

# Ispitivanje antimikrobnog djelovanja kompozita polietilen niske gustoće/hematit

---

Ivandić, Danijela

Master's thesis / Diplomski rad

2022

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:523993>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-29**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Danijela Ivandić

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, 22. prosinca 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Danijela Ivandić

**ISPITIVANJE ANTIMIKROBNOG  
DJELOVANJA KOMPOZITA POLIETILEN  
NISKE GUSTOĆE/HEMATIT**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

prof. dr. sc. Mirela Leskovac, FKIT

Zagreb, 22. prosinca 2022.

## **Zahvala**

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Mariji Vuković Domanovac što je omogućila provedbu eksperimenta određivanja antimikrobnih svojstava pripremljenih kompozita te asistentici Elzi Štefanović, mag. ing. cheming na pomoći i ugodnoj atmosferi. Zahvaljujem asistentici Ani Peršić, mag. ing. oecoing. na savjetima, pomoći i prijateljskom pristupu.*

*Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Ljerki Kratožil Krehuli na njenom strpljenju, dobroti, vodstvu te razumijevanju. Hvala Vam na prenesenom znanju i poučnim savjetima tijekom cijelog studiranja.*

*Zahvaljujem svojim prijateljima na potpori, dobroti i ljubavi. Zahvaljujem im što su uvijek bili uz mene, u najsretnijim kao i najtežim trenucima. Hvala mojim kolegama koji su obilježili ovih par godina studiranja smijehom, zabavom i nezaboravnim trenucima.*

*Na kraju, zahvaljujem svojoj obitelji na apsolutno svemu, od prve kemijske za faks do ove diplome koju ste omogućili. Hvala vam na pomoći, bezuvjetnoj potpori i ljubavi koje su olakšale studiranje. Hvala vam što ste mene i seku naučili kako biti uporan, marljiv i ponizan u svemu u životu.*

# ISPITIVANJE ANTIMIKROBNOG DJELOVANJA KOMPOZITA POLIETILEN NISKE GUSTOĆE/HEMATIT

## SAŽETAK

Polimerni materijali imaju široku primjenu radi svoje pristupačnosti, niske cijene te mogućnosti lake prerade. Takvi materijali koriste se u svakodnevnoj upotrebi, kao što je ambalaža za različite proizvode, ali i u medicini, građevini, automobilskoj industriji i drugim područjima. Polietilen je jedan od najčešće korištenih polimernih materijala u izradi ambalaže s obzirom na prikladna svojstva, laku preradu i nisku cijenu. Prilikom pripreme polimernih materijala, nužan je dodatak različitih aditiva. Antimikrobna sredstva posebna su skupina aditiva koja sprečava nastanak i rast mikroorganizama na ambalaži i zapakiranom proizvodu. Na ovaj se način osigurava trajnost i kvaliteta proizvoda i očuvanje čovjekovog zdravlja. Uz titanijev dioksid i cinkov oksid, koji su učestalo korištene antimikrobne tvari, provode se i ispitivanja antimikrobnog djelovanja nekih drugih kemijskih spojeva. U ovom je radu ispitano antimikrobno djelovanje polimernih kompozita polietilena niske gustoće (LDPE) sa željezovim oksidom hematitom različitih veličina i oblika čestica. Provedena su ispitivanja na agar podlozi s gram-pozitivnim i gram-negativnim bakterijama *Pseudomonas*, *Staphylococcus aureus* te *Bacillus Subtilis*. Utvrđeno je da pojedine vrste pripremljenih kompozita LDPE/hematit pokazuju određeni stupanj antimikrobnog djelovanja i imaju potencijal za upotrebu kao ambalažni antimikrobni materijali.

## KLJUČNE RIJEČI:

polimerni kompoziti  
polietilen niske gustoće  
hematit  
antimikrobno djelovanje

# THE STUDY OF THE ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF LOW DENSITY POLYETHYLENE/HEMATITE COMPOSITES

## SUMMARY

Polymer materials are widely used due to their accessibility, low cost and easy processing. They can be used in everyday life as packaging for various products, but also in medicine, civil engineering, automotive industry and other areas. Polyethylene is one of the most commonly used polymer materials as a packaging material due to its suitable properties, easy processing and low price. During the preparation of polymer materials, the addition of various additives is necessary. Antimicrobial agents are a special group of additives that prevent the formation and growth of microorganisms on the packaging. Such approach ensures durability and quality of the product and the preservation of human health. In addition to titanium dioxide and zinc oxide, which have been used as antimicrobial substances, tests of the antimicrobial effect of some other chemical compounds are also carried out. In this paper, the antimicrobial activity of polymer composites of low density polyethylene (LDPE) with iron oxide hematite of different particle sizes and shapes was tested. Tests were conducted on agar medium with gram-positive and gram-negative bacteria *Pseudomonas*, *Staphylococcus aureus*, and *Bacillus Subtilis*. It was found that some types of prepared LDPE/hematite composites show a certain degree of antimicrobial activity and have the potential for use as an antimicrobial packaging material.

## KEY WORDS:

polymer composites  
low density polyethylene  
hematite  
antimicrobial activity

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	2
2.1. POLIMERI.....	2
2.1.1. Polietilen.....	3
2.2. ŽELJEZOVI OKSIDI .....	6
2.2.1. Vrste, svojstva i primjena željezovih oksida .....	6
2.2.2. Hematit .....	10
2.3. POLIMERNI KOMPOZITI .....	11
2.3.1. Polimerni kompoziti s hematitom.....	12
2.4. POLIMERNI MATERIJALI S ANTIMIKROBNIM DJELOVANJEM .....	13
2.4.1. Vrste i postupci pripreme polimernih materijala s antimikrobnim djelovanjem....	14
2.4.2. Primjena polimernih materijala s antimikrobnim djelovanjem .....	15
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	17
3.1. MATERIJALI .....	17
3.2. ISPITIVANJE ANTIMIKROBNOG DJELOVANJA.....	17
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	19
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	36
<b>6. LITERATURA</b> .....	37
<b>7. POPIS SIMBOLA</b> .....	44
<b>8. ŽIVOTOPIS</b> .....	45

# 1. UVOD

Polimeri su kemijski spojevi velikih molekulskih masa koji se sastoje od ponavljajućih jedinica, mera. Mogu se podijeliti u različite kategorije, prema reakcijskom mehanizmu nastajanja, vrsti ponavljanih jedinica ili prema oblicima makromolekula. Mogu biti sintetskog i prirodnog porijekla<sup>1</sup>. Kako bi se pripremio polimerni materijal, potrebno je u polimer dodati različite aditive kao što su stabilizatori, antioksidansi, punila i slično. Svojstva nastalog materijala ovise o njegovoj strukturi i sastavu koji direktno utječu na konačnu kvalitetu proizvoda<sup>2</sup>.

Polimerni se materijali, s obzirom na pristupačnost, cijenu i lakoću rukovanja, često koriste u svakodnevnom životu. Jedan od predstavnika najviše korištenih sintetskih polimera je polietilen, PE. Polietilen niske gustoće (LDPE, eng. *low density polyethylene*) primjenjuje se kao ambalažni materijal radi odgovarajućih svojstava poput netoksičnosti, dobrih mehaničkih i barijernih svojstava<sup>3</sup>. Danas sve veću pozornost privlače antimikrobna polimerna pakiranja koja se ubrajaju u grupu aktivnih pakiranja. Kako bi se ostvarila mogućnost suzbijanja rasta mikroorganizama na polimernom pakiranju, potrebno je u polimernu matricu dodati antimikrobne čestice<sup>4</sup>. U tu se svrhu koriste različiti aditivi i anorganske čestice s antimikrobnim učinkom. Međutim, važno je pripaziti da korištene čestice nemaju toksičan učinak na zapakirani proizvod te da se prilikom proizvodnje pridržava osnovnih higijenskih i sigurnosnih propisa. Metalni oksidi, poput cinkova oksida i titanijeva dioksida, koriste se kao antimikrobne čestice u polimernim kompozitima<sup>5</sup>. Svojstva dobivenog materijala ovisit će o obliku i stupnju dispergiranosti ili agregacije čestica u polimeru<sup>6,7,8</sup>. Ovaj rad prikazuje ispitivanja antimikrobnog djelovanja kompozita pripremljenih od polietilena niske gustoće i željezovog oksida hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) različitih veličina i oblika čestica.



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. POLIMERI

Polimeri su kemijski spojevi velikih relativnih molekulskih masa koji se sastoje od ponavljajućih manjih jedinica, monomera. Broj monomera koji tvori polimer, isto kao i stupanj polimerizacije, može biti različit pa mogu tvoriti i oligomere, odnosno polimere manje molekulske mase. Razlikuju se od polimera velikih molekulskih masa po lakoj topljivosti i u većini slučajeva su viskozne kapljevine ili lako taljive krutine dok se polimeri molekulskih masa većih od 10000 otapaju uz prethodno bubrenje. Stupanj polimerizacije (*DP*) naziv je za broj ponavljajućih jedinica čiji umnožak s masom monomera,  $M_0$ , daje molekulsku masu polimera,  $M_n$  prema jednadžbi:

$$M_n = DP * M_0 \quad (1)$$

Naziv *polimer* grčkog je porijekla, nastao je od dvije riječi, *poli* (više) i *meros* (dio), a uveo ga je švedski kemičar J. J. Berzelius 1833.godine<sup>1</sup>.

Postoje različite podjele polimera. Polimeri se mogu podijeliti na organske i anorganske polimere s obzirom na prisutnost vrsta atoma u polimernom lancu. Nadalje, mogu se podijeliti na prirodne i sintetske s obzirom na porijeklo. Primjer prirodnih polimera su celuloza, škrob i prirodni kaučuk dok se sintetski mogu dalje dijeliti prema reakcijskom mehanizmu (stupnjeviti i lančani) i prema vrsti ponavljanih jedinica (homopolimeri, kopolimeri). Ponavljajuće jedinice kod homopolimera su iste dok se kod kopolimera one razlikuju, tj. kopolimeri nastaju istovremenom polimerizacijom dvije ili više vrsta monomera. Razlikuju se četiri osnovna rasporeda ponavljajućih jedinica kopolimera: statistički kopolimer, alternirajući kopolimer, blok-kopolimer i cijepljeni kopolimer. Polimeri se mogu podijeliti i prema oblicima makromolekula (linearne, granate, umrežene). Postoji podjela i prema primjenskim svojstvima na poliplaste (plastomere, duromere), elastomere, vlakna i premaze<sup>1</sup>.

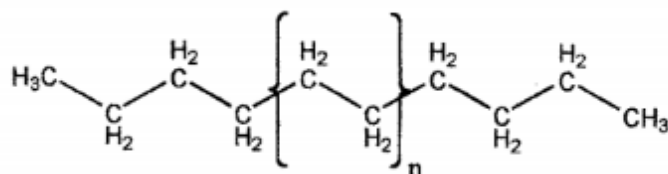
Polimeri se sastoje od amorfne i kristalne faze. Povećavanjem udjela kristalne faze, povećava se gustoća, tvrdoća te postojanost prema otapalima dok se povećanjem udjela amorfne faze povećava elastičnost i mogućnost prerade polimera.

Svojstva polimera ovise o njihovoj strukturi, molekulskoj masi i raspodjeli molekulskih masa. S porastom duljine lanca polimera, rastu međumolekulske sile kao posljedica

sekundarnih veza sa susjednim lancima polimera. S obzirom na različita prikladna svojstva, mogućnost lakog oblikovanja, izdržljivost i relativno nisku cijenu, polimerni se materijali koriste u gotovo svim područjima života i danas je poznat velik broj njihovih vrsta, a i dalje se intenzivno istražuju te se kreiraju nove vrste polimernih materijala<sup>1,9,10,11</sup>.

### 2.1.1. Polietilen

Jedan od najčešće korištenih i istraživanih polimera je polietilen (PE)<sup>12</sup>. Riječ je o termoplastičnom polimeru koji sadrži ponavljajuću monomernu jedinicu  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . Dobiva se polimerizacijom etilena koji je bezbojan plin slatkastog mirisa. Etilen za proizvodnju polietilena dobiva se krekiranjem etana iz prirodnog plina na visokim temperaturama pomoću pare (eng. *steam cracking*)<sup>13</sup>. Struktura čistog PE prikazana je na slici 1<sup>14</sup>.



Slika 1. Kemijska struktura polietilena<sup>14</sup>

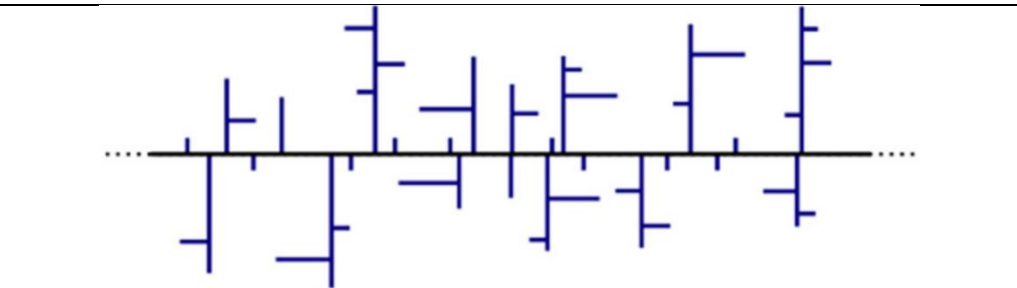
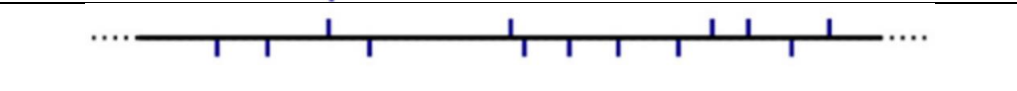
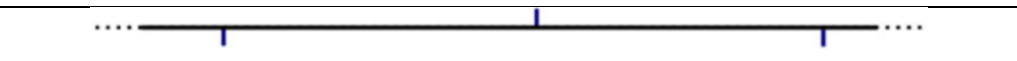
Temperatura taljenja komercijalno korištenog polietilena obično se nalazi u intervalu od 108 do 132 °C. Vrijednost ovisi o molekularnoj strukturi i jakosti međumolekulskih veza. S obzirom da je riječ o kristalnom polimeru, nije topljiv u otapalima pri sobnoj temperaturi. Povećanjem temperature, polimer se otapa u ugljikovodičnim otapalima. Ima dobru kemijsku otpornost. Mehanička svojstva polietilena ovise o molekularnoj masi i stupnju razgranatosti polimera. Većina polietilenskih polimera sadrži smjesu makromolekula različitih molekularnih masa koja za neke vrste polietilena može iznositi čak nekoliko milijuna. Komercijalno se polietilen dobiva iz etilena te se do 1950-ih proizvodio visokotlačnim procesima. Kasnije su se razvile dvije nove tehnike proizvodnje<sup>2</sup>. Prvu tehniku razvio je Carl Ziegler, danas poznatu kao Ziegler-Natta proces, u kojem je iskoristio kemijska svojstva prijelaznih metala kako bi proizveo polietilen. Otprilike u isto vrijeme, Hogan i Banks u Phillips Petroleum-u sintetizirali su polietilen visoke

gustoće, HDPE, koristeći katalizu krom oksida na silika-aluminijevom oksidu pri relativno niskim tlakovima<sup>13</sup>. Polimeri dobiveni Ziegler-Natta procesom imaju gustoću u vrijednosti između polietilena visoke gustoće i polietilena dobivenog Phillips-ovim postupkom<sup>12</sup>.

Udio kristalne i amorfne faze utječe na osnovna svojstva materijala. Stupanj kristalnosti ovisi primarno o građi makromolekula. Linearne makromolekule PE sadrže i kratkolančane i dugolančane bočne skupine te se povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti radi nemogućnosti gustog slaganja bočnih segmenata<sup>1</sup>.

Postoje različite vrste polietilena koje se međusobno razlikuju na temelju molekularne strukture i svojstava, a u svakodnevnoj su upotrebi: polietilen niske gustoće (eng. *low density polyethylene*, LDPE), linearni polietilen niske gustoće (eng. *linear low density polyethylene*, LLDPE) te polietilen visoke gustoće (eng. *high density polyethylene*, HDPE)<sup>1</sup>. U tablici 1 nalaze se shematski prikazi molekularnih struktura navedenih polimera, gdje su plavom bojom označene bočne skupine<sup>15</sup>.

Tablica 1. Shematski prikaz molekularnih struktura PE

<b>LDPE</b>	
<b>LLDPE</b>	
<b>HDPE</b>	

Svojstva polietilena ovise o morfološkoj strukturi, veličini molekulskih masa i njihovoj raspodjeli. PE ima velik modul elastičnosti koja linearno raste povećanjem gustoće. Isto tako raste i prekidna čvrstoća, puzanje, tvrdoća i krutost površine dok se udarna žilavost smanjuje. PE je podložan razgradnji pri izloženosti ultraljubičastom (UV) zračenju, a naročito pri visokim temperaturama i kemijskoj ili toplinskoj oksidaciji. Pri tim uvjetima dolazi do smanjenja molekulske mase, nastajanja niskomolekulskih i umreženih produkata značajno lošijih

mehaničkih i ostalih svojstava. Dodatkom 1 % antioksidansa gotovo se u potpunosti sprečava toplinska razgradnja PE<sup>1</sup>.

#### 2.1.1.1. Polietilen niske gustoće

1933. godine kemijska tvrtka Imperial Chemical Company provela je istraživanje reakcija etilena pri visokim tlakovima i temperaturama koje je dovelo do otkrića polietilena niske gustoće, LDPE<sup>16,17</sup>. Niska gustoća LDPE-a proizlazi iz grananja polimera<sup>18</sup>. Supstituente razgranate strukture većinom čine etilne i butilne skupine zajedno s dugolančanim skupinama. Pojednostavljena struktura LDPE-a prikazana je na slici 2<sup>14</sup>.



Slika 2. Pojednostavljen prikaz strukture polietilena niske gustoće<sup>14</sup>

Pri sobnoj temperaturi kemijski je inertan, ali u doticaju s oksidansima i određenim otapalima dolazi do bubrenja polimera. U kratkom periodu, može se koristiti na temperaturi do 95 °C dok se u dužim periodima može koristiti do 80 °C<sup>18</sup>. Kristalne je strukture sa stupnjem kristalnosti u rasponu od 50 do 60 % što kao posljedicu ima dobru vlačnu čvrstoću, krutost i kemijsku otpornost te fleksibilnost čak i pri niskim temperaturama<sup>19</sup>. Gustoća polietilena niske gustoće je između 0,90 i 0,94 g/cm<sup>3</sup>. Dobiva se polimerizacijom pod visokim tlakom<sup>14</sup>. Osnovni elementi procesa su: kompresori za etilen, reaktori te dva etilenska „flash“ separatora. Neizreagirani etilen pomiješan je s čistim etilenom koji je kasnije komprimiran i ponovno ulazi u reaktor<sup>20</sup>. Etilen visoke čistoće komprimiran je pri tlaku od 1000 – 3000 atm prilikom čega se treba osigurati da etilen ne prelazi temperaturu od 100 °C. Prilikom kompresije, treba pripaziti da ne dođe do zagađivanja etilena prisutnim uljima za podmazivanje. Inicijatori, kao što su organski peroksidi, dodaju se prije kompresije ili direktno u reaktor. Polimerizacija smjese odvija se u cijevnom reaktoru ili u autoklavima<sup>21</sup>. Visokotlačni cijevni reaktor za dobivanje LDPE-a sastoji se od spiralno omotane metalne cijevi velikih vrijednosti omjera

duljine i promjera (L/D). Podijeljen je u zonu zagrijavanja, reakcijsku zonu i zonu hlađenja. U prvoj zoni, etilen se zagrijava parom ili vodom do temperature na kojoj dolazi do toplinske razgradnje mješavine inicijatora. Reakcijska zona i zone hlađenja poredane su određenim redoslijedom u skladu sa zahtjevima proizvoda i dizajnom reaktora. S obzirom da je riječ o egzotermnom procesu, nastala toplina uklanja se najčešće vodom i na taj se način zadržava zadovoljavajuća temperatura u reaktoru<sup>20</sup>. Prilikom polimerizacije u autoklavima, cijela reakcijska smjesa nalazi se pod istim tlakom i temperaturom zbog čega se na ovaj način proizvode polimeri nižih vrijednosti molekulske mase<sup>21</sup>.

Zbog zadovoljavajućih svojstava, niske cijene i lakoće prerade, LDPE se primjenjuje kao plastični materijal u gotovo svim područjima, a najviše kao ambalažni materijal i u poljoprivredi. Svojstva poput žilavosti, netoksičnosti, niske propusnosti vodene pare i topline čine ga pogodnim materijalom za korištenje u pakiranju, premazivanju papira i drugih proizvoda, a posebno za izradu plastičnih vrećica za prehrambene i neprehrambene artikle<sup>3</sup>. Procjenjuje se kako se svake godine u svijetu potroši preko 500 milijardi plastičnih vrećica<sup>22</sup>.

## 2.2. ŽELJEZOVI OKSIDI

### 2.2.1. Vrste, svojstva i primjena željezovih oksida

Željezo je četvrti najprisutniji element u litosferi. Većina željeza u primarnim magmatskim stijenama nalazi se u obliku željezovih silikata, kao što su piroksen, amfibol i biotit, a nalaze se i u sulfidima (pirit  $\text{FeS}_2$ ) i karbonatima<sup>23</sup>.

Željezovi oksidi koriste se već stoljećima započevši sa slikanjem pomoću crvenih i žutih boja željezovih oksida u prapovijesnim pećinama. Danas imaju široku ulogu, a većinom se koriste kao pigmenti prilikom izrade materijala<sup>6</sup>. Korišteni u malim količinama daju crvenu, žutu, narančastu, smeđu i zelenu boju. Isto tako, koriste se pri izradi nakita, kao katalizatori, abrazivi i adsorbensi za pročišćivanje vode i zraka. Rasprostranjeni su u tlu, sedimentnim stijenama te mineralima u okolišu nastalim pri različitim uvjetima<sup>7</sup>. U živim organizmima, protein feritin regulira željezove ione i pohranjuje ih u obliku željezovog oksihidroksida ferihidrita. Ukoliko dođe do zasićenja Fe ionima, željezovi oksidi mogu tvoriti neželjene naslage u organizmu. Isto tako, postoje situacije u kojima su nepoželjni, kao što je nastajanje

hrđe, koja se sastoji od željezovih oksida, kao posljedice korozije metalnog željeza (čelik i druge legure)<sup>23</sup>.

Struktura željezovih oksida sastoje od gusto pakiranih slojeva kisikovih atoma (heksagonska gusta slagalina) gdje su šupljine ispunjene Fe(II) i Fe(III) atomima. S obzirom da se u tlu i stijenama pojavljuju u obliku malih kristala (radijusa od 5 do 100 nm), imaju veliku specifičnu površinu što im omogućava adsorpciju širokog spektra anorganskih i organskih molekula. Usprkos veličini, netopljivi su i stabilni pri aerobnim uvjetima, dok pri anaerobnim uvjetima može doći do njihovog otapanja<sup>7</sup>.

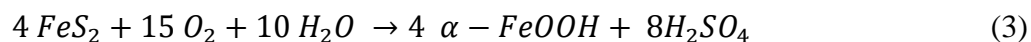
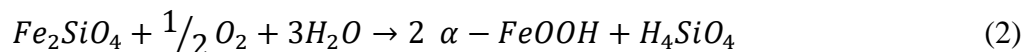
Najvažniji željezovi oksidi, njihove formule te tip kristalne rešetke prikazane su u tablici 2<sup>24</sup>. Do danas je ukupno pronađeno 16 željezovih oksida od kojih su najvažniji hematit, getit, magnetit i maghemit<sup>23</sup>. U kristalnoj rešetki željezovih oksida svaki željezov ion okružen je O<sup>2-</sup> ionima ili O<sup>2-</sup> i OH<sup>-</sup> ionima. Kisikovi i hidroksidni ioni tvore gusto pakiranu heksagonsku (eng. *hexagonal close-packed*, HCP) ili kubičnu (eng. *cubic close-packed*, CCP) kristalnu rešetku. U HCP prvi i treći sloj su isti, dok drugi sloj tetraedarski ispunjava praznine između prvog i trećeg sloja. U CCP drugi sloj nalazi se na polovici prvog, dok je treći sloj potpuno različit od donja dva sloja<sup>23,24</sup>. Getit i hematit nazivaju se  $\alpha$ -fazama, dok je maghemit  $\gamma$ -faza<sup>23</sup>. Željezo u oksidu može biti zamijenjeno izomorfnom supstitucijom s različitim metalnim kationima, kao što su Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup> te Zn<sup>2+</sup><sup>24</sup>.

Tablica 2. Najvažniji željezovi oksidi<sup>24</sup>.

<b>ŽELJEZOV OKSID</b>	<b>FORMULA</b>	<b>KRISTALNA REŠETKA</b>
<b>Hematit</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trigonska
<b>Maghemit</b>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kubična ili tetragonska
<b>Magnetit</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Kubična
<b>Getit</b>	$\alpha$ -FeOOH	Rompska

Getit je jedan od termodinamički najstabilnijih željezovih oksida te je široko rasprostranjen u tlu i rudama<sup>25</sup>. Tamnosmeđe do crne je boje u mineralima, dok njegov prah daje žutu boju. Ime je dobio po poznatom njemačkom književniku Johannu Wolfgangu von Goetheu koji je pokazivao interes za minerale<sup>6</sup>. Javlja se u vlažnim područjima te kao produkt

trošenja stijena koje sadrže željezo<sup>26</sup>. Getit može nastati iz fjalita (2) ili iz piritu (3) kao posljedica fizikalnih, kemijskih te bioloških procesa prema sljedećim reakcijama<sup>23</sup>:



Svojstva getita ovise o strukturi minerala<sup>25,27</sup>. Čestice getita nanometarske i mikrometarske veličine imaju veliku specifičnu površinu koja pogoduje procesu adsorpcije organskih i anorganskih komponenti. Dakle, ima potencijalnu primjenu u zaštiti okoliša s obzirom na fizikalno-kemijska svojstva, veličinu čestica te rasprostranjenost, tj. dostupnost. Adsorpcijom teških metala može se smanjiti njihova koncentracija u vodenoj otopini. Koristi se i za pročišćavanje plinova koji sadrže ugljik, sumpor i dušik<sup>25,28</sup>. Primjer minerala getita prikazan je na slici 3.



Slika 3. Prirodni mineral getita<sup>29</sup>

Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) je mineral crne boje kao što je prikazano na slici 4<sup>24,30</sup>. U magnetitu željezovi atomi imaju dva oksidacijska stanja, +2 i +3. S obzirom na jaka magnetska svojstva, često se koristi u medicini za magnetsko odvajanje biokemijskih produkata i stanica, kao i u sustavu za dostavu lijekova na određeno mjesto<sup>31</sup>. Razlikuje se od ostalih željezovih oksida po tome što sadrži i dvovalentne i trovalentne željezove ione u kristalnoj strukturi<sup>7</sup>. Kubični je mineral iz skupine spinela pri čemu se jedinična ćelija sastoji od 32 gusto pakirana  $O^{2-}$  iona između kojih se u osam tetraedarskih i šesnaest oktaedarskih mjesta nalaze kationi željeza<sup>32,33</sup>. Željezovi kationi mogu biti zamijenjeni drugim metalnim kationima istog naboja i sličnog ionskog

radijusa<sup>34</sup>. Najčešća metoda koja se koristi za sintezu čestica magnetita je precipitacija iz otopine soli dvovalentnog i trovalentnog željeza uz hidrokside alkalnih metala<sup>35</sup>.



Slika 4. Primjer minerala magnetita<sup>30</sup>

Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) je iste kristalne strukture kao magnetit, ali mu je kemijski sastav sličan hematitu te je tako dobio ime 1927. godine<sup>7,36</sup>. Mineral je koji se često može naći na Zemljinoj površini te pri sobnoj temperaturi posjeduje feromagnetska svojstva. Biokompatibilan je te posjeduje oktaedarske vakancije koje su pogodne za  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  te  $\text{Mg}^{2+}$  ione<sup>37,38</sup>. S obzirom na magnetska svojstva, koristi se u izradi različitih proizvoda poput medija za magnetsko snimanje, visokofrekventnih sklopki, elektromagnetskih sklopki te u biomedicinskim primjenama. Koristi se i za izradu lijekova nanoveličina te biosenzora<sup>36</sup>. Mineral maghemita prikazan je na slici 5<sup>39</sup>.



Slika 5. Primjer minerala maghemita<sup>39</sup>



### 2.2.2. Hematit

Hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) je najzastupljeniji i najpoznatiji željezov oksid. Također, najstabilniji je predstavnik ove skupine pri standardnim uvjetima te se često nalazi u tlu i stijinama<sup>40</sup>. Kristalizira u strukturi aluminijevog oksida korunda ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Željezovi ioni oktaedarski su okruženi kisikovim ionima koji su heksagonski gusto pakirani<sup>41</sup>. Termički je i kemijski stabilan te je antiferomagnetičan, što znači da su magnetski momenti susjednih atoma željeza međusobno usmjereni antiparalelno tako da je ukupna magnetizacija jednaka nuli ukoliko nema djelovanja vanjskog magnetskog polja<sup>42,43</sup>. S obzirom da je maghemit termodinamički nestabilan, zagrijan na temperaturu višu od 573 K, prelazi u hematit. Hematit se dobiva i kao posljednji produkt procesa oksidacije magnetita te reakcijom dehidratacije getita i ferihidrita<sup>41,44</sup>. Boja hematita ovisi o kristalnosti, morfologiji i elektronskoj strukturi minerala. Poznat je još od prapovijesnog doba po crvenoj boji kada se koristio za slikanje po zidovima, tijelima i dekoracijama. Hematit većih čestica i kristalnosti daje ljubičastu boju<sup>45</sup>. U većini slučajeva u prirodi, mineral hematit je metalno sive do crne boje, kao što je prikazano na slici 6, te se koristi u različitim područjima kao što je industrija čelika, u izradi ukrasnog nakita, boja, kozmetike te legura<sup>46</sup>.



Slika 6. Primjer minerala hematita<sup>47</sup>

## 2.3. POLIMERNI KOMPOZITI

Kompoziti se definiraju kao materijali koji se sastoje od dviju ili više različitih faza. Sastavni su dio primjene u različitim područjima zbog svojih prikladnih svojstava kao što je mala masa, otpornost na koroziju i visoku čvrstoću<sup>48</sup>. Faza koja je u kompozitu prisutna u većem udjelu naziva se matrica dok je druga faza dispergirana u kompozitu. Matrica je primarna faza niže čvrstoće u odnosu na dispergiranu koja se često naziva i ojačavajuća faza. Primjeri polimernih kompozita nalaze se i u prirodi te su poznatiji kao prirodni kompoziti: vezivno tkivo kod sisavaca i drvo koje je prirodni kompozit načinjen od celuloze i lignina. Kao materijal za izgradnju zgrada, čovjek je u prošlosti osmislio kompozit slame i blata dok se kasnije, primjerice, pojavio armirani beton koji se također koristi u građevini<sup>49,50</sup>.

Iako polimeri imaju zadovoljavajuća svojstva za korištenje u određenim područjima, u odnosu na metale i keramiku imaju lošija mehanička, toplinska i električna svojstva. Iz tog se razloga izrađuju polimerni kompoziti miješanjem polimera koji predstavlja matricu i dodataka koji povećavaju kvalitetu i proširuju mogućnost primjene materijala. Ovakvi dodaci imaju veliki  $L/D$  omjer kako bi se poboljšala mehanička svojstva kompozitnog materijala. Uz mehanička svojstva, dolazi do poboljšanja ostalih svojstava materijala kao što je toplinska stabilnost te se smanjuje cijena konačnog proizvoda. Svojstva kompozitnih materijala određena su udjelom punila te njegovom raspodjelom unutar matrice. U većini slučajeva, poželjno je da je punilo pravilno dispergirano, odnosno razdvojeno u stabilne čestice bez nastanka aglomerata. Osim toga, važna su i međudjelovanja na graničnoj površini između matrice i punila koja direktno utječu na svojstva kompozitnog materijala. Vrlo često se u ovu svrhu koriste vlakna kao ojačavala, a mogu biti različitih vrsta poput organskih i staklenih vlakana. Na svojstva kompozita također utječe oblik čestica dispergirane faze koji može biti sferičan, kubičan, štapićast itd. Kao polimerne matrice, mogu se koristiti termoseti, termoplasti i elastomeri. Termoseti imaju nisku viskoznost, a kada očvrstnu, nemaju više mogućnost preoblikovanja. U ovu skupinu ubrajaju se npr. epoksidi i poliesterske smole. Termoplasti se mogu preoblikovati zagrijavanjem, reciklirati i ponovo koristiti. Primjeri termoplasta su polietilen, polipropilen, polistiren i poli(etilen-tereftalat). U skupinu elastomernih matrica ubrajaju se različite vrste kaučuka. Prednost korištenja polimerne matrice u odnosu na metalnu je otpornost na koroziju i zamor. Uz ta svojstva, polimerni kompoziti odlikuju se visokom specifičnom čvrstoćom te dobrom otpornošću na udarce i habanje. S obzirom na nisku toplinsku otpornost te visok koeficijent toplinske ekspanzije, prije upotrebe moraju se osigurati adekvatni uvjeti

skladištenja i korištenja. Prednost plastomernih kompozita u odnosu na duromerne veća je žilavost i duktilnost materijala te kraće vrijeme prerade što snizuje cijenu proizvodnje<sup>11, 51, 52, 53, 54</sup>.

Kako bi se osiguralo pravilno povezivanje matrice i punila te omogućio dobitak željenih svojstava polimernih kompozita, potrebno je prilagoditi načine proizvodnje materijalima koji se koriste. Proces se sastoji od nekoliko koraka: oblikovanja ojačavala, infuzije matrice oko vlakana te konsolidacije kompozita. Kako bi se ubrzao proces proizvodnje, danas se koriste različite metode modeliranja kod kojih se uz različite programe može voditi postupak proizvodnje polimernih kompozita<sup>55,56,57</sup>. Neki od postupaka proizvodnje su: izravno i injekcijsko prešanje, pultrudiranje, namotavanje te oblikovanje valjcima. Injekcijsko prešanje koristi se za termoplaste i termosete te se mogu izraditi različiti proizvodi poput čepova za boce, žica i ambalaže. Pultrudiranje je automatizirani proces za proizvodnju kompozitnih materijala koji imaju konstantan presjek. Ovom tehnikom proizvode se različite šipke i cijevi. Koriste se u različitim područjima proizvodnje kompozita kao što su: brodogradnja, građevinarstvo, elektrotehnika, zrakoplovstvo te automobilska industrija. Koriste se i u izradi različitih sportskih rekvizita i opreme kao što su skije, teniski reketi te prsluci otporni na udarce i metke<sup>8, 58, 59</sup>.

### 2.3.1. Polimerni kompoziti s hematitom

S obzirom na nisku cijenu, visoku otpornost na koroziju i toplinsku stabilnost, hematit se često koristi kao pigment, katalizator, senzor, antikorozivno sredstvo te u izradi baterija. Korištenjem prikladnih tehnika mogu se pripremiti sferične i nesferične čestice hematita, a polimerni kompoziti s hematitom mogu se pripremiti tijekom polimerizacije te pripremom u otopini ili talini polimera. Svojstva materijala ovise o veličini, obliku i stupnju dispergiranoosti ili agregiranoosti čestica hematita u matrici polimera. U odnosu na početne faze, navedeni kompoziti imaju poboljšanu toplinsku stabilnost i mehanička svojstva. U tako provedenim istraživanjima, nanočestice hematita dodane su u matrice različitih polimera kao što su: polistiren, poliakrilonitril, poli(vinil-pirolidon) te polimetakrilna kiselina<sup>60</sup>. Marinović-Cincović i suradnici<sup>61</sup> dobili su nanočestice hematita toplinskom hidrolizom otopine željezova(III) klorida. U istraživanju su dokazali kako korištenjem 3,6 % hematita dolazi do povećanja temperature staklastog prijelaza za 17 °C te poboljšanja toplinske stabilnosti za 100 °C. Nanokompoziti na bazi epoksida često se koriste kao antikorozivni premazi radi

odgovarajućih električnih svojstava te stvaranjem veza s matricom koje omogućuju nastajanje boljih barijernih svojstava<sup>60</sup>. Utvrđeno je da se dodatkom nanočestica u polimerne premaze smanjuje propusnost prema korozivnim vrstama<sup>62</sup>. Kamburova i suradnici<sup>63</sup> proveli su istraživanje na poliakrilnoj kiselini. Ispitivana su električna svojstva te sama izvedba premaza prije i nakon dovođenja inhibitora korozije benzotriazola (BTA) u sustav. Rezultati su pokazali kako dobiveni kompozit bolje štiti metalne podloge od korozije u odnosu na čistu poliakrilnu kiselinu te je utvrđeno kako nanočestice hematita povećavaju otpornost na koroziju i poboljšavaju mehanička svojstva premaza.

## 2.4. POLIMERNI MATERIJALI S ANTIMIKROBNIM DJELOVANJEM

Jedan od najčešćih uzroka smrti u svijetu su bakterije koje se nalaze na mnogim površinama. Iako se problem može riješiti konzumiranjem antibiotika, predugo korištenje zahtijeva povećanje doze što također štetno utječe na čovjekovo zdravlje. Njihovom kolonizacijom stvara se nepoželjan biofilm na različitim površinama polimernih materijala kao što su materijali za pakiranje hrane, medicinski uređaji, elektronika ili tekstil. Jedne od najčešćih infekcija uzrokovanih prisutnošću bakterija na medicinskim uređajima su infekcije urinarnog katetera, venske infekcije te infekcije na ortopedskim umecima<sup>57</sup>. Kako bi se izbjeglo njihovo nastajanje, potrebno je izraditi polimerne materijale s antimikrobnim djelovanjem. Većina takvih materijala nastaje dodatkom nanočestica npr. srebra (Ag), bakra (Cu) ili cinkovog oksida (ZnO) u čisti polimer<sup>64</sup>.

Osim liječenja pomoću antibiotika, jedan od načina suzbijanja nastajanja bakterija je korištenje odgovarajućih premaza<sup>64</sup>. Francolini i suradnici<sup>65</sup> predlažu kakve se vrste premaza mogu koristiti: prevlaka od poli(etilen-glikola), prevlake na bazi enzima i superhidrofobne prevlake. U ovu svrhu može se koristiti velika količina polimera sintetskog ili prirodnog porijekla, a mogu se i kombinirati zajedno. S obzirom da polimeri, osim kitozana, nemaju antibakterijska svojstva, moraju se modificirati metodama kojima bi se u njih dodali antibakterijski dodaci<sup>64</sup>.

#### 2.4.1. Vrste i postupci pripreme polimernih materijala s antimikrobnim djelovanjem

Antimikrobni materijali za pakiranje mogu se kategorizirati u dvije skupine: na one koji su biorazgradljivi i na one koji nisu. Iako većina sintetskih polimera nije biorazgradljiva, imaju odlična svojstva za korištenje kao materijali za pakiranje radi inertnosti, dobrih mehaničkih svojstava, prozirnosti te niske cijene. U tu svrhu se koriste polimeri poput poli(etilen-tereftalata), polietilena, polipropilena te polistirena. Biorazgradljivi polimerni materijali većinom su životinjskog ili biljnog porijekla, poput kitozana (CS) i polilaktidne kiseline (PLA). Prilikom korištenja bilo koje od navedenih skupina u svrhu pripreme ambalaže za prehrambene proizvode, potrebno je spriječiti migraciju neželjenih dodataka u proizvod kako ne bi došlo do negativnog učinka na ljudsko zdravlje, a istovremeno osigurati djelovanje antimikrobnih čestica na proizvod<sup>66</sup>.

Prilikom izrade polimernih materijala s antimikrobnim djelovanjem, često se koriste dodaci u obliku nanočestica radi velike specifične površine te fizikalnih i kemijskih svojstava koja ih čine pogodnima za korištenje u širokom spektru<sup>67</sup>. Djelotvorne su kao antimikrobne čestice s obzirom na veliku vrijednost omjera površine i volumena te reaktivnu površinu koja omogućuje uklanjanje mikroorganizama učinkovitije u odnosu na čestice mikro- i makroveličine. Nadalje, dokazano je kako reaktivne vrste metalnih oksida nanoveličina imaju biocidno djelovanje na gram-pozitivne i gram-negativne bakterije<sup>68</sup>.

Polimerni materijali s antimikrobnim djelovanjem mogu biti pripremljeni na više načina<sup>69</sup>:

1. ugradnjom antimikrobnih sredstava u polimer
2. dodavanjem hlapljivih antimikrobnih sredstava u pakiranje pomoću vrećica
3. premazivanjem površine polimera ili adsorpcijom antimikrobnih sredstava na površinu polimera
4. korištenjem polimera koji posjeduju antimikrobna svojstva

S obzirom na hlapljivost nekih antimikrobnih sredstava, kod navedenog postupka potrebno je spriječiti prekomjerno hlapljenje prije ugradnje sredstva u sustav kako bi se osigurala odgovarajuća zaštita proizvoda. Nasuprot tome, metali su stabilniji tijekom procesa pripreme kompozita. Stabilniji su pod visokim tlakom i temperaturom koja je potrebna prilikom proizvodnje polimernog kompozita radi čega se češće koriste kao antimikrobna sredstva.

Uobičajeno se ugrađuju u polimer pri polimerizaciji, tj. *in situ* metodom, ili umješavanjem metalnih punila direktno u polimernu matricu<sup>70</sup>.

Kao antimikrobno sredstvo, od davnina se koristi srebro. Često se koristilo kako bi suzbilo razvoj bakterija na ranama te svoju primjenu i danas nalazi u medicinskom području<sup>71,72</sup>. Titanijev dioksid netoksična je tvar koja također ima antibakterijska svojstva te ga je odobrila FDA (eng. *Food and Drug Administration*) da se koristi u polimernim kompozitima za pakiranje hrane. Pokazao je baktericidno djelovanje na bakterije poput: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* te *Salmonella choleraesius*. Djelovanjem hidroksilnih radikala i reaktivnih kisikovih skupina (ROS, eng. *reactive oxygen species*) dolazi do raspada mikroorganizama. Filmovi koji sadrže titanijev dioksid reduciraju kontaminaciju hrane mikroorganizmima<sup>73,74</sup>. Cinkov oksid također je jedan od metalnih oksida koji ima snažno antimikrobno djelovanje na širok spektar mikroorganizama radi čega se koristi kao premaz u obliku nanočestica kako bi spriječio rast gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija. U tu se skupinu ubrajaju i kalcijev te magnezijev oksid koji se mogu koristiti i u malim količinama<sup>71-75</sup>.

#### 2.4.2. Primjena polimernih materijala s antimikrobnim djelovanjem

Razvoj mikroorganizama na površini polimernih materijala problem je pri njihovoj primjeni u brojnim područjima. Jedno od područja u kojem je vrlo važna upotreba nekontaminiranih nosača je tkivno inženjerstvo<sup>76,77</sup>. Infekcije povezane s tkivom uključuju razvijanje infekcije pluća, urinarnog trakta i slično<sup>78</sup>. Ovakvi materijali koriste se na koži, srcu i bubrezima. Na ranama na koži, dokazano je kako kitozan s nanočesticama selenija ima učinak na sprečavanje infekcije rane<sup>64</sup>. U istraživanju željezovih oksida, Schwegmann i suradnici<sup>79</sup> pokazali su kako naboj površine nanočestica utječe na sorpciju magnetnih željezovih oksida na gram-negativnu bakteriju *Escherichia coli* i ovisi o zeta potencijalu na koji utječe pH medija u kojem se nalazi. Pri pH vrijednosti 4 zeta potencijal je pozitivan te je uočen jači baktericidni učinak u odnosu na pH vrijednost 10 pri kojoj je zeta potencijal negativan.

Skladištenje i pakiranje hrane također je jedno od područja u kojem je bitno osigurati uvjete gdje neće doći do nastajanja mikroorganizama i infekcije organizma unosom hrane u njega. Dakle, iznimno je važno osigurati što bolju kvalitetu hrane i sigurnost njenog konzumiranja. Polimerni materijali za pakiranje primjenjuju se kako bi učinili prehrambene proizvode sigurnima te ih zaštitili od negativnog djelovanja okoliša. Također je bitno da je

polimerni materijal inertan i dovoljno snažan kako bi izdržao djelovanje različitih mehaničkih sila te da pruža zaštitu od utjecaja topline, kisika, vlage i Sunčevih zraka kako bi se očuvala kvaliteta zapakirane hrane. Radi toga materijali koji se koriste imaju ključnu ulogu. Postoje tri vrste pakiranja:

- konvencionalno pakiranje
- aktivno pakiranje
- pametno pakiranje

Kod konvencionalnog pakiranja, materijal se ponaša kao barijera između proizvoda i okoline dok se upotrijebljeni materijal kod aktivnog pakiranja usklađuje s hranom kako bi se poboljšala kvaliteta hrane i produžio njen vijek trajanja. Kod aktivnog pakiranja, dolazi do interakcije između proizvoda i okoliša kako bi se produljio vijek trajanja i kvaliteta. Takva pakiranja sadrže u polimernoj matrici dodatke poput: apsorbera vlage, kisika ili ultraljubičastog (UV) zračenja te antimikrobnih čestica<sup>4,5,64,76,80,81</sup>. Kako bi se poboljšala antimikrobna svojstva polimernog pakiranja, koriste se različiti aditivi i anorganske čestice. Nastala antimikrobna polimerna pakiranja djeluje na principu kontinuirane migracije antimikrobnih čestica do proizvoda pri čemu čestica prodire te osigurava visoku koncentraciju zaštitnog faktora kroz dulji period. Pametno pakiranje, uz navedene karakteristike konvencionalnih pakiranja, odgovara na promjene hrane ili okoliša uz mogućnost pružanja informacija o samom proizvodu.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

U radu su korišteni uzorci sljedećih polimernih materijala: čisti LDPE te uzorci polimernih kompozita LDPE/hematit koji su pripremljeni u prethodnom eksperimentu<sup>82,83</sup>. Sve korištene vrste željezova oksida hematita sintetizirane su u Laboratoriju za sintezu novih materijala Zavoda za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković.

1. čisti LDPE, kontrolni uzorak
2. LDPE + 1 % HC1, kompozit LDPE-a s pseudokubičnim česticama hematita većih dimenzija
3. LDPE + 1 % HC2, kompozit LDPE-a s pseudokubičnim česticama hematita manjih dimenzija
4. LDPE + 1 % HS1, kompozit LDPE-a sa sferičnim česticama hematita većih dimenzija
5. LDPE + 1 % HS2, kompozit LDPE-a sa sferičnim česticama hematita manjih dimenzija
6. LDPE + 1 % HP1, kompozit LDPE-a s česticama hematita oblika kikirikija
7. LDPE + 1 % HR1, kompozit LDPE-a sa štapićastim česticama hematita
8. LDPE + 1 % HE1, kompozit LDPE-a s eliptičnim česticama hematita većih dimenzija
9. LDPE + 1 % HE2, kompozit LDPE-a s eliptičnim česticama hematita manjih dimenzija

#### 3.2. ISPITIVANJE ANTIMIKROBNOG DJELOVANJA

Ispitivanje antimikrobnog djelovanja polimernog kompozita LDPE i hematita provedeno je nakon 24 h i 48 h izloženosti polimera bakterijama. Kako bi se ispitala antibakterijska aktivnost polimernih kompozita s hematitom, potrebna je hranjiva podloga koja je pripremljena u Petrijevoj zdjelici. Ispitivanje je provedeno na tri različite bakterije: *Pseudomonas*, *Bacillus Subtilis* te *Staphylococcus aureus*, od kojih je *Pseudomonas* gram-negativna bakterija, a *Bacillus Subtilis* i *Staphylococcus aureus* gram-pozitivne bakterije. Stavljene su u epruvetu s deioniziranom vodom i uz pomoć tresilice pravilno raspoređene.



Kako bi se nanijele na agar površinu u Petrijevoj zdjelici, korišten je štapić te je pravilno nanesen sloj bakterija. Pripremljene Petrijeve zdjelice s uzorcima stavljene su u termostat pri temperaturi od 30°C. Nakon 24 sata, uzorci su izvađeni iz termostata te je promatrano je li vidljiva zona inhibicije oko uzoraka polimernih materijala. Zatim su uzorci vraćeni nazad u termostat i ponovno izvađeni nakon 48 sati te je proveden isti postupak. Promatrano je djelovanje različitih oblika i veličina čestica hematita u polimernim kompozitima na navedene gram-pozitivne i gram-negativne bakterije.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Antimikrobni materijali vrsta su materijala koji sadrže antimikrobne čestice koje imaju mogućnost sprečavanja nastanka i rasta mikroorganizama, odnosno patogenih organizama kako ne bi došlo do kontaminacije proizvoda. Takvi materijali specifično su dizajnirani kako bi, uz produljenje roka trajanja, osiguravanje kvalitete i sigurnosti, kontrolirali učinak mikroorganizama. Ne postoji jedinstveni mehanizam kojim se pospješuje biocidno djelovanje, ali kako bi se olakšao odabir odgovarajućih antimikrobnih čestica, potrebno je poznavati o kojoj kategoriji mikroorganizama je riječ. Nadalje, antimikrobne čestice imaju različite mehanizme djelovanja, neke inhibiraju važne metaboličke puteve mikroorganizama dok druge utječu na staničnu membranu bakterije<sup>4</sup>.

Gabrielyan i suradnici<sup>84</sup> istražili su antibakterijska svojstva nanočestica magnetita prema gram-negativnoj bakteriji *Escherichia coli* te gram-pozitivnoj bakteriji *Enterococcus hirae*. Rezultati su pokazali kako hematit ima veća antibakterijska svojstva prema gram-negativnoj bakteriji, a razlog tome može biti oblik bakterije, odnosno struktura njene stijenke.

Jedan od mehanizama kojim dolazi do antimikrobnog djelovanja nastajanje je reaktivnih kisikovih skupina, ROS<sup>85</sup>. Arakha i suradnici<sup>86</sup> pokazali su u svom istraživanju kako nanočestice željezovih oksida ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) uzrokuju nastajanje ROS skupina u bakterijama *Escherichia coli* i *Bacillus subtilis*. Negativno i pozitivno nabijene čestice pokazale su povećan fluorescentni intenzitet dok su pozitivno nabijene nanočestice željezovih oksida imale jača antibakterijska svojstva u odnosu na negativno nabijene.

Na slici 7 prikazani su uzorci ispitivanih polimernih materijala u dodiru s hranjivom podlogom i mikroorganizmima na početku eksperimenta (nakon 0 sati) te nakon 24 i 48 sati. To su uzorci čistog LDPE-a te uzorci kompozita LDPE/hematit na hranjivoj podlozi sa slojem bakterije *Pseudomonas*.

Kako bi se ispitalo antimikrobno djelovanje čestica hematita, istraživanje je provedeno s kompozitima koji sadrže 1 % željezovog oksida hematita u polimernoj matrici polietilena. Koristile su se čestice različitih oblika te se pratio utjecaj njihovog oblika na gram-pozitivne i gram-negativne bakterije. Promatranje inhibicijske zone u području uzorka provelo se nakon 24 i 48 sati. Na slikama su označeni položaji polimernog uzorka s hematitom i odgovarajuća bakterija koja se nalazi na agar podlozi. Korišteni materijali pokazali su dobra mehanička i toplinska svojstva u prethodnim

eksperimentima<sup>82,83</sup> dok rezultati antimikrobnog djelovanja u ovom eksperimentu pokazuju da pripremljeni uzorci nemaju visoku antimikrobnu učinkovitost. Postoji mogućnost kako bi korištenjem većeg udjela hematita učinak bio bolji pri čemu se treba pripaziti da prilikom dispergiranja čestica ne dođe do aglomeracije kako bi se zadržala odgovarajuća mehanička i toplinska svojstva materijala. Na sljedećim slikama prikazani su kontrolni uzorci te uzorci polimernih kompozita koji su podvrgnuti djelovanju bakterije *Pseudomonas* te je vidljivo kako kod većine uzoraka nema antimikrobnog djelovanja, međutim vide se naznake kod uzoraka HC1 i HC2 nakon 48 sati (Slika 7 II i III c)) te kod uzorka HP1 nakon 48 h (Slika 7 VI c)).

Slika 7. Petrijeve zdjelice s hranjivom podlogom i ispitivanim uzorcima polimernih materijala u kontaktu s bakterijom *Pseudomonas*

I a) Čisti LDPE bez antimikrobnog sastojka, kontrolni uzorak na početku mjerenja



I b) Čisti LDPE bez antimikrobnog sastojka, kontrolni uzorak nakon 24 h



I c) Čisti LDPE bez antimikrobnog sastojka, kontrolni uzorak, nakon 48 h



II a) LDPE + 1% HC1 uzorak na početku mjerenja

III a) LDPE + 1 % HC2 uzorak na početku mjerenja



II b) LDPE + 1 % HC1 uzorak nakon 24 h

III b) LDPE + 1 % HC2 uzorak nakon 24 h



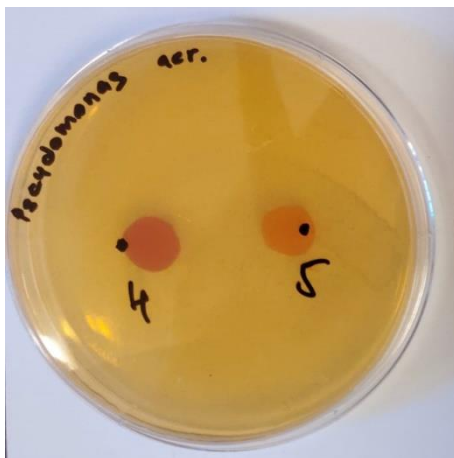
II c) LDPE + 1 % HC1 uzorak nakon 48 h

III c) LDPE + 1 % HC2 uzorak nakon 48 h



IV a) LDPE + 1 % HS1 uzorak na početku mjerenja

V a) LDPE + 1 % HS2 uzorak na početku mjerenja



IV b) LDPE + 1 % HS1 uzorak nakon 24 h

V b) LDPE + 1 % HS2 uzorak nakon 24 h



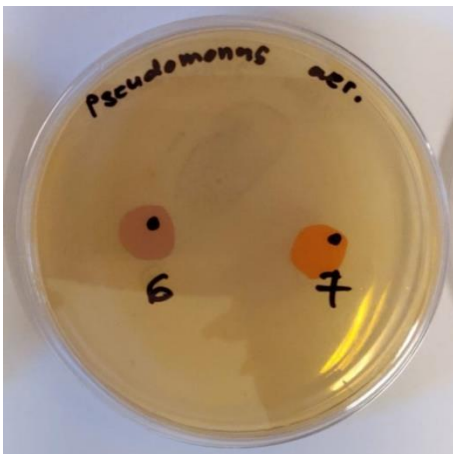
IV c) LDPE + 1 % HS1 uzorak nakon 48 h

V c) LDPE + 1 % HS2 uzorak nakon 48 h



VI a) LDPE + 1 % HP1 uzorak na početku mjerenja

VII a) LDPE + 1 % HR1 uzorak na početku mjerenja



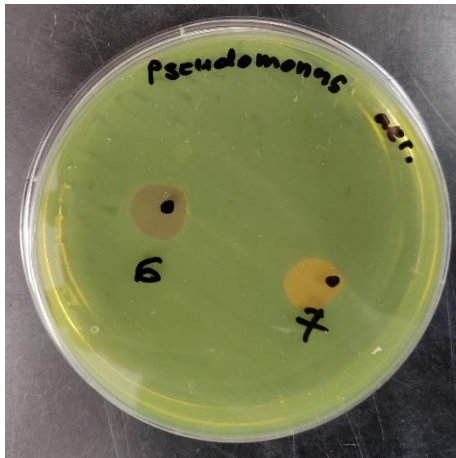
VI b) LDPE + 1 % HP1 uzorak nakon 24 h

VII b) LDPE + 1 % HR1 uzorak nakon 24 h



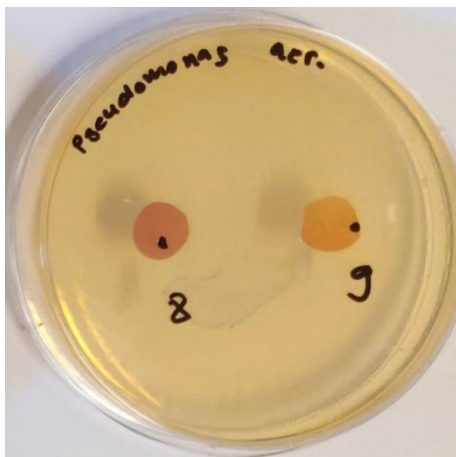
VI c) LDPE + 1 % HP1 uzorak nakon 48 h

VII c) LDPE + 1 % HR1 uzorak nakon 48 h



VIII a) LDPE + 1 % HE1 uzorak na početku mjerenja

IX a) LDPE + 1 % HE2 uzorak na početku mjerenja



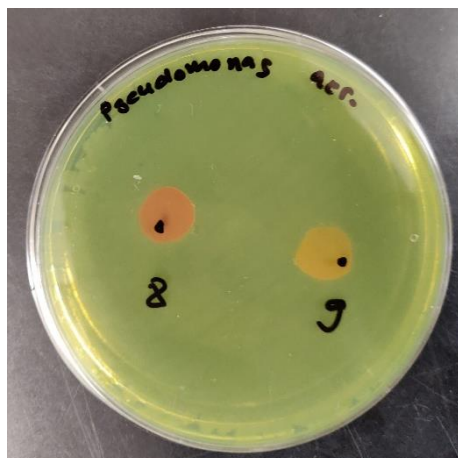
VIII b) LDPE + 1 % HE1 uzorak nakon 24 h

IX b) LDPE + 1 % HE2 uzorak nakon 24 h



VIII c) LDPE + 1 % HE1 uzorak nakon 48 h

IX c) LDPE + 1 % HE2 uzorak nakon 48 h



Na slici 8 prikazano je antibakterijsko djelovanje čistog LDPE-a te uzoraka kompozita LDPE/hematit na hranjivoj podlozi sa slojem gram-pozitivne bakterije *Bacillus Subtilis* nakon 0, 24 i 48 sati. Antimikrobna svojstva polimernog kompozita s hematitom nisu izražena, ali naznake se vide kod uzoraka HP1 te HR1 nakon 48 h izloženosti (Slika 8 VI c), 8 VII c)).

Slika 8 Petrijeve zdjelice s hranjivom podlogom i ispitivanim uzorcima polimernih materijala u kontaktu s bakterijom *Bacillus Subtilis*

I a) Čisti LDPE bez antimikrobnog sastojka, kontrolni uzorak na početku mjerenja

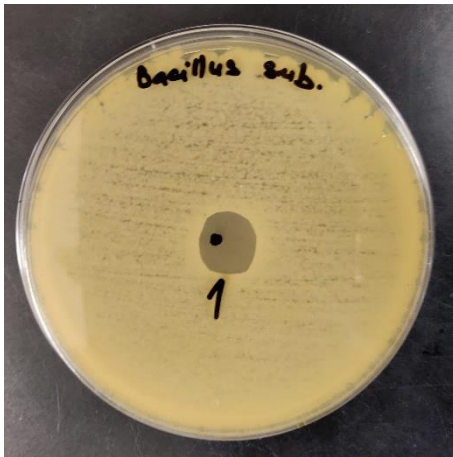




I b) Čisti LDPE bez antimikrobnog sastojka, kontrolni uzorak nakon 24 h



I c) Čisti LDPE bez antimikrobnog sastojka, kontrolni uzorak nakon 48 h



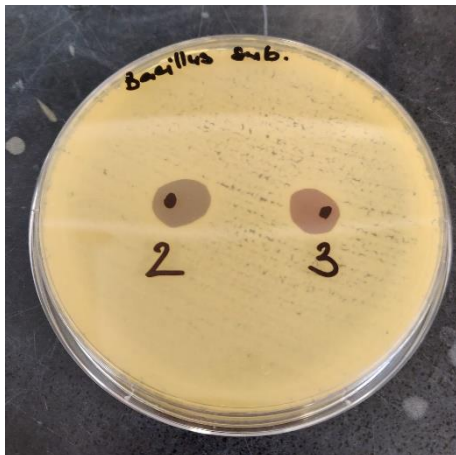
II a) LDPE + 1 % HC1 uzorak na početku mjerenja

III a) LDPE + 1 % HC2 uzorak na početku mjerenja



II b) LDPE + 1 % HC1 uзорak nakon 24 h

III b) LDPE + 1 % HC2 uзорak nakon 24 h



II c) LDPE + 1 % HC1 uзорak nakon 48 h

III c) LDPE + 1 % HC2 uзорak nakon 48 h



IV a) LDPE + 1 % HS1 uзорak na početku mjerenja

V a) LDPE + 1 % HS2 uзорak na početku mjerenja



IV b) LDPE + 1 % HS1 uzorak nakon 24 h

V b) LDPE + 1 % HS2 uzorak nakon 24 h



IV c) LDPE + 1 % HS1 uzorak nakon 48 h

V c) LDPE + 1 % HS2 uzorak nakon 48 h



VI a) LDPE + 1 % HP1 uzorak na početku mjerenja

VII a) LDPE + 1 % HR1 uzorak na početku mjerenja



VI b) LDPE + 1 % HP1 uzorak nakon 24 h

VII b) LDPE + 1 % HR1 uzorak nakon 24 h



VI c) LDPE + 1 % HP1 uzorak nakon 48 h

VII c) LDPE + 1 % HR uzorak nakon 48 h



VIII a) LDPE + 1 % HE1 uzorak na početku mjerenja

IX a) LDPE + 1 % HE2 uzorak na početku mjerenja



VIII b) LDPE + 1 % HE1 uzorak nakon 24 h

IX b) LDPE + 1 % HE2 uzorak nakon 24 h



VIII c) LDPE + 1 % HE1 uzorak nakon 48 h

IX c) LDPE + 1 % HE2 uzorak nakon 48 h



Na slici 9 prikazani su uzorci čistog LDPE-a te uzorci kompozita LDPE/hematit koji su bili izloženi djelovanju bakterije *Staphylococcus aureus* na agar podlozi 0, 24 i 48 h. Primjećuje se kako nisu izražena antimikrobna djelovanja kompozita, ali postoje naznake kod uzorka HC1 nakon 24 i 48 h (Slika 9 II b) i c)) te HS1 i HS2 nakon 24 i 48 h (Slika 9 IV b) c), V b) c)). Rezultati se podudaraju s istraživanjem Vihodceve i suradnika<sup>85</sup> gdje su rezultati istraživanja antibakterijskog utjecaja nanočestica hematita koncentracije 1000 mg/L pokazali kako nema inhibitornog učinka hematita na *Staphylococcus aureus* bez obzira na veličinu i naboj površine. U tom su istraživanju korištene nanočestice hematita sintetizirane zelenom hidrotermalnom

metodom te su izložene bakteriji na agar podlozi. Međutim, pozitivno nabijene  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestice koncentracije od 100 mg/L pokazale su inhibicijsku aktivnost prema *Escherichia coli* već nakon 30 minuta kontakta.

Slika 9 Petrijeve zdjelice s hranjivom podlogom i ispitivanim uzorcima polimerih materijala u kontaktu s bakterijom *Staphylococcus aureus*

I a) Čisti LDPE bez antimikrobnog sastojka, kontrolni uzorak na početku mjerenja



I b) Čisti LDPE bez antimikrobnog sastojka, kontrolni uzorak nakon 24 h



I c) Čisti LDPE bez antimikrobnog sastojka, kontrolni uzorak nakon 48 h



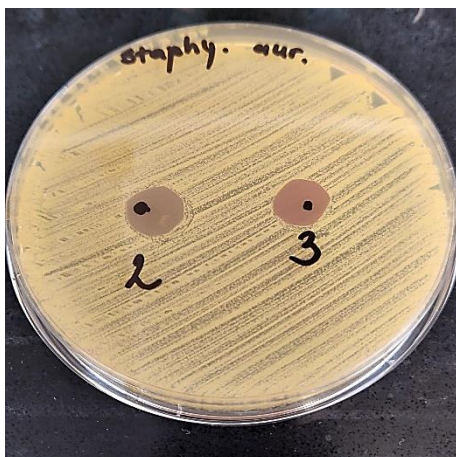
II a) LDPE + 1 % HC1 uzorak na početku mjerenja

III a) LDPE + 1 % HC2 uzorak na početku mjerenja



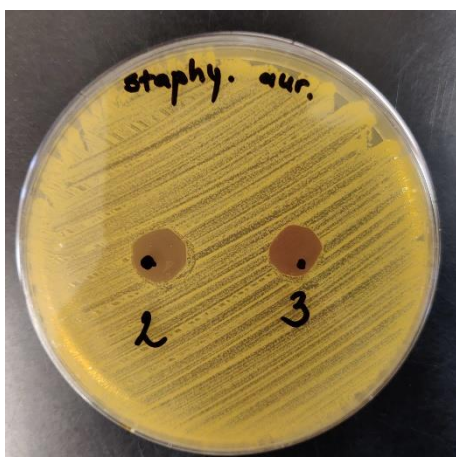
II b) LDPE + 1 % HC1 uzorak nakon 24 h

III b) LDPE + 1 % HC2 uzorak nakon 24 h



II c) LDPE + 1 % HC1 uzorak nakon 48 h

III c) LDPE + 1 % HC2 uzorak nakon 48 h



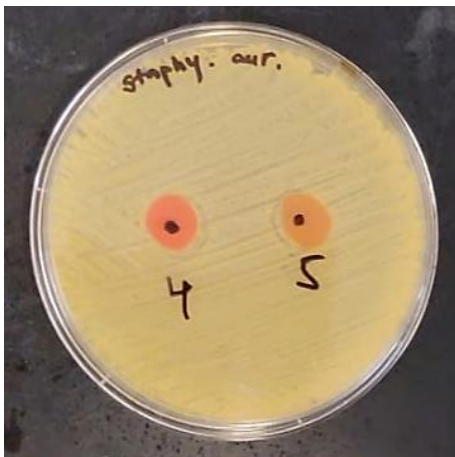
IV a) LDPE + 1 % HS1 uzorak na početku mjerenja

V a) LDPE + 1 % HS2 uzorak na početku mjerenja



IV b) LDPE + 1 % HS1 uzorak nakon 24 h

V b) LDPE + 1 % HS2 uzorak nakon 24 h



IV c) LDPE + 1 % HS1 uzorak nakon 48 h

V c) LDPE + 1 % HS2 uzorak nakon 48 h





VI a) LDPE + 1 % HP1 uzorak na početku mjerenja

VII a) LDPE + 1 % HR1 uzorak na početku mjerenja



VI b) LDPE + 1 % HP1 uzorak nakon 24 h

VII b) LDPE + 1 % HR1 uzorak nakon 24 h



VI c) LDPE + 1 % HP1 uzorak nakon 48 h

VII c) LDPE + 1 % HR1 uzorak nakon 48 h



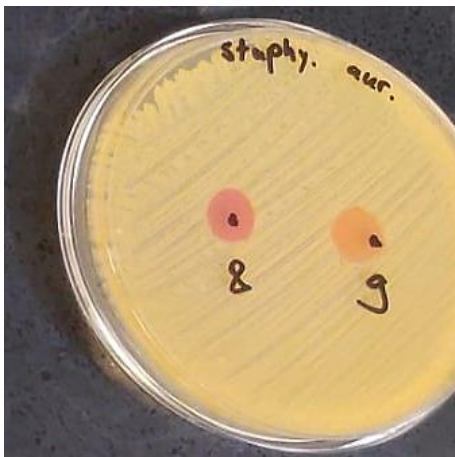
VIII a) LDPE + 1 % HE1 uzorak na početku mjerenja

IX a) LDPE + 1 % HE2 uzorak na početku mjerenja



VIII b) LDPE + 1 % HE1 uzorak nakon 24 h

IX b) LDPE + 1 % HE2 uzorak nakon 24 h



VIII c) LDPE + 1 % HE1 uzorak nakon 48 h

IX c) LDPE + 1 % HE2 uzorak nakon 48 h



## 5. ZAKLJUČAK

S obzirom na sve veću potrebu za novim materijalima u različitim primjenama, potrebno je provesti istraživanja djelovanja novih aditiva pa tako i onih koji imaju moguće antimikrobno djelovanje da bi se njihovom primjenom mogli kreirati novi kompozitni materijali. Uz antimikrobno djelovanje, koje je potrebno kako bi se spriječila kontaminacija proizvoda, važno je zadržavanje dobrih mehaničkih i toplinskih svojstava polimernog kompozita. U istraživanju su korišteni uzorci kompozita LDPE/hematit s česticama hematita različitog oblika i veličina te su ispitivana antimikrobna svojstva dobivenih materijala. Na temelju rezultata, vidljivo je kako uzorci ne pokazuju znatno antimikrobno djelovanje na hranjivoj podlozi s gram-pozitivnim i gram-negativnim bakterijama *Pseudomonas*, *Staphylococcus aureus* te *Bacillus Subtilis*. Međutim, vidljive su naznake antimikrobnog djelovanja kompozita s 1 % hematita u matrici LDPE-a na *Pseudomonas* bakteriju kod uzoraka HC1, HC2 te HP1 nakon 48 h. Također su vidljive naznake antimikrobnog djelovanja za kompozite s hematitom HC1, HS1 i HS2 nakon 24 i 48 sati na bakteriju *Staphylococcus aureus* te za kompozite s hematitom HP1 i HR1, nakon 48 h, na bakteriju *Bacillus Subtilis*. Kako bi se ispitalo mogu li kompoziti LDPE/hematit imati izraženiju antimikrobnu aktivnost, moguće je u daljnjim istraživanjima pripremiti polimerne kompozite koji bi sadržavali veći udio hematita u matrici polietilena.

## 6. LITERATURA

1. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Kemija u industriji, Zagreb, 1997., str. 1-11; 317-326.
2. Kratofil Krehula, Lj., Polimeri i polimerizacijski procesi, predavanje, [www.fkit.unizg.hr](http://www.fkit.unizg.hr), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2019.
3. Ozdemir, M., Floros, J. D., Active food packaging technologies, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **44** (2004) 185-193.
4. Han, J. H., Antimicrobial food packaging, Novel food packaging techniques, The University of Manitoba, Canada, **54** (2000) 50-70.
5. Hrnjak Murgic, Z., Rešček, A., Ptiček Siročić, A., Kratofil Krehula, Lj, Katančić, Z., Nanoparticles in Active Polymer Food Packaging, Smithers Pira Technology Ltd, Shropshire, 2015., str. 73-86.
6. Cornell, R. M., The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, Book Review, *Corrosion Reviews*, (1996) 533-535.
7. Bigham, J. M., Fitzpatrick, R. W., Schultze, D. G., Iron Oxides: Chapter 10, *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, **7** (2002) 323-366.
8. Shokrieh, M. M., Rafiee, R., Stochastic multi-scale modeling of CNT/polymer composites, *Computational Materials Science*, **50** (2010) 437-446.
9. Gad, S. E., Polymers, *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier, London, 2014., str. 1045-1050.
10. Hill, R. G., Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, (2005) 37-47.
11. Macan, J., Kompozitni materijali, Interna skripta za studente, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije na Sveučilištu u Zagrebu, 2020. godina, Zagreb.
12. Ronca, S., Polyethylene u: Gilbert, M., Brydson's Plastic Materials, Eight Edition, Elsevier Ltd., (2017) 247-278.
13. McDaniel, M. P., A review of the Phillips supported chromium catalyst and its commercial use for ethylene polymerization, *Adv Catal*, **53** (2010) 123-606.
14. Peacock, A. J., Handbook of polyethylene, Boca Raton, Texas, 2000, str. 1-25.
15. Basmage, O. M., Hashmi, M. S. J., Plastic Products in Hospital and Healthcare Systems, *Materials Science and Materials Engineering*, **1** (2020) 648-657.
16. Patel, R. M., Jain, P., Story, B., Chum, S., Polyethylene: An account of scientific discovery and industrial innovations, *ACS Symposium Series*, **1000** (2009) 71-102.

17. Patel, R. M., Polyethylene u: Wagner, Jr. J. R., Multilayer Flexible Packaging (Second Edition), Texas, Plastics Design Library, (2016) 17-34.
18. Ferreira, L. M., Falcao, A. N., Gil. M. H., Modification of LDPE molecular structure by gamma irradiation for bioapplications, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **236** (2005) 513-520.
19. Sen, S. K., Raut, S., Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review, Journal of Environmental Chemical Engineering, **3** (2015) 462-473.
20. Kiparissides, C., Krallis, A., Meimaroglou, D., Pladis, P., Baltas, A., From Molecular to Plant-Scale Modeling of Polymerization Processes: A Digital High-Pressure Low-Density Polyethylene Production Paradigm, Chem. Eng. Technol., **33** (2010) 1754-1766.
21. Gupta, S. K., Low density polyethylene (LDPE) polymerization – a review, Current Science, **56** (1987) 979-984.
22. Roy, P. K., Titus, S., Surekha, P., Tulsi, E., Deshmukh, C., Rajagopal, C., Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial consortium, Polymer Degradation and Stability, **93** (2008) 1917-1922.
23. Cornell, R. M., Schwertmann, U., Iron Oxides in Laboratory: Preparation and Characterization, VCH, New York, 2000., str. 5-20.
24. Schwermann, U., Taylor, R. M., Iron Oxides: Chapter 8, Mineral sin Soil Environments, 1 (1989) 379-438.
25. Liu, H., Chen, T., Frost, R. L., An overview of the role of goethite surfaces in the environment, Chemosphere, **103** (2014) 1-11.
26. Kemp, R. A., The cause of redness in some buried and non-buried soils in eastern England, Journal of Soil Science, **36** (1985) 329-334.
27. Ghose, S. K., Waychunas, G. A., Trainor, T. P., Eng, P. J., Hydrated goethite ( $\alpha$ -FeOOH) (100) interface structure: Ordered water and surface functional groups, Geochimica et Cosmochimica Acta, **74** (2010) 1943-1953.
28. Baltrusaitis, J., Cwiertny, D. M., Grassian, V. H., Adsorption of sulfur dioxide on hematite and goethite particle surfaces, Phys. Chem. Chem. Phys., **9** (2007) 5542-5554.
29. <http://www.koval.hr/blageky/kristali/bar/getit.html> (pristup 17. srpnja 2022. godine)
30. <https://www.britannica.com/science/magnetite> (pristup 17. srpnja 2022. godine)
31. Desco, P. A., Zaitsev, V. S., Gambino, R. J., Chu, B., Preparation and Properties of Magnetite and Polymer Magnetite Nanoparticles, Langmuir, **15** (1999) 1945-1951.

32. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=38034> (pristup 17. srpnja 2022. godine)
33. Murad, E., Johnston, J. H., Iron oxides and oxyhydroxides: Chapter 12 u: Long, G. J., Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry, New York, Plenum (1987) 507-582.
34. Doriguetto, A. C., Fernandes, N. G., Persiano, A. I. C., Nunes Filho, E., Greneche, J. M., Fabris, J. D., Characterization of a natural magnetite, *Phys Chem Minerals*, **30** (2003) 249-255.
35. Bronstein, L. M., Kostylev, M., Shtykova, E., Vlahu, T., Huang, X., Stein, B. D., Bykov, A., Remmes, N. B., Baxter, D. V., Svergun, D. I., Mixed Co/Fe Oxide Nanoparticles in Block Copolymer Micelles, *Langmuir*, **24** (2008) 12618-12626.
36. Shokrollahi, H., A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **426** (2017) 74-81.
37. Shokrollahi, H., Contrast agents for MRI, *Materials Science and Engineering: C*, **33** (2013) 4485-4497.
38. Anantharaman, M. R., Malini, K. A., Sindhu, P. D., Sindhu, S., Keer, H. V., Influence of dopants on the properties of maghemite (Article), *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, **37** (1999) 842-847.
39. [https://en.wikipedia.org/wiki/Maghemite#/media/File:Maghemite\\_-\\_Mineralogisches\\_Museum\\_Bonn.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Maghemite#/media/File:Maghemite_-_Mineralogisches_Museum_Bonn.jpg) (pristup 18. srpnja 2022. godine)
40. Morrish, A. H., *Canted Antiferromagnetism: Hematite*, World Scientific, Singapore, 1994., str. 1-2.
41. Moskowitz, B. M., Jackson, M., 11.05 - Geophysical Properties of the Near-Surface Earth: Magnetic Properties, *Treatise on Geophysics (Second Edition)*, **11** (2015) 139-174.
42. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=3005> (pristup 1. kolovoza 2022. godine)
43. Dunlop, D. J., Ozdemir, O., *Magnetizations in Rocks and Minerals*, *Treatise on Geophysics*, (2015) 256-308.
44. Maher, B. A., The magnetic properties of Quaternary aeolian dusts and sediments, and their palaeoclimatic significance, *Aeolian Research*, **3** (2011) 87-144.

45. Nurdini, N., Ilmi, M. M., Maryanti, E., Setiawan, P., Kadja, G. T. M., Ismunandar, Thermally-induced color transformation of hematite: insight into the prehistoric natural pigment preparation, *Heliyon*, **8** (2022) e10377.
46. Haldar, S. K., *Introduction to Mineralogy and Petrology (Second Edition)*, Elsevier, Amsterdam, 2020., str. 1-51.
47. <https://hr.puntomariner.com/hematite-is-a-stone-with/> (pristup 2. kolovoza 2022. godine)
48. Shaw, A., Sriramula, S., Gosling, P. D., Chryssanthopoulos, M. K., A critical reliability evaluation of fibre reinforced composite materials based on probabilistic micro and macro-mechanical analysis, *Composites Part B: Engineering*, **41** (2010) 446-453.
49. Mayer, C., Wang, X., Neitzel, M., Macro- and micro- impregnation phenomena in continuous manufacturing of fabric reinforced thermoplastic composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **29** (1998) 783-793.
50. Avila, A. F., Paulo, C. M., Santos, D. B., Fari, C. A., A dual analysis for recycled particulate composites: linking micro- and macro- mechanics, *Materials Characterization*, **50** (2003) 281-291.
51. Sabu, T., Kuruvilla, J., Sant, K. M., Koichi, G., Meyyarappallil, S.S., *Polymer Composites: Volume 1*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, New York, 2012., str. 3-16.
52. Tabiei, A., Aminjikai, S. B., A strain-rate dependent micro-mechanical model with progressive post-failure behavior for predicting impact response of unidirectional composite laminates, *Composite Structures*, **88** (2009) 65-82.
53. Sriramula, S., Chryssanthopoulos, M. K., Quantification of uncertainty modelling in stochastic analysis of PRP composites, *Composites Part A*, **40** (2009) 1673-1684.
54. Macan, J., *Kompozitni materijali – Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije*, Zagreb, 2020.
55. Greene, J. P., *Automotive Plastics and Composites, 12 – Polymer Composites, Materials and Processing*, (2021) 191-222.
56. Wang, G., Yu, D., Kelkar, A. D., Zhang, L., Electrospun nanofiber: Emerging reinforcing filler in polymer matrix composite materials, *Progress in Polymer Science*, **75** (2017) 73-107.
57. Andersen, M. J., Flores-Mireles, A. L., Urinary Catheter Coating Modifications: The Race against Catheter-Associated Infections, *Coatings*, **10** (2020) 23.

58. Wakerman, M. D., Cain, C. D., Rudd, C. D., Brooks, R., Long, A. C., Compression Moulding of Glass and Polypropylene Composites for Optimised Macro- and Micro-Mechanical Properties, *Composites Science and Technology*, **59** (1999) 1153-1167.
59. Friedrich, K., Zhang, Z., Schlarb, A. K., Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites, *Composites Science and Technology*, **65** (2005) 2329-2343.
60. Kausar, A., Polymeric materials filled with hematite nanoparticle: current state and prospective application, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, **59** (2020) 323-338.
61. Marinović-Cincović, M., Šaponjić, Z. V., Djoković, V., Milonjić, S. K., Nedeljković, J. M., The Influence of the Hematite Nano-crystals on the Thermal Stability of Polystyrene, *Polym. Degrad. Stab.* **91** (2006) 313-316.
62. Fernando, R., Nanomaterial Technology Applications in Coatings, *JCT Coat. Tech.* **1** (2004) 105-112.
63. Kamburova, K., Milkova, V., Radeva, Ts., Polyelectrolyte coatings on hematite nanoparticles impregnated with corrosion inhibitor benzotriazole, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **462** (2014) 237-243.
64. De Azeredo, H.M., Nanocomposites for food packaging applications, *Food Res. Int.*, **42** (2009) 1240-1253.
65. Francolini, I., Vuotto, C., Piozzi, A., Donelli, G., Antifouling and antimicrobial biomaterials: An overview, *APMIS*, **125** (2017) 392-417.
66. Vartiainen, J., Skytta, E., Enqvist, J., Ahvenainen, R., Properties of antimicrobial plastics containing traditional food preservatives, *Packaging Technology and Science*, **16** (2003) 223-229.
67. Duncan, T. V., Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors, *Journal of Colloid and Interface Science*, **363** (2011) 1-24.
68. Stoimenov, P. K., Klinger, R. L., Marchin, G. L., Klabunde, K. J., Metal Oxide Nanoparticles as Bactericidal Agents, *Langmuir*, **18** (2002) 6679-6686.
69. Hashim, A., *Advances in Nanocomposite Technology*, InTech, Rijeka, 2011., 47-73.
70. Palza, H., Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles, *International Journal of Molecular Sciences*, **16** (2015) 2099-2116.
71. Guggenbichler, J-P., Boswald, M., Lugauer, S., Krall, T., A new technology of microdispersed silver in polyurethane induces antimicrobial activity in central venous catheters, *Infection*, **27** (1999) 16-23.



72. Klasen, H. J., A historical review of the use of silver in the treatment of burns. II. Renewed interest for silver, *Burns*, **26** (2000) 131-138.
73. Chawengkijwanich, C., Hayata, Y., Development of TiO<sub>2</sub> powder-coated food packaging film and its ability to inactivate *Escherichia coli* in vitro and in actual tests, *International Journal of Food Microbiology*, **123** (2008) 288-292.
74. Adams, L K., Lyon, D. Y., Alvarez, P. J., Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and ZnO water suspensions, *Water Research*, **40** (2006) 3527-3532.
75. Sawai, J., Yoshikawa, T., Quantitative evaluation of antifungal activity of metallic oxide powders (MgO, CaO and ZnO) by an indirect conductimetric assay, *Journal of Applied Microbiology*, **96** (2004) 803-809.
76. Realini, C. E., Marcos, B., Active and intelligent packaging systems for a modern society, *Meat Science*, **98** (2014) 404-419.
77. Langer, R., Lacanti, J. P., Tissue engineering, *Science*, **260** (1993) 920-926.
78. Lebeaux, D., Ghigo, J. M., Beloin, C., Biofilm-Related Infections: Bridging the Gap between Clinical Management and Fundamental Aspects of Recalcitrance toward Antibiotics, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **78** (2014) 510-543.
79. Schwegmann, H., Feitz, A. J., Frimmel, H., Influence of zeta potential on the sorption and toxicity of iron oxide nanoparticles on *S. cerevisiae* and *E. coli*, *J. Colloid. Interface Sci.*, **347** (2010) 43-48.
80. Olmos, D., Gonzalez-Benito, J., Polymeric Materials with Antibacterial Activity: A review, *Polymers*, **13** (2021) 613.
81. Quintavalla, S., Vicini, L., Antimicrobial food packaging in meat industry, *Meat Science*, **62** (2002) 373-380.
82. Peršić, A., Priprema, svojstva i primjena polimernih kompozita s hematitom, doktorski rad u izradi, Zagreb, 2022.
83. Peršić, A., Popov, N., Štefanović, E., Krehula, S., Govorčin Bajsić, E., Leskovac, M., Kratošil Krehula, Lj., The influence of the size of hematite particles on the properties of polyethylene/hematite composites, Conference proceedings of NANOCON 2021, Brno, 2021., str. 154-159.
84. Gabrielyan, L., Hovhannisyn, A., Gevorqyan, V., Ananyan, M., Trchounian, A., Antibacterial effects of iron oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles: Distinguishing concentration-dependent effects with different bacterial cells growth and membrane-associated mechanisms, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **103** (2019) 2773-2782.

85. Vihodceva, S., Šutka, A., Sihtmae, M., Rosenberg, M., Otsus, M., Kurvet, I., Smits, K., Bikse, L., Kahru, A., Kasemets, K., Antibacterial Activity of Positively and Negatively Charged Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanoparticles to *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Vibrio fisheri*, *Nanomaterials*, **11** (2021) 652.
86. Arakha, M., Pal, S., Smantarrai, D., Panigraho, T. K., Mallick, B. C., Pramanik, K., Mallick, B., Jha, S., Antimicrobial activity of iron oxide nanoparticles upon modulation of nanoparticle-bacteria interface, *Sci. Rep.*, **5** (2015) 14813.

## 7. POPIS SIMBOLA

HDPE	polietilen visoke gustoće
LDPE	polietilen niske gustoće
LLDPE	linearni polietilen niske gustoće
PE	polietilen
ROS	reaktivne oksidacijske skupine
UV	ultraljubičasto zračenje
DP	stupanj polimerizacije
$M_0$	masa monomera
$M_n$	masa polimera
CCP	kubična kristalna rešetka
HCP	heksagonska kristalna rešetka

## 8. ŽIVOTOPIS

Danijela Ivandić [REDACTED] Svoje je školovanje započela u Zagrebu, u Osnovnoj školi Alojzija Stepinca. Zatim je upisala X. gimnaziju „Ivan Supek“ u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala, upisala je 2016. godine. Stručnu praksu odradila je u Institutu Ruđer Bošković, u Zavodu za organsku kemiju i biokemiju, Laboratorij za biomolekularne interakcije i spektroskopiju. Završni rad izradila je u Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju. Za vrijeme studiranja, postala je član Studentske sekcije HDKI-ja te je sudjelovala u različitim projektima i pisanju članaka za studentski časopis "Reaktor ideja". U veljači 2022. godine, sudjelovala je na ACerS Winter Workshop 2022 radionici (organizator: The American Ceramics Society). U ljetnom semestru ak. god. 2021./2022., bila je u Leuvenu na fakultetu KU Leuven, Pharmaceutical Sciences, u Belgiji na Erasmus+ studentskoj razmjeni. Govori engleski i njemački jezik.

Za vrijeme srednje škole, postala je član hrvatske reprezentacije brzog klizanja na kratke staze.