعات انجام شده، از جمله کارهای وینا، گلیگولیز را در بین روش‌های بازیافت شیمیایی، به عنوان یکی از بهترین روش‌ها بیان کرده‌اند و دلیل آن وجود شرایط فرایندی آرام و اجرا در شرایط جوی و رسیدن به بازدهی ۱۰۰ درصد در دماهای بالای ۱۹۰ درجه سلسیوس ذکر شده است؛ آنان مدلی را برای محاسبه داده‌های آزمایشگاهی (مانند بازده واکنش) نیز ارائه کرده‌اند که با نتایج آزمایشگاهی در دماهای بالای ۱۸۰ درجه سلسیوس

در سال‌های اخیر، مایعات فوق بحرانی، مایعاتی که تحت دمای زیاد و فشار بالا قرار می‌گیرند، در واکنش‌های وابسپارش PET به کار گرفته می‌شوند. از جمله این واکنش‌ها می‌توان به تجزیه PET در دمای نزدیک به ۳۰۰°C و فشار ۱۰ Mpa تا ۱۵ Mpa اشاره کرد؛ که به آن متانولیز فوق بحرانی می‌گویند. بنابر نتایج تحقیقات انجام شده، شرایط بهینه واکنش متانولیز عبارت‌اند از: دمای ۵۳۳ K تا ۵۴۳ K و زمان واکنش بین ۴۰ تا ۶۰ دقیقه و فشار ۹ Mpa تا ۱۱ Mpa و نسبت وزنی ۶ تا ۸ متانول به PET. تحت این شرایط، PET به راحتی به تکپار تجزیه می‌شود. همچنین، یانگ و همکارانش تأثیر فشار، دما، زمان و نسبت متانول به PET را در روش متانولیز فوق بحرانی بررسی کردند [۴۰ و ۳۳]. همچنین، اخیراً با استفاده از روش‌شناسی سطح پاسخ<sup>۱</sup> یا RSM بازده واکنش متانولیز فوق بحرانی را پیش‌بینی کرده‌اند که با نتایج تجربی انطباق بسیار خوبی دارد [۴۳].

## ۲-۳-۵ گلیکولیز

گلیکولیز یکی از روش‌های مهم بازیافت شیمیایی پسماندهای PET در مقیاس صنعتی به شمار می‌آید. محصول گلیکولیز PET توسط EG، بیس‌هیدروکسی‌اتیل ترفتالات (BHET) است که همانند DMT از مواد اولیه تولید PET است و می‌توان از آن مستقیماً در تولید PET استفاده کرد (شکل (۴)). باید گفت که، گروه‌های انتهایی کربوکسیلی، در حضور گلیکول اضافی در ادامه واکنش، استری می‌شوند. از جمله معایب این روش، می‌توان به حضور یون‌های فلزی باقیمانده از کاتالیست‌ها بعد از جداسازی اشاره کرد. همچنین، رنگ زرد نامطلوب محصول، ناشی از مواد آلی آلوده‌کننده است. اما روش گلیکولیز به دلیل هزینه کم، عدم نیاز به دمای زیاد و فشار بالا و از همه مهمتر تنوع محصولات قابل تولید با این روش، باعث شده تا مورد توجه قرار گیرد [۴۰ و ۲۸ و ۲۷].

محصول گلیکولیز جزئی PET، الیگومرهای کوچکی‌اند که طول زنجیر آنها به شرایط واکنش بستگی دارد. به دلیل وابسپارش جزئی واکنش، امکان حذف مواد رنگزا وجود ندارد و باز مصرف محصولات آن در تولید PET، باید با اختلاط مواد اولیه خالص همراه باشد؛ در غیر این صورت، ظاهر PET به دست آمده در شفافیت لازم را نخواهد داشت. از محصولات این روش می‌توان در تولید رزین‌های پلی‌استر

2. Terephthalohydroxamic Acid

1. Response Surface Methodology

انطباق بسیار خوبی دارد [۳۷].

فرایند پیوسته به منظور انطباق یافتن با خوراک جدید، می‌شود. به همین دلیل، فرایندهای ناپیوسته<sup>۳</sup> و واکنشگاهی، به نحو چشمگیری از انعطاف‌پذیری و هزینه کلی کمتری در مقایسه با فرایندهای پیوسته برخوردارند. اما فرایندهای ناپیوسته، از لحاظ اقتصادی تنها برای تولید محصولاتی جانبی چون تولید محصولات واسطه برای براق‌کننده‌ها و پلی‌ال برای پلی‌یورتان‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند، زیرا این فرایندها زمان و هزینه لازم برای خالص سازی، در مقایسه با محصولاتی مانند TPA و DMT را ندارند. از دیگر روش‌های تجزیه PET می‌توان به روش‌های مبتنی بر زیست فناوری اشاره کرد. روش‌های مبتنی بر زیست فناوری از اندامگانه‌های زنده، اجزاء و یا فرایندهای آن‌ها، از جانب صنایع مختلف برای بهبود کمی و کیفی تولید، و نگهداری مواد دارویی، محصولات کشاورزی و دام به کار گرفته می‌شود [۲۰ و ۲۱]. این روش‌ها عموماً به صرفه‌ترند و آلودگی کمتری برای محیط زیست به بار خواهند آورد. پلی‌استرها، به دلیل برخورداری از پیوندهای هیدرولیز پذیر، دارای پتانسیل شکسته شدن توسط آنزیم‌های هیدرولاز، شامل لیپاز و استراز هستند [۲۲]. در حضور این آنزیم‌ها، حتی می‌توان PET زیست تجزیه‌ناپذیر<sup>۴</sup> را که دمای ذوب بیش از ۲۰۰ °C دارد، تجزیه کرد. تجزیه زیستی بسپارها، در نزدیکی دمای انتقال شیشه‌ای بسیار افزایش می‌یابد که ناشی از در دسترس بودن بهتر زنجیره بسپار برای آنزیم است [۲۳].

ایراد روش هیدرولیز با آنزیم‌ها، کندی فرایند تجزیه است که از عدم دسترسی رشدمایه انحلال‌ناپذیر آن توسط دهانه فعال آنزیم ناشی می‌شود. مثلاً، پی برده‌اند که با تسهیل اتصال آنزیم به کمک طراحی پروتئین‌های نوترکیب، می‌توان این فعالیت شکست بسپار را شدت بخشید [۲۴]. همچنین، با تلفیق کردن روش‌های شیمیایی ذکر شده و روش‌های زیستی، می‌توان گامی مهم در جهت رفع آلودگی‌های ناشی از ترکیبات PET با روش‌هایی سازگارتر با محیط‌زیست و پاکیزه‌تر ارائه کرد.

از جمله مزایای بهره‌گیری از آنزیم‌ها، فرایندپذیری بالای آن‌ها، و عدم نیاز به سطح بالای انرژی برای فرایندپذیری و نیاز به ماشین‌آلات گران‌قیمت است. آنزیم‌هایی که مستعد تجزیه زیستی پلی اتیلن ترفتالات هستند، بیشتر دارای منشا باکتریایی یا

با توجه به نتایج تحقیقات افراد گوناگون، فرایند گلیکولیز مناسبتر از کار درآمده و از لحاظ اقتصادی نیز توجیه‌پذیر است، اما این روش نیز دارای عیب و ایرادهایی چون مقدار زیاد عامل گلیکولیز است که منجر به انجام واکنش‌های جانبی، زمان طولانی برای انجام واکنش و افزایش مصرف انرژی و غیر اقتصادی شدن آن، عدم امکان جداسازی کاتالیزور و هزینه جداسازی عامل گلیکولیز است. به همین دلیل، در تحقیقات اخیر از هیدروتالکیت‌ها به عنوان کاتالیزورهای جدید در بازیافت PET و در حضور حلال‌های مشخصی بهره برده شده است تا با توجه به ویژگی آنها، سرعت واکنش را افزایش دهند و در نتیجه زمان واکنش کاهش یابد که به موجب آن مصرف انرژی کاهش یابد. هیدروتالکیت‌ها دارای خواصی چون واکنش‌پذیری دامنه‌دار به دلیل مساحت سطح زیاد، قابل بازیافت بودن<sup>۱</sup>، غیر سمی بودن و به راحتی قابل جدا شدن، هستند. همچنین، آنها در دسترس و ارزان‌اند و علاوه بر این، به راحتی نیز می‌توان آنها را تولید کرد. علاوه بر این، دوستدار محیط‌زیست‌اند<sup>۲</sup> و در مقایسه با کاتالیزورهای رایج، سرعت واکنش بیشتری دارند که در نتیجه به کوتاه شدن زمان واکنش و کاهش مصرف انرژی و هزینه منجر می‌شوند [۲۸].

### ۲-۳-۶ روش‌های دیگر

در سال‌های اخیر، روش‌های بازیافت شیمیایی جدیدی ابداع شده است. از جمله روش‌های جدیدی که برای بازیافت PET مورد بررسی قرار گرفته است، تولید تکپارهای جامد با اتصال عرضی شده جامد است. این روش، بر اساس تخریب کنترل شده PET با استفاده از آلکیل‌آمین یا آلکیل‌الکل استوار است. روش‌های شیمیایی - گرمایی مانند پیرولیز در واکنشگاهی با بستر سیالی نیز به عنوان روشی برای بازیافت PET مورد استفاده قرار گرفته است. این واکنش در دمایی بین ۵۱۰ °C تا ۷۳۰ °C انجام می‌شود که محصولات آن گازها و جامدات است. واپسپارش PET به واسطه امواج رادیویی از دیگر روش‌های ارائه شده است [۱۹].

کلیه‌ی طرح‌های ارائه شده به دو دلیل عمده ناپیوستگی و ناهمگنی PET تهیه شده، دارای مشکلات و پیچیدگی‌اند. این ناپیوستگی و ناهمگنی باعث به وجود آمدن یک وقفه طولانی مدت و تغییر در

3. Batch  
4. Non-Biodegradable

1. Recyclability  
2. Ecofriendly

- [2] Lusinchi, J. M., Pietrasanta, Y., Robin, J. J., Boutevin, B., "Recycling of PET and PVC Wastes" *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 69, 657-665, (1998).
- [3] McIntyre, J. E., "Synthetic Fibres : Nylon, polyester, acrylic, polyolefin", First Ed., CRC Press LLC, (2005).
- [4] Scheirs, J., Kaminsky, W., "Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels"; John Wiley & Sons, Ltd, (2006).
- [۵] شرکت گسترش صنایع پایین دستی پتروشیمی، "مطالعات امکان سنجی مقدماتی طرح تولید پریفرم و بطری پلی اتیلن ترفتالات"، (۱۳۸۶).
- [6] Paszun, D., Spychaj, T., "Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate)", *Ind Eng Chem Res*, 36, 1373-1383, (1997).
- [7] Scheirs, J., "Polymer recycling: science, technology and applications", John Wiley & Sons Ltd, Journals, Baffins Lane, Chichester, Sussex PO 19 1 UD, UK, 1998 591, (1998).
- [8] Park, H., Yoon, H. K., "The properties of unsaturated polyester based on the glycolized poly(ethylene terephthalate) with various glycol compositions", *Polymer*, 41, 461-466, (2000).
- [9] Lorenzetti, C., Manaresi, P., Berti, C., Barbiroli, G., "Chemical Recovery of Useful Chemicals from Polyester (PET) Waste for Resource Conservation: A Survey of State of the Art", *J Polym Environ*, 14, 89-101, (2006).
- [10] Mishra, S., Goje, A. S., Zope, V. S., "Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of hydrolysis of poly (ethylene terephthalate) (PET) waste in sulfuric acid in presence of phosphoric acid", *Polym Plast Technol Eng*, 42, 581-603, (2003).
- [11] Yoshioka, T., Sato, T., Okuwaki, A., "Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150 °C for a chemical recycling", *J Appl Polym Sci*, 52, 1353-1355, (1994).
- [12] Karayannidis, G. P., Achilias, D. S., "Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate)", *Macromol Mater Eng*, 128-146, (2007).
- [13] Mishra, S., Goje, A. S., "Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of alkaline depolymerization of waste poly (ethylene terephthalate) (PET)", *Polym React Eng*, 11, 963-987, (2003).
- [14] Güçlü, G., Yalçınyuva, T., Özgümüş, S., Orbay, M., "Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry", *Thermochim Acta*, 404, 193-205, (2003).
- [15] Shukla, S. R., Harad, A. M., "Aminolysis of Polyethylene terephthalate Waste", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, pp. 1850-1854, (2006).

قارچی‌اند. پلی اتیلن ترفتالات دارای زیر لایه‌های غیر طبیعی است که در واکنش با آنزیم‌ها، به دلیل تمایل آنزیم‌ها به تکلیس دوباره، به کاهش سرعت واکنش تجزیه منجر می‌شود که در اینجا با استفاده از مهندسی پروتئین‌ها می‌توان این واکنش را کنترل و توانایی هیدرولیز را در سیستم ایجاد کرد [۳۲ و ۳۱].

### ۳. نتیجه‌گیری کلی

به علت برخورداری پلی اتیلن ترفتالات از خواص مطلوبی چون نفوذناپذیری در برابر گازها، در سال‌های اخیر مصرف آن برای کاربردهای فراوانی، بخصوص بطری‌های پلاستیکی، بسیار مورد توجه قرار گرفته، و به طبع آن، آلودگی زیست محیطی از جانب آن به دلیل عدم تجزیه زیستی‌اش رو به افزایش است. روش‌هایی را که برای بازیافت این ترکیب ارائه شده است، می‌توان به سه دسته بازیافت پسماندها در کارخانه، بازیافت مکانیکی، و بازیافت شیمیایی تقسیم کرد. به طور کلی، روش‌های تجزیه شیمیایی PET به آلیگومرها و تکپارها از طریق روش‌های هیدرولیز، آمونولیز، متانولیز و گلیکولیز انجام می‌گیرد. روش گلیکولیز به دلیل هزینه کم، فراوری آنان و از همه مهمتر، تنوع محصولات قابل تولید، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. باید گفت که به طور کلی، عملی بودن و یا صرفه اقتصادی داشتن هر کدام از روش‌های شیمیایی بازیافت یاد شده، به نوع کاربرد آنها برمی‌گردد و پارامترهای متعددی بر آنها و بهای محصولات به‌دست‌آمده از بازیافت PET تأثیر دارند. در این میان لازم است روش‌های آنزیمی سازگار، محیط‌زیست که معمولاً در شرایط فشار و دمای عادی انجام می‌شوند، مورد توجه بیشتری قرار گیرند. در این مقاله روش‌های عمده بازیافت پلی اتیلن ترفتالات و روش‌های زیرمجموعه‌ای هر کدام مطالعه و شرایط بهینه برای هر روش نیز بررسی شده است. همچنین، نحوه عملکرد و نقاط قوت و ضعف هر روش مورد تحقیق قرار گرفته و پس از مطرح شدن در هر بخش، با هم مقایسه شده‌اند.

### مراجع

- [1] Carbonell Yamashita, H., Nakano, Y., "Polyester: Properties, Preparation and Applications", Nova Science Publishers, Inc., (2008).

- [16] Anuj, J., Soni, R. K., "Spectroscopic investigation of end products obtained by ammonolysis of poly (ethylene terephthalate) waste in the presence of zinc acetate as a catalyst", *J Polym Res*, 14, 475-481, (2007).
- [17] Mishra, S., Goje, A. S., "Kinetic and thermodynamic study of methanolysis of poly (ethylene terephthalate) waste powder", *Polym Int*, 52, 337-342, (2003).
- [18] Pardal, F., Tersac, G., "Comparative reactivity of glycol in PET glycolysis", *Polym Degrad Stab*, 91, 2567-2578, (2006).
- [19] Daniel, P., Szychaj, T., "Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1373-1383, (1997).
- [20] Singh, A., Singh, S., Singh, N., "Green Chemistry; Sustainability an Innovative Approach", *Applied Chemistry*, 2(2). 77-82, (2014).
- [21] Peacock, K. W., "Biotechnology and Genetic Engineering", Infobase Publishing, Elsevier, (2010).
- [22] Elke Marten, E., Muller, R. J., Deckwer, W. D., "Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters I. Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 80, pp. 485-501, (2003).
- [23] Marten, E., Müller, R. J., Deckwer, W. D., "Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters I. Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters", *Polym Degrad Stab*, 80, 485-501, (2003).
- [24] Guebitz, G. M., Cavaco-Paulo, A., "Enzymes go big: surface hydrolysis and 433 functionalisation of synthetic polymers *Trends in Biotechnology*", 26:32-38, (2008).
- [25] Cervin, M., "Bottled Water Shows Strength Yet Again", *New Report From Beverage Marketing Corporation Shows*, [www.bottledwaterweb.com/newsletter](http://www.bottledwaterweb.com/newsletter), Vol. 02, (2013).
- [26] Tsai, H., "Back to the Tap: a Global Battle against Bottled Water Industry", *The IMRE Journal*, (2009).
- [27] Ghaderian, A., Haghighi, A. H., Taromi, F. A., Abdeen, Z., Boroomand, A., Taheri, S. M. R., "Characterization of Rigid Polyurethane Foam Prepared from Recycling of PET Waste", *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, Vol. 59, No. 4, pp. 296-305, (2015).
- [28] Khoonkari, M., Haghighi, A. H., Sefidbakht, Y., Shekoohi, K., Ghaderian, A., "Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts", *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2015, Article ID. 124524, (2015).
- [29] Grause, G., Buekens, A., Sakata, Y., Kuwaki, A. O., Yoshioka, T., "Feedstock recycling of waste polymeric material", *J Mater Cycles Waste Manag*, Vol. 13, 265-282, (2011).
- [30] Mayank, R. V. S., Jigar, V. P., Patel, P., "Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review", *J Polym Environ*, Vol. 18, pp.8-25, (2010).
- [31] Schulte, P. A., McKernan, L. T., Heidel, D. S., Okun, A. O., Dotson, G. S., Lentz, T. J., Geraci, C. L., Heckel, P. E., Branche, C. M., "Occupational safety and health, green chemistry, and sustainability: a review of areas of convergence", *Environmental Health*, Vol. 12, article 31, (2013).
- [32] Then, J., Wei, R., Oeser, T., Barth, M., Belisário-Ferrari, M. R., Schmidt, J., Zimmermann, W., "Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> binding site engineering increases the degradation of polyethylene terephthalate films by polyester hydrolases from *Thermobifida fusca*", *Biotechnology Journal*, Vol. 10, pp. 592-598, (2015).
- [33] Yang, Y., Lu, Y., Xiang, H., Xu, Y., Li, Y., "Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling", *Polymer Degradation and stability*, Vol. 75, pp. 185-191, (2002).
- [34] Frigione, M., "Recycling of PET bottles as fine aggregate in concrete", *Waste Management*, Vol. 30, pp. 1101-1106, (2010).
- [35] Achilias, D., "Material Recycling - Trends and Perspectives", *InTech*, (2012).
- [36] Kathalewara, M., Dhopatkara, N., Pacharanea B., Sabnisa, A., Rautb, P., Bhav, V., "Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetics and preparation of polyurethane coatings", *Progress in Organic Coatings*; Vol. 76, pp. 147-156, (2013).
- [37] Viana, M. E., Riul, A., Carvalho, G. M., Rubira, A. F., Muniz, E. F., "Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 173, pp. 210-219, (2011).
- [38] Borga, R. P., Baldacchino, O., Ferrara, L., "Early age performance and mechanical characteristics of recycled PET fibre reinforced concrete", *Construction and Building Materials*; Vol. 108, pp. 29-47, (2016).
- [39] Pérez Amaro, L., Coiaia, S., Ciardella, F., Passaglia, E., "Preparation and testing of a solid secondary plasticizer for PVC produced by chemical degradation of post-consumer PET", *Waste Management*; Vol. 46, pp. 68-75, (2015).
- [40] Al-Sabagha, A. M., Yehiab, F. Z., Eshaqbb, Gh., Tabieb, A. M., ElMetwally, A. E., "Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate"; *Egyptian Journal of Petroleum*, In Press, (2015).
- [41] Yuan, H., Fu, S., Tan, W., He, J., Wu, K., "Study on the hydrocyclonic separation of waste plastics with

- different density"; Waste Management, Vol. 45, pp. 108–111, (2015).
- [42] Vidalesa, J. M. M., Narváez Hernández, L., Tapia López J. I., Martínez Florec, E. E., Hernández, L. S., "Polymer mortars prepared using a polymeric resin and particles obtained from waste pet bottle"; Construction and Building Materials, Vol. 65, pp. 376–383, (2014).
- [43] Liu, Q., Li, R., Fang, T., "Investigating and modeling PET methanolysis under supercritical conditions by response surface methodology approach"; Chemical Engineering Journal; Vol. 270, pp. 535–541, (2015).
- [44] Ge, Z., Sun, R., Zhang, K., Gao, Z., Li, P., "Physical and mechanical properties of mortar using waste Polyethylene Terephthalate bottles"; Construction and Building Materials; Vol. 44, pp. 81–86, (2013).
- [۴۵] صدیقیان، غ.، رجایی، ع.، "طرح روش نوین میتسویبیشی و مقایسه آن با سایر روش‌های مرسوم بازیافت PET" مجله مهندسی شیمی ایران، سال ۳، شماره ۱۲، صفحه ۴۲-۴۸.