

# Migracija metala u vodeni medij iz reciklirane plastike

---

Viljevac, Matej

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:249561>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

**Matej Viljevac**

# **DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matej Viljevac

**MIGRACIJE METALA U VODENI MEDIJ IZ  
RECIKLIRANE PLASTIKE**

**DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada: prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

prof. dr. sc. Ana Vrsalović Presečki

Zagreb, 26. rujna, 2023.

*Rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, akademske godine 2022./2023.*

*Zahvaljujem se obitelji i prijateljima na nesebičnoj podršci tijekom školovanja!*

*Ovaj rad je izrađen u okviru projekta „Mikroplastika u vodi; sudbina, ponašanje i uklanjanje“ (ReMiCRO), šifra IP-2020-02-6033.*



## Sažetak

Uporaba plastike na globalnoj razini raste, a recikliranje se smatra ključnim za očuvanje resursa i zatvaranja ciklusa materijala. Prilikom recikliranja može doći do narušavanja strukture polimera. Plastika može biti sastavljena od raznih polimera i sadržavati različite tvari koje se dodaju kako bi se poboljšala svojstva plastike (aditivi). Pojedine tvari mogu migrirati iz reciklirane plastike u vodeni medij poput metala koji su sastavni dio aditiva. Cilj rada je ispitati razlike u svojstvima plastike PP (polipropilen) tijekom procesa recikliranja. Recikliranje je provedeno u ekstruderu, mehaničkim recikliranjem PP-a uz dodatnu namjernu kontaminaciju uzorka u različitim ciklusima recikliranja. Praćena je promjena u strukturi polimera povećanjem broja ciklusa recikliranja raspodjelom veličina čestica i DSC analizom (diferencijalna pretražna kalorimetrija). Također, pomoću ICP-MS analize (induktivno spregnute plazme s masenom spektrometrijom) utvrđena je koncentracija metala koji izlaze iz strukture tako reciklirane plastike i dopijevaju u vodeni medij tzv. testovima ispitivanja migracija metala. Analizom su utvrđene koncentracije sljedećih metala: Sb, Ca, Mg, Na, K, V, Ga, Rb, Sr, Ag, Sn, Pb, Cd, Cr, As, Ni, Mn, Zn, Al, Ba, Co, Cu, Fe i Li. Kako bi se dobila šira slika o potencijalno negativnom učinku recikliranja, uzorci nakon ispitivanja migracije metala podvrgnuti su testovima ekotoksičnosti i biorazgradivosti. Ekotoksičnost je ispitana na dvije vrste organizama; slatkovodnim vodenbuhama *Daphnia Magna* i morskim bakterijama *Vibrio Fischeri*. Biorazgradivost je određena pomoću testova KPK (kemijska potrošnja kisika) i BPK<sub>5</sub> (biokemijska potrošnja kisika u 5 dana). Nakon provedenih analiza utvrđeno je narušavanje strukture PP povećanjem ciklusa recikliranja. Temeljem rezultata o raspodjeli veličina čestica utvrđeno je povećanje krtosti materijala dok je DSC analizom pokazano povećanje stupnja kristalnosti. Testovi ispitivanja migracije metala iz uzorka utvrđuju manju koncentraciju migriranih metala kod povećanog broja ciklusa recikliranja zbog ugradnje metala u strukturu polimera. Ekotoksičnost vodenih uzoraka nakon procesa ispitivanja migracija metala iz recikliranih uzoraka povećava se brojem ciklusa recikliranja, dok se biorazgradivost s povećanjem ciklusa recikliranja smanjuje.

**Ključne riječi:** plastika, recikliranje, migracije, metali, ekotoksičnost, biorazgradivost

## Summary

The use of plastics is increasing globally, and recycling is considered key to conserving resources and closing the material cycle. During recycling, the structure of the polymer may be damaged. Plastic can be composed of various polymers and contain various substances that are added to improve the properties of the plastic (additives). Certain substances can migrate from recycled plastic into the aqueous medium, such as metals that are an integral part of additives. The aim of the work is to examine the differences in the properties of PP (polypropylene) plastic during the recycling process. Recycling was carried out in an extruder, by mechanical recycling of PP with additional intentional contamination of the sample in different recycling cycles. The change in the polymer structure by increasing the number of recycling cycles was monitored by particle size distribution and DSC analysis (differential scanning calorimetry). Concentration of metals that comes out of the structure of recycled plastics and ends up in the water medium was determined by ICP-MS analysis (inductively coupled plasma with mass spectroscopy) and so-called metal migration tests. The analysis determined the concentrations of the following metals Sb, Ca, Mg, Na, K, V, Ga, Rb, Sr, Ag, Sn, Pb, Cd, Cr, As, Ni, Mn, Zn, Al, Ba, Co, Cu, Fe and Li. In order to get a broader picture of the potentially negative effect of recycling, the samples after the metal migration test were subjected to ecotoxicity and biodegradability tests. Ecotoxicity was tested on two types of organisms: the freshwater daphnia *Daphnia Magna* and the marine bacterium *Vibrio Fischeri*. Biodegradability was determined using COD (chemical oxygen demand) and BOD<sub>5</sub> (biochemical oxygen demand in 5 days) tests. After the analysis, it was determined that the PP structure was damaged by increasing the recycling cycle. Based on the results on the distribution of particle sizes, an increase in the brittleness of the material was determined, while the DSC analysis showed an increase in the proportion of the crystalline phase. Tests of metal migration from the sample determined a lower concentration of migrated metals with an increased number of recycling cycles due to the incorporation of metals into the polymer structure. The ecotoxicity of water samples after the process of testing the migration of metals from recycled samples increases with the number of recycling cycles, while the biodegradability decreases with increasing recycling cycles.

**Key words:** plastic, recycling, migration, metals, ecotoxicity, biodegradability

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Polimeri i njihova svojstva .....	2
2.1.1. Plastika .....	5
2.1.2. Polipropilen .....	7
2.2. Oporaba i recikliranje materijala .....	9
2.2.1. Oporaba i recikliranje plastike .....	11
2.2.2. Kontaminacija reciklirane plastike metalima .....	16
2.3. Tehnike analize uzoraka .....	19
2.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	20
2.3.2. Induktivno spregnuta plazma s masenom spektrometrijom .....	22
2.4. Ekotoksičnost.....	24
2.4.1. Testni organizam <i>Vibrio fischeri</i> .....	26
2.4.2. Testni organizam <i>Daphnia magna</i> .....	27
2.5. Biorazgradivost.....	28
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	29
3.1. Materijali i kemikalije .....	29
3.2. Instrumenti i uređaji.....	30
3.3. Analitičke metode.....	32
3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	32
3.3.2. Induktivno spregnuta plazma s masenom spektrometrijom.....	33
3.4. Provedba eksperimentalnih postupaka .....	34
3.4.1. Priprema materijala za kontaminaciju.....	34
3.4.2. Mehaničko recikliranje i namjerna kontaminacija u ekstruderu .....	35
3.4.3. Karakterizacija materijala .....	37
3.4.4. Ispitivanje migracija metala .....	37
3.4.5. Ispitivanje ekotoksičnosti vodenih uzoraka .....	38
3.4.6. Ispitivanje biorazgradivosti vodenih uzoraka .....	42
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	44
4.1. Rezultati mehaničkog recikliranja i namjerne kontaminacije u ekstruderu .....	44
4.2. Rezultati karakterizacije materijala .....	45
4.2.1. Raspodjela veličine čestica.....	45
4.2.2. Diferencijalne pretražna kalorimetrija .....	46

4.3.	Rezultati ispitivanja migracija metala .....	48
4.4.	Rezultati ekotoksičnosti vodenih uzoraka .....	50
4.5.	Rezultati biorazgradivosti vodenih uzoraka .....	54
5.	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	56
6.	<b>LITERATURA</b> .....	57
	<b>DODACI</b> .....	61
	Popis slika.....	61
	Popis tablica.....	62
	<b>ŽIVOTOPIS</b> .....	62



# 1. UVOD

Kroz povijest, razdoblja u kojima su ljudi živjeli nazivana su prema korištenim materijalima, a najznačajnije su kameno, željezno i brončano doba. U 19. i 20. stoljeću otkrivena su dva nova materijala, guma i plastika, bez kojih suvremeni život kakav danas poznajemo ne bi bio moguć. Plastični se materijali koriste u svim aspektima svakodnevnog života zbog svoje niske cijene, male mase i niza dobrih svojstava.

Plastični otpad složen je i heterogen, rijetko od samo jedne vrste materijala. Plastika kao materijal označava ne samo jednu vrstu polimera već brojne različite polimere s različitim kemijskim svojstvima koji se prije recikliranja trebaju odvojiti jedan od drugog. Nakon stagnacije u svjetskoj proizvodnji plastike u 2020. godini zbog pandemije Covid-19, dolazi do povećanja proizvodnje na 390,7 milijuna tona u 2021. godini, a kroz 21. stoljeće očekuje se daljnji rast [1]. Posljednjih godina povećava se količina plastičnog otpada koji se reciklira, uz istovremeno smanjenje količine otpada koji odlazi na odlagališta ili koji odlazi u energetske oporabu. Recikliranje plastike je vrlo važno, ne samo zbog visokih troškova odlaganja plastičnog otpada, već i zbog mogućnosti oporabe energije iz plastike [2].

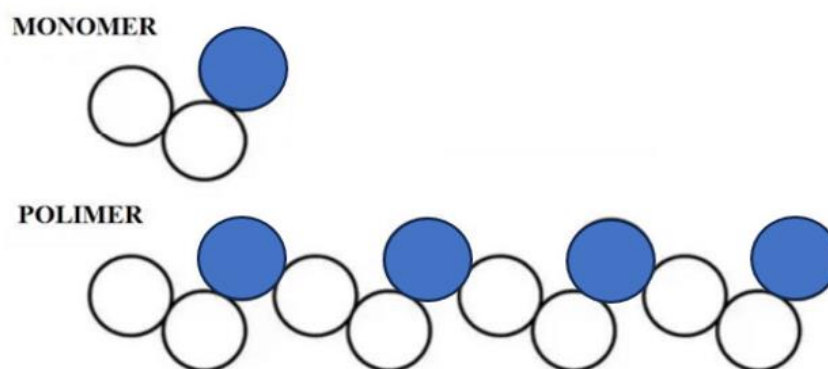
Migracija organskih i anorganskih tvari iz plastike problem je koji se javlja prilikom recikliranja. Dok se organske tvari mogu razgraditi ili migrirati tijekom uporabe i recikliranja, anorganske tvari, kao što su metali, u većini slučajeva ostaju u materijalu nakon recikliranja, a male količine tih tvari mogu migrirati tijekom uporabe plastike [3]. Većina anorganskih tvari, poput metala koji su kontaminirani u plastici, dobro su istraženi i poznat je njihov utjecaj na ljude i zdravlje ljudi. Neki od njih mogu biti opasni, dok su drugi sastavni dio našeg organizma tj. prirodno se nalaze u našem tijelu. Važno je znati granice koje limitiraju štetan učinak anorganskih, ali i organskih kontaminanata iz plastike na zdravlje ljudi i okoliš. Upravo zbog ove činjenice provode se testovi ekotoksičnosti i biorazgradivosti kako bi se utvrdio negativni efekt metala iz reciklirane plastike na ispitivane organizme.

U okviru ovog rada istražene su razlike nastale u strukturi prilikom recikliranja i namjerne kontaminacije PP-a u ekstruderu. Ispitan je proces migracije metala iz reciklirane plastike u vodeni medij te na kraju određena je ekotoksičnost i biorazgradivost vodenih uzoraka nakon recikliranja i ispitivanja migracija metala.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Polimeri i njihova svojstva

Polimer je spoj sastavljen od velikog broja ponavljajućih strukturnih jedinica (mera), a makromolekule su međusobno povezane kovalentnim vezama tvoreći duge lance velike molekulske mase. Riječ polimer je grčkog porijekla i sastoji se od ove dvije grčke riječi, *poli* - mnogi i *meros* – dio. Prvi put ih spominje švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius 1833. godine. To su spojevi istog sastava, ali različite molekulske mase. Procesom polimerizacije iz monomera nastaju polimeri (Slika 1), a broj jedinica koje se ponavljaju u molekuli polimera naziva se stupanj polimerizacije. Monomer je mala molekula dok je polimer dugi lanac molekula stvorenih od ponavljajućih monomera [4].



**Slika 1.** Pojednostavljen prikaz razlike monomera i polimera [5].

Prema podrijetlu, polimeri se dijele na prirodne i sintetske. Prirodni polimeri nastaju biosintezom živih organizama, dok se sintetski polimeri proizvode sintezom niskomolekularnih vrsta, što rezultira makromolekulama. Ključna razlika između sintetskih i prirodnih polimera je struktura i veličina polimernih lanaca. Sintetski polimeri sastoje se od niza ponavljajućih jedinica iste prosječne veličine i nasumične strukture, dok su prirodni polimeri makromolekule s točno određenim strukturama i veličinama. Neki od najzastupljenijih prirodnih polimera su celuloza, hitin, svila, vuna, prirodna guma itd. [6].

Najčešće korišteni i zastupljeni sintetski polimeri su polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), polivinil klorid (PVC), polistiren (PS), polipropilen (PP) i polietilen tereftalat (PET), koji zajedno čine približno 90% ukupne svjetske proizvodnje

plastike. Ovo su najčešći tipovi polimera koji se nalaze u okolišu, posebno u vodenim ekosustavima. Zbog svojstava kao što je otpornost na razgradnju, većina plastike smatra se "nerazgradivim" materijalima koji mogu ostati u okolišu stotinama godina [7].



**Slika 2.** Oznake (brojčane i kratice) ambalažne plastike [8].

Također, Slika 2 prikazuje vrste plastike u svakodnevnoj uporabi, a najlakše ih je razlikovati prema oznakama koje se nalaze na proizvodu ili pakiranju. Za označavanje plastike koriste se oznake u obliku trokuta od strelica unutar kojih se nalaze brojevi od 1 do 7 [9].

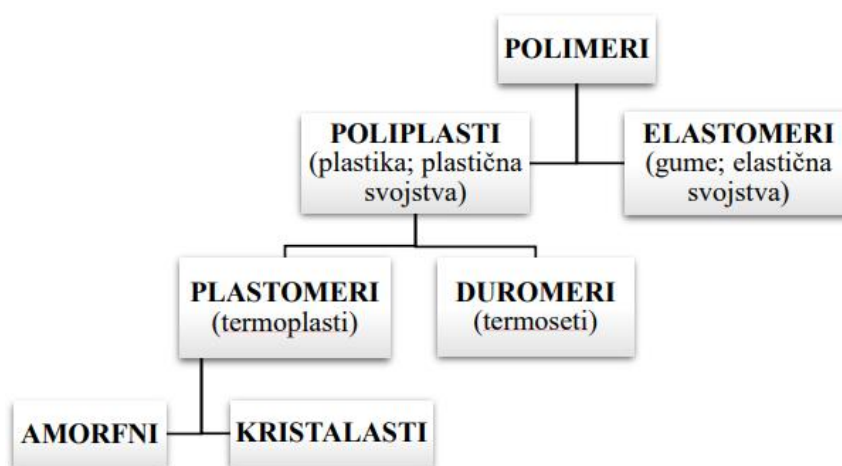
- Broj 1 označava polietilentereftalat, tj. PET. Ova vrsta plastike najčešće se koristi za izradu boca za razne napitke.
- Broj 2 označava polietilen velike gustoće, tj. HDPE. Ova vrsta plastike najčešće se koristi za izradu igračaka, vodovodnih cijevi i spremnika za kemikalije.
- Broj 3 označava polivinil-klorid, tj. PVC. PVC se koristi za izradu prozora i vrata, vrećica, bankovnih kartica i dr.
- Broj 4 označava polietilen male gustoće, tj. LDPE koji se najčešće koristi za izradu folija i ambalaže.
- Broj 5 označava polipropilen, tj. PP. Polipropilen se najčešće koristi za izradu umjetnih tkanina.
- Broj 6 označava polistiren, tj. PS. Polistiren se najčešće koristi za izradu jednokratnog pribora za jelo, spremnika za hranu. U ekspaniranom obliku koristi se kao izolacija.
- Broj 7 označava ostale vrste plastike, kao što su BPA, polikarbonati i lexan [10].

Polimerni materijali ističu se od ostalih materijala po svojim svojstvima. Općenito za sve polimere vrijedi da su otporni na kemikalije, imaju dobru toplinsku i električnu izolaciju, vrlo su lagani s izrazitom čvrstoćom i izdržljivošću. Također, imaju neograničen raspon svojstava i boja [11]. Polimere je moguće opisati različitim svojstvima, a neka od njih navedena su u Tablici 1.

**Tablica 1.** Prikaz uporabnih svojstava polimera i primjer svojstva [11].

<b>FUNKCIJSKA (UPORABNA) SVOJSTVA</b>	<b>NAZIV SVOJSTVA (PRIMJERI)</b>
<b>MEHANIČKA</b>	Čvrstoća, istežljivost, modul elastičnosti
<b>TRIBOLOŠKA</b>	Faktor trenja, otpornost na trošenje
<b>TOPLINSKA</b>	Toplinska provodnost, toplinska rastežljivost, temperatura omekšavanja, postojanost oblik pri povišenoj temperaturi
<b>ELEKTRIČNA</b>	Električna vodljivost, električni otpor, čvrstoća proboja, dielektrična svojstva
<b>POSTOJANOST</b>	Kemijska postojanost
<b>OSTALA SVOJSTVA</b>	Gustoća, propusnost svjetla, indeks loma udio aditiva

Prema fizikalnim i mehaničkim svojstvima (Slika 3) polimeri se dijele na poliplaste i elastomere. Poliplasti su plastični, neumreženi polimerni materijali koji zadržavaju trajnu (plastičnu) deformaciju u materijalu nakon prestanka vanjskog naprezanja. Elastomeri su umreženi polimeri karakterizirani elastičnom deformacijom pri čemu se materijal vraća u svoj izvorni oblik nakon prestanka vanjskog naprezanja. Poliplasti se dijele na plastomere (termoplaste) i duroplaste (termosete). Većina polimera je termoplastična, što znači da se jednom kada se formira plastična masa, ona se može zagrijavati i preoblikovati još mnogo puta. Ovo svojstvo omogućuje jednostavno rukovanje i olakšava recikliranje, o čemu se više govori u drugim poglavljima. Druga kategorija su duromeri, koji se odlikuju nemogućnošću preoblikovanja. Nakon što se ta plastika formira, ponovno zagrijavanje uzrokuje da se materijal raspadne te ne postoji mogućnost daljnje obrade [12].

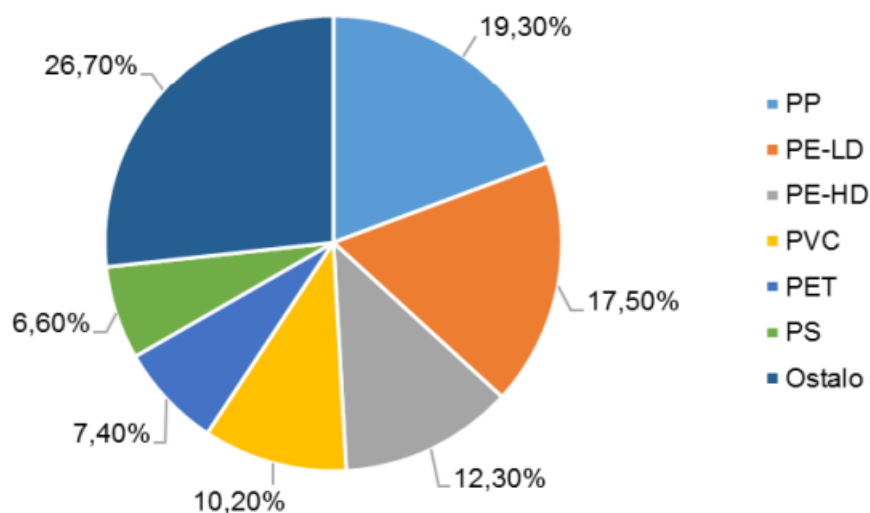


*Slika 3.* Podjela polimera prema fizikalno-mehaničkim svojstvima [12].

### 2.1.1. Plastika

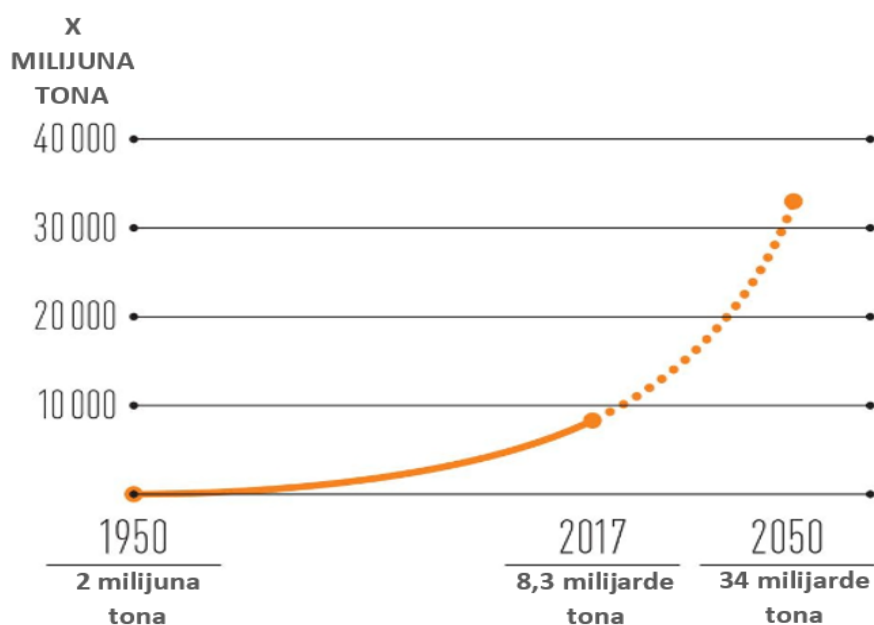
Naziv plastika dolazi od grčke riječi πλαστικός (plastikos), što znači "prikladan za oblikovanje" ili latinske riječi plasticus "sposoban za oblikovanje". To je naziv za umjetni ili poluumjetni materijal organskog podrijetla, izrađen od prirodnih sirovina poput prirodnog plina, celuloze ili naftnih derivata koji se sastoje od mnogih spojeva, od kojih su ugljikovodici oni od kojih se dobiva plastika. Ugljikovodici su spojevi sastavljeni od atoma ugljika i vodika međusobno povezani kovalentnim vezama. Postupkom pročišćavanja iz ovih prirodnih sirovina se izdvajaju složeni lančasti zasićeni ugljikovodici koji se procesom krekiranja cijepaju u jednostavne ugljikovodike, odnosno monomere. Monomeri predstavljaju osnovne strukturne komponente jednostavne građe čijim povezivanjem tijekom polimerizacije nastaju makromolekularni polimeri velike molekulske mase [13]. Krekiranje je proces kojim se složene organske molekule ili dugolančani ugljikovodici, cijepanjem ugljik-ugljik veza u kompleksnim molekulama, razbijaju na jednostavnije molekule s manjim brojem ugljikovih atoma. Krekiranje ugljikovodika jest raspad velikih molekula alkana, na manje, korisnije alkene i alkine. Jednostavno rečeno, to je proces rastavljanja dugih ugljikovodičnih lanaca na kratke [14].

Plastika može biti sastavljena od već prije spomenutih različitih vrsta polimera. Upotreba plastike prema vrsti polimera od kojeg je sastavljena prikazana je na grafu ispod (Slika 4).



**Slika 4.** Upotreba plastike prema vrsti polimera [15].

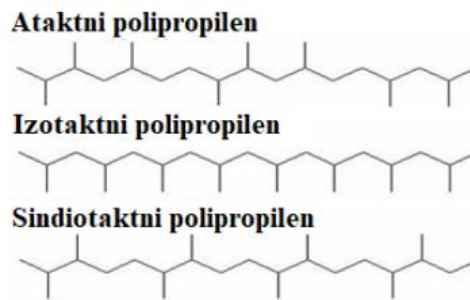
Svjetska proizvodnja plastike (Slika 4) porasla je s dva milijuna tona u 1950. godini na 8,3 milijarde tona do 2017. godine (ovaj broj uključuje i plastična tekstilna vlakna). Polovina sve plastike u svijetu proizvedena je posljednjih godina. Ako se sadašnji trend nastavi, oko 2050. godine na odlagalištima i u okolišu biti će oko 34 milijarde tona plastike, a trend predviđanja prikazan je na Slici 5 [11].



**Slika 5.** Krivulja predviđanja proizvodnje plastike [11].

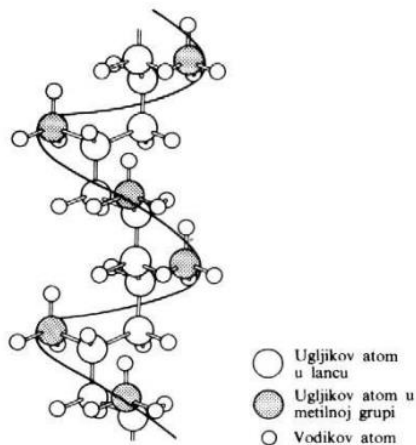
## 2.1.2. Polipropilen

Polipropilen (PP) je linearni makromolekularni plastomer s ponavljajućim jedinicama  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ . Struktura makromolekula polipropilena razlikuje se prema prostornoj orijentaciji metilnih skupina. Prema jedinici steričkog ponavljanja može biti izotaktni ili sindiotaktni, a polipropilen bez jedinice steričkog ponavljanja naziva se ataktni polipropilen (Slika 6) [4].



*Slika 6.* Različite strukture PP [4].

Poželjno je da PP sadrži što više izotaktne struktura, jer tada njegove makromolekule formiraju helikoidnu, spiralnu konformaciju (Slika 7), što olakšava proces kristalizacije, a što je preduvjet dobrih svojstava PP.



*Slika 7.* Spiralna konformacija izotaktnog PP [4].

Komercijalni PP sadrži do 90% izotaktne strukture s kristalnošću od 60-70%, što također ovisi o ranijim toplinskim obradama, tzv. proizvodnoj prošlosti. PP je jedan od najlakših polimernih materijala (gustoća  $0,90-0,91 \text{ g cm}^{-3}$ ), a njegovo visoko talište ( $160-170 \text{ }^\circ\text{C}$ ) omogućuje njegovu primjenu u širokom temperaturnom rasponu. Tvrdoa, vlačna čvrstoća,

gustoća, krutost, dimenzionalna stabilnost i fluidnost talina polipropilena smanjuju se s povećanjem molekularne težine i povećanjem udjela ataktične strukture. Važna je i raspodjela molekulskih masa, tako da fluidnost taline raste s udjelom nižih molekulskih masa, ali se istovremeno smanjuje udarna žilavost materijala. Mehanička, toplinska i električna svojstva PP-a prikazana su u Tablici 2 [16].

**Tablica 2.** Fizikalna i mehanička svojstva PP [16].

Svojstvo	Vrijednost
Gustoća / $\text{gcm}^{-3}$	0,90 – 0,91
Vlačna čvrstoća / $\text{Nmm}^{-2}$	31 - 41
Produljenje pri raskidu / %	100 - 600
Tlačna čvrstoća / $\text{Nmm}^{-2}$	38 - 55
Modul elastičnosti / $\text{Nmm}^{-2}$	1100 - 1500
Modul smicanja / $\text{Nmm}^{-2}$	800
Tvrdoća (Rockwell)	R 80 - 100
Indeks loma	1,49
Specifični toplinski kapacitet / $\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}$	2
Toplinska provodnost / $\text{WK}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$12 \times 10^{-4}$
Temperatura stalne upotrebe $^{\circ}\text{C}$	120 - 160
Temperatura mekšanja ili taljenja $^{\circ}\text{C}$	160 - 170

### Proizvodnja polipropilena

Polipropilen se može proizvesti u upotrebljiv polimer jedino koordinativnom polimerizacijom uz prikladan katalizator. Radikalna i anionska polimerizacija ne daju rezultate, a kationskom se polimerizacijom dobivaju niskomolekulna ulja. Danas se polipropilen proizvodi mehanizmom koordinativne polimerizacije uz Ziegler-Nattine katalizatore. Takva je polimerizacija prilično stereospecifična, pa proizvod sadrži veliki udjel izotaktne kristalne faze. Sirovina za proizvodnju polipropilena jest monomer propilen (propen),  $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ , plinoviti ugljikovodik s vrelištem  $-47,7^{\circ}\text{C}$ . Propilen namijenjen polimerizaciji mora biti vrlo čist, a pogotovo ne smije sadržati vodu, kisik i njegove spojeve, sumporne spojeve, diene, acetilen i srodne tvari, jer bi one djelovale kao snažni katalitički otrovi [17].

PP se može proizvesti s visokim stupnjem čistoće. Zbog nepolarne prirode makromolekula, čisti polipropilen izvrstan je električni izolator. Kao i većina kristalnih poliolefina, polipropilen je izuzetno otporan na vodu, organska otapala, maziva i anorganske kemikalije. Međutim, nestabilan je prema jakim oksidacijskim sredstvima i stoga je podložan



oksidativnoj degradaciji, posebno na visokim temperaturama koje se javljaju tijekom obrade. Ova slaba oksidacijska stabilnost rezultat je reaktivnog atoma vodika na tercijarnom atomu ugljika ponavljajućih jedinica (monomera) [4].

### **Upotreba polipropilena**

Polipropilen je otporan na rast bakterija, što ga čini pogodnim za upotrebu u medicinskim uređajima. PP se nalazi u većini tkanina koje se koriste u raznim industrijama, uključujući ribarstvo i poljoprivredu. PP se može koristiti za fleksibilnu ambalažu (npr. posude za jogurt, boce od sirupa, slamke itd.), konstrukciju (npr. kanalizacija, pumpe itd.), u automobilima, zrakoplovstvu, namještaju, televizorima, brodovima, spremnicima za vodu i ulje itd. [18].

U svakodnevnoj primjeni PP pronalazi svoje mjesto upravo zbog niske cijene i vrlo male gustoće, toplinske stabilnosti i neosjetljivosti na vlagu, neotrovnosti, otpornosti na većinu kiselina, lužina i organskih otapala te lake uporabe i recikliranja.

## **2.2. Oporaba i recikliranje materijala**

Recikliranje materijala ekološki je prihvatljivije od stvaranja novih materijala. Izrada proizvoda od recikliranih materijala zahtijeva manje energije i emitira manje stakleničkih plinova nego proizvodnja čistih tvari.

Simbol recikliranja materijala (Slika 8) u upotrebi je od 1970. godine, a osmislio ga je G. Anderson sa Sveučilišta Južne Kalifornije u Los Angelesu. Simbol strelica spojenih u krug datira iz 19. stoljeća kada ga je predložio njemački matematičar i astronom A. F. Mobiusa. To se naziva Möbiusov ciklus i simbolizira kontinuitet i trajnost. 1984. godine znak je uvršten u katalog znakova norme ISO 7000, a od 1997. Europska komisija predložila je dodavanje abecednih i numeričkih simbola koji se trenutno koriste [19].



*Slika 8.* Simbol za recikliranje materijala [19].

Oporaba i recikliranje otpada jedna je od ključnih aktivnosti u postizanju resursne učinkovitosti, koja je na EU razini definirana kroz planske dokumente. Direktiva uključuje i dokumente kojima se planira smanjivanje emisija stakleničkih plinova iz gospodarstva prije svega emisija CO<sub>2</sub> [20].

Po definiciji: „Oporaba otpada je svaki postupak čiji je glavni rezultat uporaba otpada u korisne svrhe kada otpad zamjenjuje druge materijale koje bi inače trebalo uporabiti za tu svrhu ili otpad koji se priprema kako bi ispunio tu svrhu, u tvornici ili širem gospodarskom smislu“ [21].

Prema definiciji: „Recikliranje je svaki postupak uporabe, uključujući ponovnu preradu organskog materijala, kojim se otpadni materijali prerađuju u proizvode, materijale ili tvari za izvornu ili drugu svrhu osim uporabe otpada u energetske svrhe, odnosno prerade u materijal koji se koristi kao gorivo ili materijal za zatrpavanje“ [22].

U skladu s EU direktivama donesenim u dokumentu „Novi akcijski plan za kružno gospodarstvo“, čiji je glavni cilj uspostava kružnog gospodarstva (Slika 9), potrebno je razmotriti moguće recikliranje otpada i tehnologije recikliranja uzimajući u obzir analizu životnog ciklusa proizvoda (LCA analiza, engl. *Life Cycle Analysis*). Ova analiza služi za procjenu svih faza životnog ciklusa proizvoda, posebice faze u kojoj proizvod daje najveći utjecaj na okoliš, te kako bi se smanjilo nastajanje otpada od takvog proizvoda. Pri tome LCA omogućuje izbor puta koji najmanje opterećuje okoliš tj. olakšava izbor metode gospodarenja otpadom od odbacivanja proizvoda do njegovog recikliranja ili konačnog zbrinjavanja. Najveću količinu nastalog plastičnog otpada čini plastična ambalaža [23] [24].

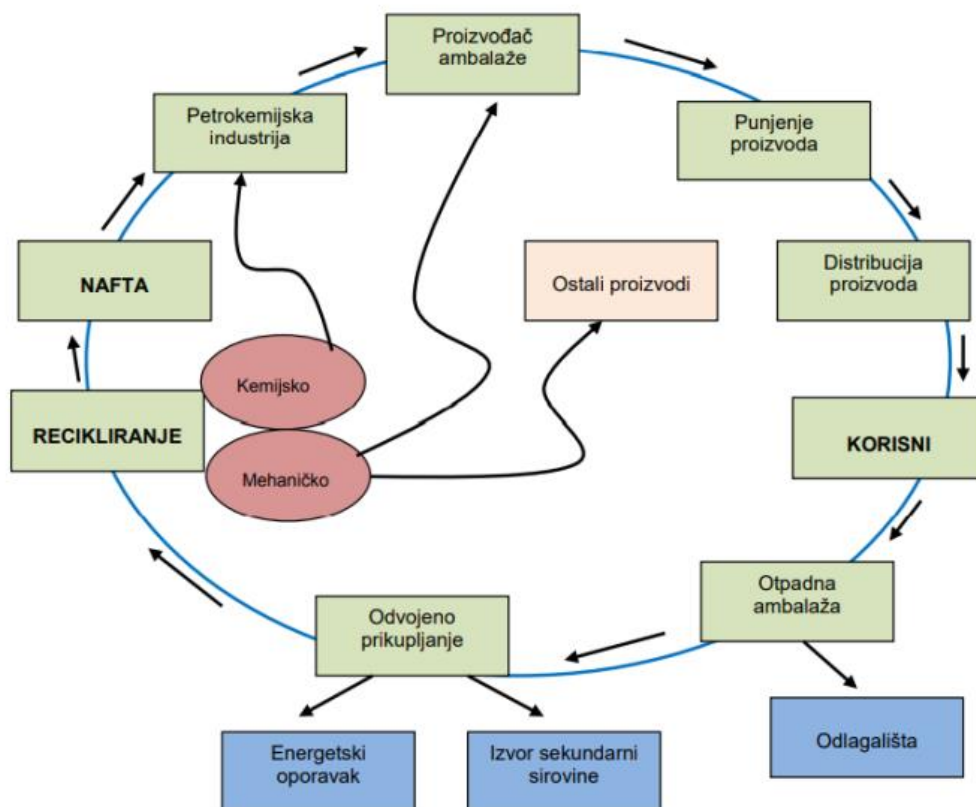


**Slika 9.** Jednostavni shematski prikaz kružnog gospodarstva [25].

### 2.2.1. Oporaba i recikliranje plastike

Plastika je važan i sveprisutan materijal u gospodarstvu i svakodnevnom životu, a svake godine u Europskoj uniji nastane gotovo 26 milijuna tona plastičnog otpada. Oko 30% tog otpada se reciklira, značajan dio se pretvara u energiju, a dio još uvijek završava na odlagalištima. Recikliranjem plastičnog otpada čuvaju se prirodni resursi kao što su nafta i prirodni plin koji se koriste za proizvodnju plastike, smanjujući emisije u okoliš i potrošnju energije [23].

Prema hijerarhiji gospodarenja otpadom, gospodarenje plastičnim otpadom usmjereno je na sprječavanje i smanjenje stvaranja otpada, ponovnu uporabu, recikliranje i oporabu (Slika 10). Recikliranje plastičnog otpada odnosi se na svaki proces oporabe u kojem se otpadna plastika prerađuje u nove proizvode ili materijale, za izvorne ili druge svrhe, a ne za energetske potrebe, poput prerađivanja u gorivo. Recikliranje plastičnog otpada, čiji je postupak reguliran zakonom, dovodi do njegovog korištenja kao sekundarne sirovine u korisne svrhe.



**Slika 10.** Ciklus kruženja plastične ambalaže [26].

Otpad plastičnih materijala vrijedna je sirovina za recikliranje i razvoj procesa recikliranja doprinosi održivom razvoju. Kao učinkoviti procesi recikliranja plastičnog otpada postoji nekoliko mogućih vrsta recikliranja, a to su mehaničko recikliranje i kemijsko recikliranje [27].

Kemijsko recikliranje uključuje procese kojima se plastični otpad pretvara u korisne sirovine. Proces kemije oporabe uključuju: depolimerizaciju (monomerizaciju), razgradnju u visokim pećima, kemijsku oporabu sirovina u koksarama te prevođenje u tekuće ili plinovito stanje. Troškovi ovih procesa oporabe su prilično visoki, tako da su iz ekonomskih razloga potrebni veliki kapaciteti i ulaganja [27].

Energetska oporaba uključuje iskorištavanje plastike u svrhu dobivanja energije poput struje ili toplinske energije najčešće izgaranjem u cementnim pećima.

Biorazgradnja je razgradnja uzrokovana biološkom aktivnošću, posebno enzimskom aktivnošću, koja dovodi do značajnih promjena u kemijskoj strukturi materijala.

Mehaničko recikliranje je najpoznatiji oblik uporabe polimera i uvelike doprinosi zaštiti okoliša.

Ako je potrošnja resursa u recikliranju otpada veća od potrošnje istih resursa u primarnoj proizvodnji, recikliranje nije ni ekološki ni ekonomski opravdano. Stoga je potrebno te procese tehnološki optimizirati kako bi se u konačnici dobio proizvod visoke kvalitete ili dodatne vrijednosti [23].

## **Upravljanje plastikom u EU**

U Europi, po postotku uporabe plastike najviše dominira ambalaža (38%), slijede građevinarstvo (21%), automobilska industrija (7%), električni i elektronički uređaji (6%), te ostali sektori (28%), kao što je npr. medicina [28].

Europska unija ima strategiju razvoja koja uključuje smanjenje plastičnog otpada koji završava u okolišu, a ona je intenzivnija od 2018. godine. U ožujku 2019. godine doneseno je odobrenje Europskog parlamenta za Direktivu o plastici za jednokratnu upotrebu [20]. Uvedene su nove obveze za zemlje članice u području gospodarenja i zbrinjavanja otpada, te također nove razine recikliranja materijala [2]:

- 55% do 2025;
- 60% do 2030;
- 65% do 2035.

Direktiva o plastici u EU (2019/904) niz je propisa koji postupno izbacuju plastiku iz proizvodnje koja se ne može reciklirati. Najvažnije pretpostavke su [2][20]:

- Od 2025. godine - sve plastične boce moraju biti proizvedene od recikliranog materijala, s najmanje 25%;
- Od 2030. godine - sve plastične boce moraju biti izrađene od recikliranog materijala, s najmanje 30%;
- Do 2025. - sakupljanje i recikliranje plastičnih boca za jednokratnu upotrebu mora dosegnuti 77%;
- Do 2029. - sakupljanje i recikliranje jednokratnih plastičnih boca za piće mora dosegnuti 90%;

## **Mehaničko recikliranje polipropilena**

Mehaničko recikliranje dijeli se na [19]:

### *1. Primarno recikliranje plastičnog otpada radi ponovne predobrade*

Primarno recikliranje podrazumijeva iskorištavanje homogenog i čistog plastičnog otpada, odnosno otpada iz proizvodnog lanca, koji se zatim djelomično umiješa u osnovni polimer tijekom prerade.

### *2. Sekundarno recikliranje upotrijebljenog proizvoda*

Sekundarno recikliranje znači recikliranje materijala koji su već korišteni u obliku različitih proizvoda. Za razliku od primarnog recikliranja, ovaj otpad je često heterogen, tj. sadrži i druge polimere i razne nečistoće. Iz tog razloga potrebno je prvo provesti operacije odvajanja i pranja prikupljenog otpada, što značajno poskupljuje proces. Ti su materijali tijekom uporabe bili izloženi različitim utjecajima (npr. toplinskim, svjetlosnim, mehaničkim) koji slabe njihova svojstva, što uvelike određuje njihovu daljnju upotrebu nakon recikliranja.

Najvažnija industrija s najvećim postotkom korištenja recikliranog (PP) materijala nedvojbeno je automobilska industrija (kutije za baterije, automobilski branici i kontrolne ploče). Polipropilenske vrećice, naljepnice za boce i PP folije iz industrijskog otpada drugi su izvori recikliranog PP-a [29] [30].

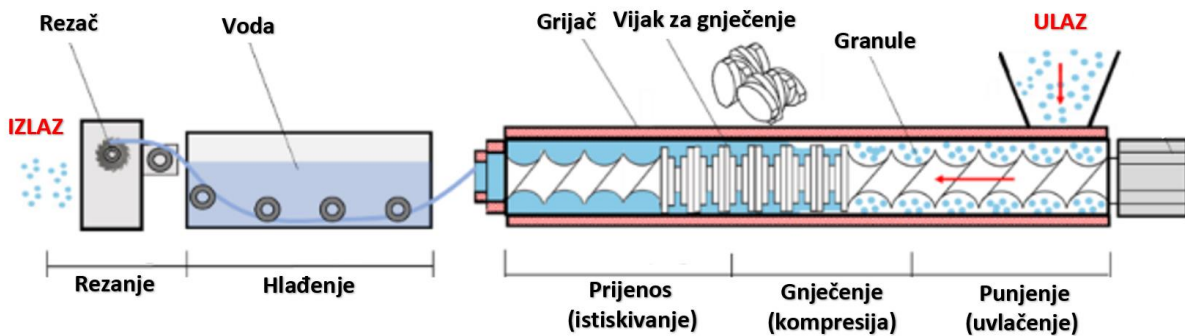
Mehaničko recikliranje plastike (PP) uključuje procese u kojima se otpadna plastika (PP) tali, drobi ili granulira. Polimerni materijali moraju se sortirati prije mehaničkog recikliranja. Uvodi se tehnologija automatske klasifikacije polimernih materijala, koristeći različite tehnike kao što su rendgenska fluorescencija, infracrvena spektroskopija, elektrostatika itd. Na kraju se plastika tali u ekstruderu i prerađuje u pelete [27].

Mehaničko recikliranje vrši se procesom ekstrudiranja. Ekstrudiranje je kontinuirano potiskivanje zagrijanog i omekšanog polimera kroz mlaznicu. Ovim postupkom nastaju kontinuirani proizvod ili poluproizvodi - ekstrudirani proizvodi (proizvodi s dvije specifične dimenzije - debljinom i širinom). Ekstrudati se kasnije mogu koristiti kao film, listovi, vlakna za sitotisak itd. [19].

Rad svakog ekstrudera zasniva se na postojanju tri zone prikazane na Slici 11 [31]:

1. Zona uvlačenja (punjenja)
2. Zona kompresije (gnječenje)

### 3. Zona istiskivanja (prijenos).



**Slika 11.** Shema pužnog ekstrudera [31].

Zadaća *zone uvlačenja* je prihvatanje materijala i transport u zonu kompresije. Obično se sastoji od puža koji transportira materijal, a sam dozirni puž ima mogućnost podešavanja broja okretaja, čime se dozira više/manje sirovine [31] [32].

Funkcija *zone kompresije* (prijelaza) je sabijanje materijala, gdje uz zagrijavanje dolazi do pretvaranja mehaničke energije u toplinu, što dovodi do povećanja temperature i plastificiranja materijala, koji je u početku bio u obliku praha ili granula [31] [32].

Zadaća *zone istiskivanja* je primiti stlačeni materijal, homogenizirati ga i pod stalnim pritiskom potisnuti kroz kalup. Homogenizacija se postiže smicanjem i miješanjem uzdužnim i poprečnim kretanjem materijala kroz kućište [31] [32].

Nedostaci mehaničkog recikliranja: Tijekom obrade taline, visoke temperature i naprežanja dovode do promjena materijala termooksidativnom degradacijom polimera, što dovodi do smanjenja molekularne težine polimera i slabljenja njegovih mehaničkih svojstava. Tijekom mehaničkog recikliranja materijal se razgrađuje i više se ne može koristiti za svoju izvornu namjenu jer više ne bi zadovoljavao zadane zahtjeve i izgled krajnjeg proizvoda. Stoga je potrebno miješati otpadni polimer s izvornim polimerom ili se isti otpadni polimer koristi za izradu proizvoda manje zahtjevnih mehaničkih svojstava. Kako bi se postigla najbolja svojstva, ponekad se u otpad tijekom obrade taline dodaju spojevi za produljenje lanca koji kompenziraju pad molekularne mase i tako postižu poboljšana mehanička svojstva. Na proizvod dobivenom mehaničkim recikliranjem mora biti istaknuto da je izrađen od recikliranih materijala [19].

### 2.2.2. Kontaminacija reciklirane plastike metalima

Metali, a posebno teški metali, obično se koriste u proizvodnji plastike i za recikliranje plastičnih materijala. Oni su sastavni dio katalizatora koji se koriste prilikom proizvodnje plastike, no isto tako sadržani su i u bojilima koje se koriste za bojanje ambalaže. Kod mehaničkog recikliranja plastike dolazi do izravnog kontakta rastaljene plastike s dijelovima ekstrudera koji je izrađen od metalnih dijelova i tako metali mogu potencijalno završiti u recikliranoj plastici. Iako izloženost teškim metalima ima brojne štetne učinke na zdravlje, izloženost i/ili unošenje teških metala se nastavlja i dramatično raste u manje razvijenim zemljama. Značajne razine metala poput kroma (Cr), nikla (Ni), antimona (Sb) i kadmija (Cd) pronađene su u recikliranim PP materijalima za pakiranje. Ovi teški metali, upravo zbog korištenja u svrhe proizvodnje plastične ambalaže za pakiranje hrane mogu migrirati na ili u prehrambene proizvode. Svi su potencijalno opasni i izazivaju zdravstvene posljedice kod produljenog izlaganja i/ili gutanja. Nekoliko vrsta metala se trenutno namjerno dodaje tijekom proizvodnje plastike (često kao oksidi, kiseline itd.). To uključuje aditive kao što su bojila (koja sadrže Ti, Cr, Co, Cd, Pb, Zn, Fe, Al, Cu), antioksidansi i stabilizatori (koji sadrže Cd, Pb, Zn) ili drugi aditivi (koji sadrže As, Li, Pb, Cd, Zn, Sb, Al). Isto tako, metali u plastici mogu potjecati od katalizatora koji se koriste u proizvodnji plastike (npr. Sb, Ti, Cr, Hg, Mn, Fe), koji su kontaminanti u krajnjem proizvodu [3] [33].

Nakon procesa polimerizacije, polimeri kao što je PP često sadrže velike količine ostataka katalizatora (Ziegler-Natta) u obliku Al, Cr i Ti, moguće također Li i Na, s udjelom metala do 100 ppm (34). Upotreba polimera kao materijala za pakiranje (ambalažni materijal) s razinama zaostalog metala iznad prihvatljivih razina može dovesti do kontaminacije hrane i rizika za ljudsko zdravlje. Osim toga, ostaci neizreagiranih monomera, kao što je stiren, u gotovom polimeru mogu biti toksični čak i pri vrlo niskim koncentracijama. Osim toga, bojila koja se koriste u proizvodnji prehrambene plastike mogu predstavljati potencijalnu opasnost. Boje se koriste na dva načina. Boje za ispis uglavnom se koriste za dekoraciju ili označavanje. Te se boje nanose na plastičnu površinu koja ne dolazi u dodir s hranom i stoga ne predstavlja opasnost za zdravlje. Međutim, postoje i vrste bojila koje se uvode u plastičnu matricu i obično se dodaju kada se plastika otopi. U ovom postupku bojanja, boja može biti u obliku fine disperzije netopivog pigmenta ili čvrste otopine. Većina tih pigmenata su anorganski i uključuju tvari kao što je titanijev dioksid (bijeli) u koncentraciji od 0,01 do 1%, zatim kadmijeve sulfide ili sulfoselenide (žuti, crveni, smeđi) u koncentraciji od 0,1% i čađu (crni) u koncentraciji od 0,2 do 1% pa čak i 2%. Osim toga, i organometalni pigmenti visokih molekulskih masa koriste



se u plastici koja je u dodiru sa hranom kao što su antrakinoni (plava, zelena). Oni se obično u plastici ugrađuju u rasponu od 10 do 100 ppm [35].

Ambalažna plastika prilikom recikliranja može sadržavati značajne količine različitih metala poput željeza ili aluminija. Željezo potječe iz raznih izvora i nije opasno za ljudski organizam. Njegovo porijeklo može biti i zbog nastanka korozije na dijelovima uređaja za recikliranje (ekstruderi) obzirom da su obično sastavljeni od metala. PP se zbog svojih svojstava otpornosti na masnoću i vlagu često koristi kao materijal za višeslojnu ambalažu koja uz PP sadrži i aluminij. Stoga se ovakva ambalaža vrlo često koristi u pakiranjima za slane kekse (79%), pekarskim proizvodima (39%) i pakiranju za suhu hranu - grickalice (27%). Aluminij štiti od zraka, svjetlosti i vlage te tako doprinosi duljem vijeku trajanja i očuvanju arome hrane. Tako je aluminij pronađen u ambalaži za slane kekse (79%), orašaste plodove (75%) te kavu, čaj i začine (70%). Isti princip može se primijeniti i obrnuto, jer u ambalaži za feta sir u salamuri, mozzarellu u salamuri ili narezani sir nije identificiran aluminij, a kod kobasica i narezaka u ambalaži je pronađen s udjelom od samo 2%. S obzirom na vrstu pakiranja, aluminij je otkriven u 30% vrećica i 1% folija. Analizom uvjeta skladištenja utvrđeno je da je 96% aluminija iskorišteno u ambalaži hrane koja se čuva na sobnoj temperaturi. Dok je pakiranje hrane u hladnjaku sadržavalo 4% aluminija, u pakiranju za smrznute proizvode aluminij nije pronađen. To je zbog činjenice da je hrana u hladnjacima i zamrzivačima manje izložena vlazi i svjetlu te zahtijeva manju zaštitu od gubitka okusa [36].

### **Negativan utjecaj metala na organizam**

Metali su prirodni sastav Zemljine kore, ali zahvaljujući ljudskoj aktivnosti promijenio se njihov geokemijski ciklus i biokemijska aktivnost u čovjeku i životinjskim organizmima. Svaki metal (ili metaloid) može postati kontaminirajući ako se pojavljuje u obliku i koncentraciji koja štetno djeluje na čovjeka ili okoliš. U povišenim količinama mogu biti štetni, a toksični učinci ovise o unesenoj koncentraciji i različitim oksidacijskim stanjima. Glavne osobine su im: sposobnost nakupljanja u organizmu (bioakumulacija), ograničena mogućnost detoksikacije, sporo izlučivanje iz organizma i toksičan učinak na pluća, bubrege i probavni sustav. Kretanje teških metala u organizmu prikazano je na Slici 12. U znanosti, teški metal je metalni element koji je toksičan i može imati negativan utjecaj na okoliš, organizme u okolišu i čovjeka samog.

Dugotrajna izloženost kadmiju može dovesti do oštećenja bubrega i kostiju. Najnoviji podaci pokazuju da se učinci izloženosti i/ili gutanja kadmija mogu pojaviti na nižim razinama

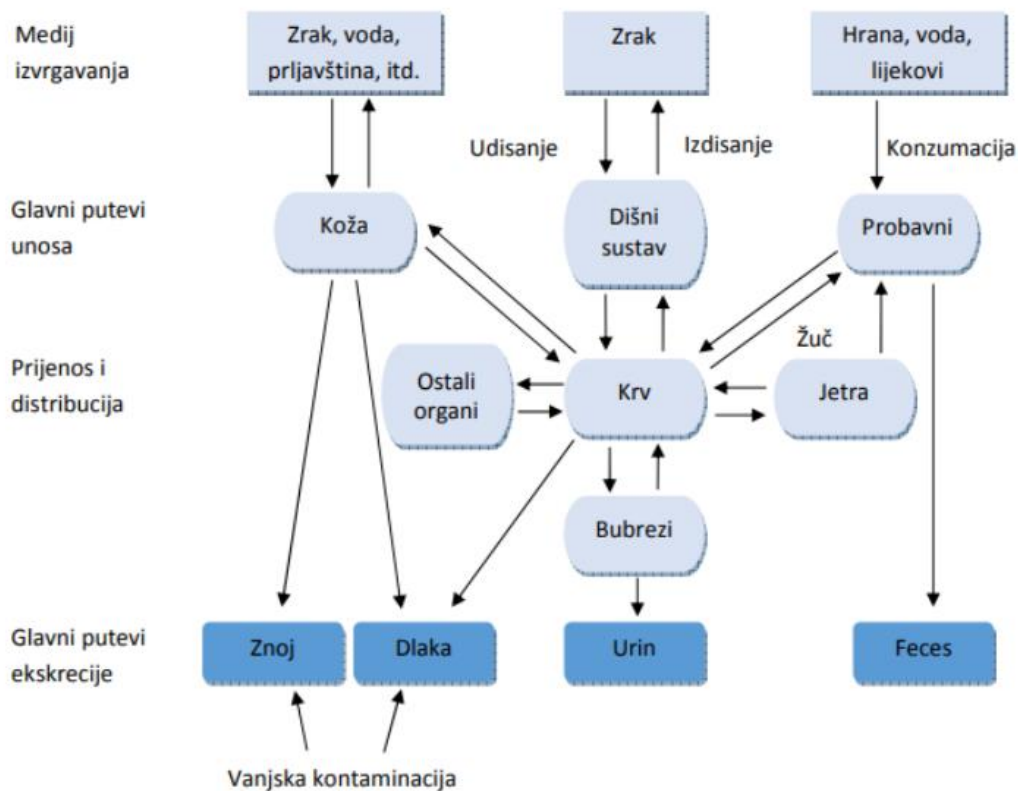
izlaganja od prethodno predviđenih vrijednosti. Izloženost kadmiju je također bila povezan s kroničnim zatajenjem bubrega [33].

Akutno trovanje olovom može dovesti do jakih glavobolja, razdražljivosti, bolova u trbuhu i različiti simptomi vezani uz živčani sustav. Visoke razine olova prilikom izloženosti ili gutanje može dovesti do ozbiljnog oštećenja mozga kod djece i akutnog gubitka pamćenja u odraslih. Dugotrajna izloženost olovu može uzrokovati rak želuca i pluća, te dovodi do stvaranja glioma [33].

Krom i nikal povezuju se s inhibicijom ljudskog rasta i problemima u razvoju i kod odraslih i kod djece. Gutanje kroma dovodi do iritacije dišnog trakta i može uzrokovati ozbiljne reproduktivne probleme kod muškaraca. Nikal se povezuje s respiratornim problemima poput kroničnih bronhitis, smanjena funkcija pluća i raka pluća [33].

Produljena izloženost ili gutanje antimona može dovesti do ozbiljnih zdravstvenih problema kao što su bolesti pluća, srčani problemi, jako povraćanje, čir na želucu i proljev. Razine antimona ne bi trebale prelaziti 0,006 ppm u vodi za piće [37].

Željezo i aluminij od iznimne su životne važnosti za svaki organizam u malim količinama, ali visoke koncentracije mogu imati negativan učinak. Dozvoljena koncentracija željeza u pitkoj vodi  $200 \mu\text{gL}^{-1}$ , a aluminijska  $0,2 \text{ mgL}^{-1}$ . Koncentracija željeza u rijekama iznosi oko  $0,7 \text{ mgL}^{-1}$ , a u podzemnim vodama od  $0,5$  do  $10 \text{ mgL}^{-1}$ , ali mogu biti i veće od  $50 \text{ mgL}^{-1}$ . Maksimalna dopuštena koncentracija željeza u kopnenim vodama iznosi  $1 \text{ gL}^{-1}$  [38].



*Slika 12.* Kretanje teških metala u organizmu [39].

## 2.3. Tehnike analize uzoraka

Instrumentalne tehnike danas zamjenjuju klasične kemijske analitičke metode, a ističu se brojnim prednostima kao što su: veća preciznost, značajno kraći postupak provedbe analize, veća osjetljivost (detekcija niskih koncentracija), no iz tog su razloga često vrlo skupe, a time i teže dostupne. Uzorci reciklirane plastike pogodni su za provedbu eksperimenta koristeći instrumentalne metoda, a to su:

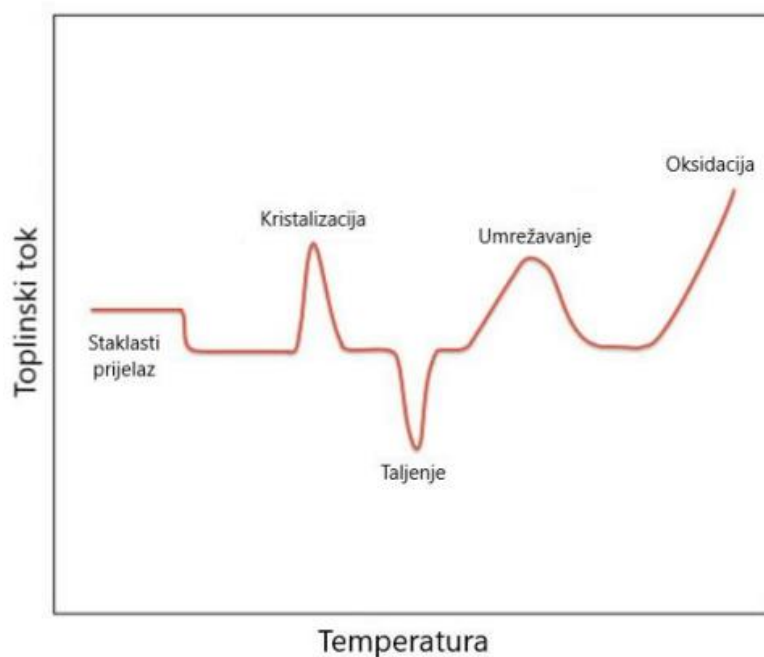
- DSC – diferencijalna pretražna kalorimetrija
- ICP-MS – induktivno spregnuta plazma s masenom spektroskopijom

### 2.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (eng. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) je analitička metoda koja se koristi za mjerenje količine topline koju uzorak oslobodi ili apsorbira tijekom ciklusa zagrijavanja ili hlađenja u određenom rasponu temperatura. Osim što se koristi za karakterizaciju toplinskih svojstava materijala, ova metoda koristi se i za određivanje temperature pri kojoj se događaju određeni fazni prijelazi, uključujući temperaturu staklastog prijelaza, taljenja i kristalizacije. DSC je najpopularnija tehnika toplinske analize. Diferencijalna pretražna kalorimetrija definira se kao tehnika u kojoj se razlika u brzini protoka topline u ispitivanoj i referentnoj tvari mjeri kao funkcija temperature podvrgavanjem kontroliranom temperaturnom programu, pri čemu se kao rezultat dobivaju kvantitativne kalorimetrijske informacije uzorka ispitivane tvari. Ovaj se mjerni postupak ostvaruje u zatvorenom sustavu, koji je izoliran od okoline te kroz koji mogu teći samo toplina i energija, ali ne i masa [40]. Pojam DSC ima dvostruko značenje i stoga je važno naglasiti koja su to:

- (1) skraćenica tehnike (diferencijalna pretražna kalorimetrija)
- (2) mjerni uređaj (diferencijalni pretražni kalorimetar).

Od 1960-ih primjena DSC-a znatno je rasla, a danas broj publikacija koje izvještavaju o DSC-u iznosi više od 100 000 godišnje. Glavne primjene DSC tehnike pronalaze se u karakterizaciji polimera i farmaceutika, ali anorganska i organska kemija također imaju značajnu korist od postojanja DSC-a. U posljednje vrijeme među najnovije korisnike DSC-a možemo uvrstiti prehrambenu industriju i biotehnologiju. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom određuju se temperature faznih prijelaza (talište,  $T_i$ ; staklište,  $T_g$ ; kristalište,  $T_c$ ), specifični toplinski kapacitet ( $C_p$ ), promjena specifičnog toplinskog kapaciteta, ( $\Delta C_p$ ), toplina kristalizacije ( $\Delta H_c$ ); toplina taljenja ( $\Delta H_t$ ), a često je moguća i kinetička procjena kemijskih reakcija, poput očvršćivanja, toplinske i termooksidativne razgradnje. DSC je iznimno koristan kada je dostupna samo ograničena količina uzorka, budući da su za mjerenja potrebne samo količine u miligramima [41]. Primjer DSC termograma prikazan je na Slici 13.

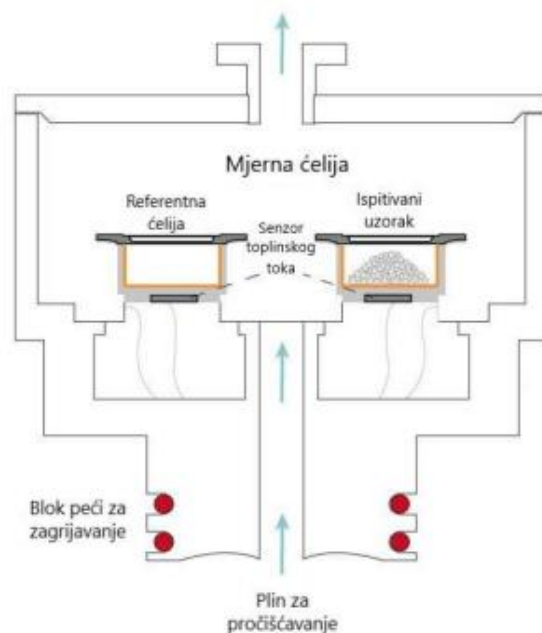


**Slika 13.** Primjer DSC termograma [41].

Temperatura je najvažnija veličina u diferencijalnoj pretražnoj kalorimetriji, a možemo ju definirati kao primarni termodinamički parametar sustava, koji je mjera prosječne kinetičke energije atoma ili molekula sustava.

Temperatura je ujedno i jedina mjerena veličina u diferencijalnoj pretražnoj kalorimetriji, sve ostalo se izračunava iz razlike temperatura uzorka i referentne tvari. Toplinski tok također je od velike važnosti u kalorimetriji, a može se definirati kao proces u kojem dva termodinamička sustava izmjenjuju energiju pri čemu se toplinski tok nastavlja sve dok temperatura dvaju sustava ne postane jednaka. Ovo stanje se naziva toplinska ravnoteža [41].

U DSC-u, promjena entalpije se računa iz temperaturne razlike između uzorka i referentne tvari. Kod endotermnih procesa entalpija sustava raste, dok se u egzotermnim procesima entalpija sustava smanjuje. Shema DSC uređaja prikazana je na Slici 14.



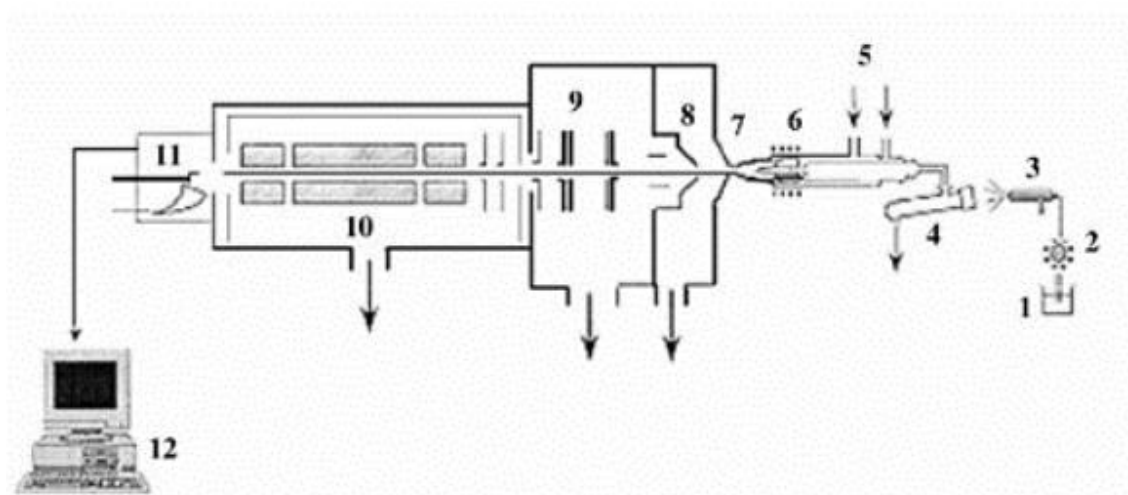
**Slika 14.** Shema DSC uređaja [41].

### 2.3.2. Induktivno spregnuta plazma s masenom spektrometrijom (ICP-MS)

Neobrađeni plastični otpad predstavlja opasnost za okoliš zbog migracije i otpuštanja teških metala te prisutnosti aditiva u plastici koji ostaju nakon dobivanja krajnjih proizvoda ili se dodaju radi poboljšanja njihovih svojstava. Iako su aditivi korisni za funkcioniranje polimernih proizvoda, njihov potencijal onečišćenja tla, zraka, vode i hrane nije zanemariv i treba ga pažljivo razmotriti [28].

Kvantificiranje sadržaja metala u recikliranoj plastici često zahtijeva provedbu procesa migracije tijekom kojega se iz polimera oslobađaju metali. Analiza se zatim provodi uz pomoć induktivno spregnute plazme s masenom spektrometrijom (eng. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS). To je najbrže rastuća tehnika elementarne analize za identifikaciju elemenata u tragovima. Od komercijalizacije 1983. godine koristi se u raznim područjima, a najzastupljenija su biomedicina, ekologija i geologija. ICP-MS koristi induktivno spregnutu plazmu kao izvor iona, a spektrometar mase koristi se za otkrivanje generiranih iona. ICP dio radi na atmosferskom tlaku, dok MS i detektor rade u vakuumskoj komori. Najčešće korišten plazma plin je argon. Uz temperaturu plazme od 6 000 do 10 000 K, energija je dovoljna da ionizira i pobudi većinu od elemenata. Slika 15 prikazuje shemu spoja ICP-MS uređaja s njegovim osnovnim komponentama. Kvarcna baklja sastoji se od tri koncentrične cijevi u koje se uvode različiti tokovi argona. Kada se uzorci unesu u plazmu, prolaze kroz

korake desolvatacije, isparavanja, atomizacije i ionizacije prije ulaska u maseni spektrometar. Nastali ioni uvlače se u sučelje masenog spektrometra pomoću prvog i drugog konusa, koji su obično izrađeni od nikla. Ioni se zatim fokusiraju pomoću niza ionskih leća u analizatoru mase. Pozitivno nabijeni ioni odvajaju se na temelju omjera njihove mase i naboja (masa/naboj) i detektiraju pomoću multiplikatora elektrona [42] [43] [44].



**Slika 15.** Shematski prikaz ICP-MS uređaja: 1 – tekući uzorak, 2 – pumpa, 3 – raspršivač, 4 – komora za raspršivanje, 5 – ulazi za plin argon u baklju, 6 – kvarcna baklja, 7 – prvi konus, 8 – drugi konus, 9 – ionske leće, 10 – kvadripolni maseni analizator, 11 – detektor multiplikator elektrona, 12 – prikupljanje podataka [42].

## 2.4. Ekotoksičnost

Ekotoksikologija je grana toksikologije koja se bavi interakcijama, transformacijama i učincima prirodnih i sintetskih kemijskih spojeva u biosferi. Definicija koja najbolje opisuje pojam toksičnosti: „Toksičnost označava svojstvo neke tvari da u živom organizmu izaziva bolest, nenormalno ponašanje, kancerogene i/ili mutagene promjene, fiziološke smetnje, fizičke deformacije i smrt“ [45]. Stupanj opasnosti tvari nije jednostavno definirati, budući da njezina toksičnost ovisi o mnogim čimbenicima okoliša (vrsta, količina i učestalost izloženosti), kao i o samom organizmu i njegovim individualnim fiziološkim čimbenicima [46].

Toksičnost se generalno može ispitivati na 2 načina:

- *in vitro* (pomoću stanica)
- *in vivo* (pokusi na živim organizmima)

Podaci o toksičnosti tvari dobivaju se eksperimentalnim putem testovima toksičnosti. Testovi toksičnosti ispituju toksične učinke svih tvari koje svakodnevno koristimo ili kojima smo izloženi u okolišu: kemikalije, pesticidi, metali, lijekovi, aditivi u hrani, kozmetika, deterdženti, osvježivači zraka, industrijski proizvodi, otpadne vode, otpad, onečišćujuće tvari (polutanti) te tvari strane pojedinim živim organizmima ili cijelom biološkom sustavu (ksenobiotici) [46].

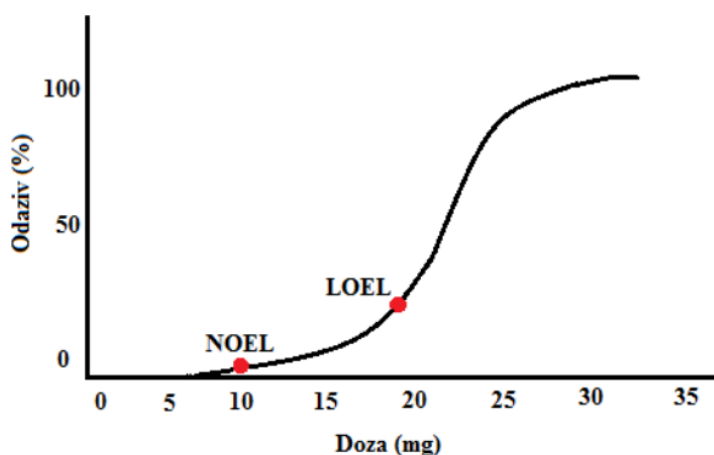
Jedna od glavnih svrha ispitivanja toksičnosti i ekotoksičnosti je dobivanje podataka o opasnosti tvari za ljude (toksičnost), ekosustave i okoliš (ekotoksičnost). Budući da ljudi nisu prihvatljiv model za pokuse, ispitivanja toksičnosti provode se na različitim biljnim i životinjskim vrstama. Studije toksičnosti na živim organizmima (*in vivo*) provode se u laboratoriju, u dobro definiranim modelima i u dobro kontroliranim procesima. Vrsta pokusnog organizma odabire se prema potrebama i ciljevima pokusa. Postoje različite vrste ispitivanja toksičnosti, koje se razlikuju po namjeni, trajanju i načinu primjene. Postoje brzi i relativno jednostavni rutinski testovi te složene, dugotrajne i skupe studije [46].

Postoje testovi akutne i kronične toksičnosti. Akutna toksičnost je toksičnost koja se javlja nakon kratkog izlaganja toksičnoj tvari. To je obično zbog nesreća (izlijevanja kemikalija) ili nepažljivog rukovanja kemikalijama. Kvantificira se u smrtonosnoj koncentraciji (LC50) ili smrtonosnoj dozi (LD50). LD50 je statistički izračunata doza spoja koja će uzrokovati smrt kod 50% testirane populacije. Izražava se kao težina spoja po težini testnog organizma. LC50 je



ekvivalentna količina koja se odnosi na spojeve unesene inhalacijom. Njihove vrijednosti ne predstavljaju statistički pouzdane i ponovljive izmjerene vrijednosti, jer ovise o organizmu. Postoje specifične vrste na kojima se provodi ispitivanje akutne toksičnosti [47].

Kronična toksičnost definirana je kao toksičnost koja se javlja nakon produljene izloženosti toksičnoj tvari. Treba napomenuti da sve kemikalije u dovoljno visokim dozama uzrokuju akutnu toksičnost, dok sve kemikalije ne uzrokuju kroničnu toksičnost. Određuje se mjerenjem najveće doze npr. kemikalije koja ne proizvodi toksični učinak nakon produljenog izlaganja (NOEL), mjerenjem najniže doze pri kojoj se uočava učinak (LOEL) ili određivanjem kronične vrijednosti (CV), koja je srednja vrijednost NOEL-a i LOEL-a (Slika 16). Kronična toksičnost kemikalije često se procjenjuje prema akutno kroničnom omjeru (ACR), koji se izračunava dijeljenjem akutne vrijednosti LC50 s CV [48].

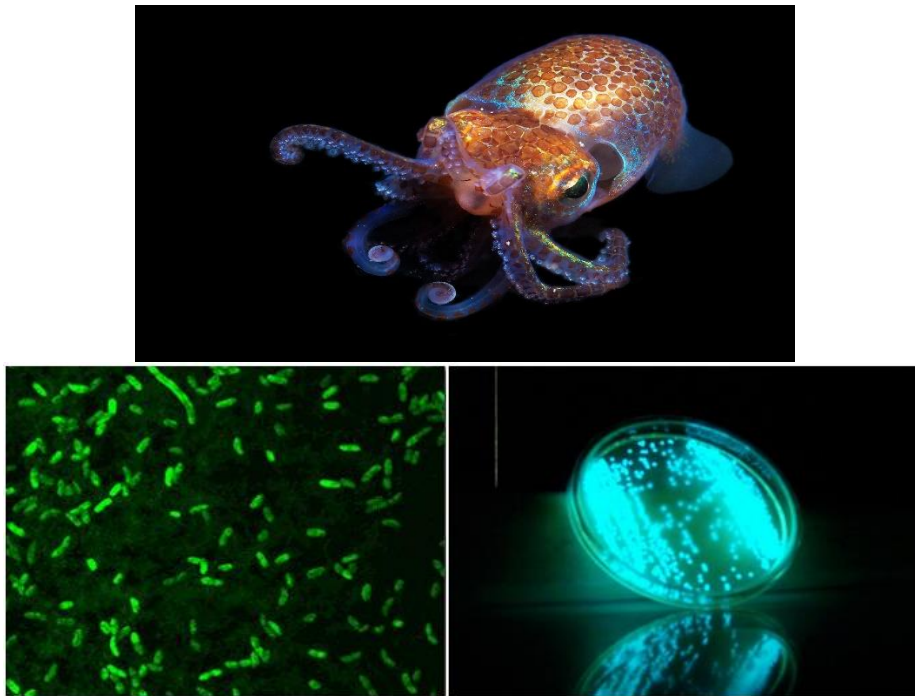


**Slika 16.** Prikaz S krivulje doza-odaziv [46].

Osnovno načelo svih vrsta ispitivanja toksičnosti je da se statistički dobro usklađenoj i dobro definiranoj skupini životinja daje ispitivana tvar u različitim dozama i da se prati učinak. Određuje se maksimalna doza pri kojoj se ne uočava učinak tvari na ispitivani organizam i minimalna doza pri kojoj se uočava štetno djelovanje na određeni broj izloženih organizama. Doza pri kojoj dolazi do štetnih učinaka na izložene organizme iznimno je važna za određivanje sigurne koncentracije. Ova doza je osnova za izračun najveće dopuštene koncentracije, odnosno koncentracije pri kojoj se s velikom sigurnošću može pretpostaviti da neće doći do štetnog djelovanja na živa bića i okoliš. Vrijednosti predstavljaju svojevrsno mjerilo kvalitete i zakonski su regulirane u vidu granica tolerancije prisutnosti određenih tvari u vodi, zraku, hrani, radnim mjestima i slično [46].

### 2.4.1. Testni organizam *Vibrio fischeri*

*Vibrio fischeri* je štapićasta, bioluminiscentna, gram-negativna bakterija koja se uglavnom nalazi u morskom okolišu. Oni su heterotrofi i koriste flagele za kretanje. Kao normalan dio svog metabolizma, bioindikator *Vibrio fischeri* emitira svjetlost istog intenziteta danju i noću. Mjerenjem intenziteta emitiranog svjetla moguće je otkriti oštećenje bakterijskog metabolizma uzrokovano izlaganjem toksinu. Bakterija je ključni istraživački organizam za ispitivanje mikrobiološke bioluminiscencije, kvorskog senzora i simbioze bakterija i životinja. Zanimljiv primjer njihove simbioze nalazi se u Tihom oceanu, gdje bakterije žive u dvije različite životinje: noćnoj lignji *Euprymna scolopes* (Slika 17) i ribi *Monocentris japonica* koja živi u staništima grebena. U svakom slučaju, simbioza s ovim organizmima ima pozitivan učinak jer štiti lignje od predatora i pomaže ribama u pronalaženju hrane [49].



*Slika 17.* Simbioza *Vibrio fischeri* i lignje (gore), bakterija *Vibrio fischeri* (dolje).

#### 2.4.2. Testni organizam *Daphnia magna*

*Daphnia magna*, poznatija kao vodenbuha, mali je kljunasti rak koji živi u slatkim vodama diljem svijeta, a pripada rodu *Cladocera* (Slika 18). Ako imaju dovoljno hrane, razmnožavaju se nespolno partenogenezom, što omogućuje brzo stvaranje kolonija. Kada su pod stresom, njihova reprodukcija postaje spolna, što potencijalno mogu uzrokovati neke otrovne tvari, a upravo zbog toga se sustavno razmatra procjena potencijalne toksičnosti mnogih tvari na njima. *Daphnie* su organizmi koji iz nekoliko razloga čine odličan izbor za ekotoksikološku procjenu rizika mnogih tvari. Lako ih je uzgajati u laboratoriju i ekonomski su održive zbog male veličine i kratkog životnog ciklusa. Zbog neobičnog načina reprodukcije također povećavaju reproducibilnost redukcijom biološke varijabilnosti. *Daphnie* su opsežno testirane i poznato je da su relativno osjetljive na mnoge tvari, uključujući teške metale. Zbog ovih svojstava ovaj je organizam postao jedna od standardnih testnih vrsta u ekotoksikološkim studijama [50].



*Slika 18.* Jedinka *Daphnia magna*.

## 2.5. Biorazgradivost

Biorazgradnju definiramo kao prirodni proces kojim se organska tvar pretvara u jednostavnije spojeve kroz proces mineralizacije, kružeći tako kroz biogeokemijski ciklus elemenata kao što su ugljik, dušik i sumpor. Podaci o biorazgradivosti važni su za mogućnost pročišćavanja otpadnih i drugih voda. Omjer dvaju fizikalno-kemijskih pokazatelja vode daje informaciju o biorazgradivosti. Biorazgradivost se izražava kao omjer biološke potrošnje kisika (BPK<sub>5</sub>) i kemijske potrošnje kisika (KPK). Uz omjer  $BPK_5/KPK \geq 0,4$ , otpadna voda se smatra biorazgradivom. Otpadne vode s omjerom  $BPK_5/KPK$  između 0,2 i 0,3 smatraju se djelomično biorazgradivima. Otpadne vode s omjerom manjim od 0,2 smatraju se ne biorazgradivim [51].

### *Kemijska potrošnja kisika*

Kemijska potrošnja kisika (KPK) označava količinu O<sub>2</sub> potrebnu da se oksidira ukupna organska tvar prisutna u vodi. To je mjera kisikovog ekvivalenta sadržaja organskih i anorganskih tvari koje su podložne oksidaciji s jakim oksidansom (npr. bikromatom ili permanganatom), a izražava se u mg O<sub>2</sub> u L uzorka [51].

### *Biokemijska potrošnja kisika*

Biokemijska potrošnja kisika (BPK) veličina je koja označava količinu kisika potrebnu da se razgradi (stabilizira) organska tvar u analiziranom uzorku pomoću aerobnih bakterija, pri konstantnoj temperaturi od 20 °C, tijekom pet dana pa se označava i kao BPK<sub>5</sub>. Organske tvari podliježu mikrobiološkim procesima razgradnje zbog čega predstavljaju neposrednu opasnost za prirodni recipijent jer se procesom oksidacije troši O<sub>2</sub> otopljen u vodi. Mjeru količine organske tvari u vodenom uzorku nije moguće odrediti izravno i zato se kao mjera količine organske tvari podložnih razgradnji koristi kisikov ekvivalent organske tvari određen preko biokemijske potrošnje kisika u BPK testu [51].

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali i kemikalije

- Čisti polipropilen (PP) Braskem, Brazil, gustoće  $0,9 \text{ gcm}^{-3}$  u obliku bijelih granula i reciklirani PP (PostPlast d.d., Hrvatska), u obliku zelenih granula, korišteni su u procesu recikliranja (Slika 19.)



**Slika 19.** Čisti PP (lijevo) i PostPlast reciklirani PP (desno).


- Usitnjeni uzorci dvostruko-orijentiranog ambalažnog PP i čista kemikalija željezovog (III) oksida, Sigma–Aldrich, Merck (čistoća 99.995 %) u obliku praha korišteni su za kontaminaciju prilikom recikliranja.
- Za postupak raščinjavanja uzoraka korišten je  $\text{HNO}_3$  ICP-MS čistoće, (Fisher Scientific, SAD).
- Za postupak ispitivanja migracije metala iz uzoraka korištena je ultračista voda, pripremljena na Milipore Millipack, Direct-Q 3 (Merck, Njemačka), otpornost pri  $25^\circ\text{C}$ ,  $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ , čiji je pH podešen korištenjem  $\text{HNO}_3$  ICP-MS čistoće.
- Kemikalije korištene za određivanje ekotoksičnosti (na morskim bioluminiscentnim bakterijama *Vibrio fischeri* prema normi HR EN ISO 11348-3 i akutni test toksičnosti na slatkovodnim vodenbuhama *Daphnia magna* prema standardiziranoj metodi HRN EN ISO 6341:2013): NaCl,  $\text{CaCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , KCl, spirulina prah.
- Kemikalije i reagensi potrebni za određivanje KPK i  $\text{BPK}_5$  pokazatelja korišteni su u vidu setova (Hach Lange, Njemačka), sukladno standardnoj proceduri prema normi ISO 6060-1989 (KPK test) odnosno EN 1899-1 (5-dnevni BPK test), otopina glukoze koncentracije  $2\text{gL}^{-1}$ .

## 3.2. Instrumenti i uređaji

Popis instrumenata i uređaja korištenih u ovom radu prikazani su u Tablici 3.

**Tablica 3.** Popis instrumenata i uređaja korištenih u radu

Naziv	Proizvođač	Slika
Kuglični kriogeni mlin (CryoMill)	Retsch, Njemačka	
Sito-tresilica (AS 2000 Basic)	Retsch, Njemačka	
Analitička vaga (ATX serija)	Shimadzu, Japan	
Dvopužni laboratorijski ekstruder s granulatorom (Bench Top 21 mm)	Rondol Technology Limited, Velika Britanija	
Termostatirana vodena kupelj sa tresilicom (OLS Aqua PRO)	Grant Instruments, Velika Britanija	
DSC instrument (823)	Mettler Toledo, Švicarska	

ICP – MS instrument (model 7900)	Agilent Technology, SAD	
Luminometar (BioFix Lumi-10)	Macherey-Nagel, Njemačka	
Termostat (DRB 200)	Hach, Njemačka	
Spektrofotometar (DR 2800)	Hach, Njemačka	
Svjetleća podloga (LightPad LX 930)	Artograph, SAD	

## 3.3. Analitičke metode

### 3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Određivanje količine topline potrebne za taljenje čvrstih recikliranih uzoraka PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K u ovom radu provedeno je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom na uređaju DSC 823, Mettler Toledo u 5 koraka:

1. prvi ciklus zagrijavanja od 25°C do 200°C, brzinom 10°C min<sup>-1</sup>, korišten za brisanje toplinske povijesti materijala,
2. izotermno pri 200 °C, 2 minute,
3. prvi ciklus hlađenja od 200°C do 20°C, brzinom 10°C min<sup>-1</sup>,
4. izotermno pri 20°C, 2 minute,
5. drugi ciklus zagrijavanja od 20°C do 200°C, brzinom 10°C min<sup>-1</sup>.

Čvrsti uzorci su izvagani na analitičkoj vagi mikrogramske preciznosti, prebačeni u zatvorene aluminijske posudice s probušenim poklopcem i prenesen u mjesnu ćeliju unutar uređaja. Masa uzoraka u aluminijskim posudicama iznosi od 5 do 10 mg. Uređaj je kalibriran indijem kao standardom za kalibraciju u korištenom temperaturnom području prema standardu HR EN ISO 11357-1:32009. Protočni plin bio je N<sub>2</sub> s protokom 50 ml min<sup>-1</sup>. Sva su mjerenja izvršena na isti način.

Provedbom DSC analize recikliranih uzoraka dobiven je uvid u stupanj njihove kristalnosti koji neposredno utječe na njihova fizikalna svojstva. Stupanj kristalnosti određuje se mjerenjem količine topline potrebne za taljenje određenog polimera (entalpija taljenja,  $\Delta H_m$ ) i topline potrebne za taljenje 100% kristalnog polimera (toplina fuzije,  $\Delta H_m^{100}$ ). Kako bi se dobio stupanj kristalnosti uzoraka korištena je jednadžba:

$$X = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{m100}} * 100\% \quad (1)$$

gdje  $\Delta H_m$  predstavlja entalpiju taljenja (Jg<sup>-1</sup>),  $\Delta H_{cc}$  predstavlja entalpiju hladne kristalizacije (Jg<sup>-1</sup>), a  $\Delta H_m^{100}$  predstavlja entalpiju taljenja za 100 % kristaličan PP (207 Jg<sup>-1</sup>) [52].



### 3.3.2. Induktivno spregnuta plazma s masenom spektrometrijom

Za određivanje cjelokupnog kvalitativnog i kvantitativnog sastava odnosno maksimalne koncentracije odabranih metala u uzorcima proveden je postupak raščinjavanja PP A uzorka. Na temelju maksimalnih koncentracija, određena je potrebna početna količina recikliranog polimera za eksperimente ispitivanja migracije metala ICP-MS tehnikom. Čvrsti uzorak PP A žaren je u keramičkom lončiću u mufolnoj peći pri 550 °C u vremenu od 3 h. Žarni ostatak suspendiran je u 100 mL ultračiste vode i 1 mL HNO<sub>3</sub> (65 v/v%). Suspenzija je potom filtrirana kroz PTFE filter (0,45 μm, Macherey Nagel) prikazan na Slici 20 i analizirana tehnikom ICP-MS.



*Slika 20.* Filter PTFE.

Za određivanje koncentracije metala raščinjenog uzorka PP A i uzoraka (PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K) nakon postupka ispitivanja migracija metala korištena je tehnika induktivno spregnuta plazma s masenim spektrometrom (ICP-MS), Agilent, 7900. Induktivno spregnuta plazma koristi se kao ionizacijski izvor, a detekcija prisutnih metala u uzorku određuje se masenim spektrometrom. Nakon ispitivanja migracije vodeni uzorci unose se u raspršivač gdje nastaje aerosol koji ulazi u plazmu, otopljeni uzorci pretvaraju u paru i razlažu na atome (disocijacijom i atomizacijom). Atomi metala iz uzorka analita gotovo u potpunosti su atomizirani i potom se identificiraju kao metalni ioni na masenom spektrometru masa. Ioni su razdvojeni i identificirani prema odnosu masa/naboj ( $m/z$ ), a koncentracija prisutnih metala u uzorku proporcionalna je broju iona [53]. Parametri rada instrumenta su: radiofrekvencijska snaga od 1550 W i rashladno sredstvo, pomoćni plin, raspršivač i kolizijski plin s brzinama protoka 14 L Ar min<sup>-1</sup>, 0,8 L Ar min<sup>-1</sup>, 1,05 L Ar min<sup>-1</sup> i 5 ml He min<sup>-1</sup>. Svi reagensi, HNO<sub>3</sub> i standardi koncentracije 1000 μg ml<sup>-1</sup> (Al, As, Ba, Ca, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, V, Zn) su od Trace Analysis Grade, Merck, Njemačka. Alikvot vodenih uzoraka bio je 20 ml, a mjerenja su provedena u triplikatu iz kojih je računata prosječna vrijednost.

## 3.4. Provedba eksperimentalnih postupaka

### 3.4.1. Priprema materijala za kontaminaciju

Prije provedbe procesa mehaničkog recikliranja i namjerne kontaminacije u ekstruderu definirati kontaminante. Jedan kontaminat je čista kemikalija željezovog (III) oksida (veličina čestica  $<50\text{nm}$ ), dok je drugi kontaminant ambalažni dvostruko-orijentirani PP kojega je potrebno usitniti. Da bi se dobila veličina čestica od 10 do 500  $\mu\text{m}$  ambalažnog dvostruko-orijentiranog PP potrebno je ambalažu isprati demineraliziranom vodom, posušiti na sobnoj temperaturi i izrezati. Takvi usitnjeni dijelovi prikazani su na Slici 21.



**Slika 21.** Usitnjeni ambalažni dvostruko-orijentirani PP.

#### *Mljevenje uzorka ambalažnog dvostruko-orijentiranog PP-a*

Pripremljeni uzorak potrebno je dodatno usitniti do željene veličine. Ciljana veličina čestica iznosi od 10 do 500  $\mu\text{m}$ . Kako bi se dobila frakcija, uzorak je stavljen u kuglični kriogeni mlin. Uređaj radi na principu smrzavanja uzorka u struji dušika gdje temperatura dostiže vrijednost temperature od  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , a zatim usitnjavanja pomoću metalne kuglice u spremniku.

Uvjeti provođenja mljevenja u kugličnom kriogenom mlinu prikazani su u Tablici 4:

**Tablica 4.** Uvjeti u kugličnom kriogenom mlinu

<b>BROJ CIKLUSA = 9</b>	<b>t / min</b>	<b>f / s<sup>-1</sup></b>
<i>Prethlađenje</i>	10	5
<i>Mehaničko lupkanje</i>	1	25
<i>Međuhlađenje</i>	1	5

#### *Izdvajanje frakcije*

Nakon što je uzorak dovoljno usitnjen potrebno je izdvojiti frakciju od 10 do 500  $\mu\text{m}$ . Uređaj pomoću kojega su izdvojene frakcije je mehaničko sito-tresilica. Vrijeme vibracije iznosi 5 minute, a frekvencija  $200\text{ s}^{-1}$ . Sito se sastoji od 6 različitih pojedinačnih sita koje imaju promjere očica sita od 500  $\mu\text{m}$  do 100  $\mu\text{m}$ .

### 3.4.2. Mehaničko recikliranje i namjerna kontaminacija u ekstruderu

Mehaničko recikliranje ili materijalna uporaba polimera predstavlja toplinsku preradu materijala, taljenje i ekstruziju korištenih polimera u svrhu dobivanja drugih proizvoda. PP je zbog svojih svojstava pogodan za ovu vrstu recikliranja. Mješavina polimera i aditiva dovodi se preko lijevka za doziranje materijala (hranilica) u cilindar obložen grijaćim elementima, gdje se pomoću puža miješa i homogenizira te zagrijavanjem pretvara u talinu. Pužni vijak rotira, u slučaju dva pužna vijka rotacija se odvija najčešće u suprotnom smjeru jednog od drugog vijka. Promjer pužnog vijka nije isti po cijeloj cijevi, već raste prema izlazu. Visina navoja je najveća tamo gdje je promjer najmanji, odnosno na početku cijevi. Dobivena talina se uz odgovarajući tlak rotacijom pužnog vijka usmjeruje kroz sito prema dizi i istiskuje iz dize. Istisnuti polimer očvršćuje se hlađenjem vodom u ekstrudat, potom se suši i reže te se može dalje prerađivati.

Kratice naziva uzoraka navedene su u Tablici 5:

**Tablica 5.** Opis kratica naziva uzorka PP u procesu prije i nakon recikliranja i kontaminacije.

Kratice	Vrsta polipropilena	Kontaminacija	Broj ciklusa reciklaže
PP 0	Čisti	-	-
PP A	Reciklirani	-	-
PP 0-R1-K	Čisti	Al, Fe	1
PP A-R2-K	Reciklirani	Al, Fe	2
PP A-R5-K	Reciklirani	Al, Fe	5

U Tablici 5 PP 0 označava čisti polipropilen, a kratica PP A označava uzorak PP koji je reciklirani materijal i kao takav kupljen. Uzorci PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K označavaju uzorke koji su dobiveni nakon provedenog procesa recikliranja u ekstruderu s dodatnom kontaminacijom tijekom procesa. PP 0-R-K označava uzorak PP 0 koji je recikliran u ekstruderu u 1 ciklusu i u tom istom ciklusu kontaminiran. PP A-R2-K označava uzorak recikliranog PP koji je dodatno recikliran pomoću ekstrudera kroz 2 ciklusa i dodatno kontaminiran u drugom ciklusu recikliranja od ukupno 2 ciklusa. Za uzorak, PP A-R5-K također isto kao i za PP A-R2-K osim što je u ovom slučaju recikliranje provedeno u 5 ciklusa, a kontaminacija se odvija u posljednjem ciklusu recikliranja.

Mehaničko recikliranje granula PP 0 i PP A provedeno je na laboratorijskom ekstruderu uz namjerno kontaminiranje ranije pripremljenim, usitnjenim dvostruko-orijentiranim PP-om

(udio Al u uzorku dvostruko – orijentiranog PP-a iznosi 20 – 30 %) i željezovim (III) oksidom. Masa svakog uzorka za ekstrudiranje iznosi 200 g. Željeni udio željeza u kontaminiranom uzorku treba biti 1% (simulacija stvarne korozije), dok udio aluminija cca 0,2 – 0,3% (dodavanje realnog otpadnog materijala koji sadrži željeni udio Al). Masa kontaminanata na 200 g uzorka plastike (čistih granula PP i recikliranog PP A) iznosi 2 g. Na kraju eksperimenta recikliranja, dobivena su 3 različita reciklirana i kontaminirana uzorka PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K.

Značenje oznaka i radne temperature te ostale karakteristike za pojedini materijal (uzorak) prilikom ekstrudiranja dane su u Tablici 6.

**Tablica 6.** Parametri ekstrudiranja različitih uzoraka

	<b>PP 0</b>	<b>PP 0-R1-K</b>	<b>PP A</b>	<b>PP A-R2-K</b>	<b>PP A-R5-K</b>
<b>T1 / °C</b>	170	170	160	160	160
<b>T2 / °C</b>	190	190	180	180	180
<b>T3 / °C</b>	190	190	180	180	180
<b>T4 / °C</b>	195	195	185	185	185
<b>T5 / °C</b>	200	200	190	190	190
<b>DIE temperature / °C</b>	200	200	190	190	190
<b>MSE</b>	40 – 50 %	40 – 50 %	40 – 50 %	40 – 50 %	40 – 50 %
<b>RPM</b>	1 -2	15 – 20	22 – 25	15	15
<b>p<sub>radni</sub> / bar</b>	30	10	15	23	23

Temperature od T1 do T5 u Tablici 6 označavaju temperaturu postignutu u ekstruderu na 5 različitih mjesta (zona). DIE označava temperaturu kalupa odnosno područja prije nego rastaljeni materijal krene izlaziti u kupelj s vodom gdje dolazi do hlađenja materijala. MSE predstavlja moment sile ekstrudera. To je količina sile koja je potrebna za pomicanje vijaka, iskazana u postotku. Dosegne li moment sile ekstrudera vrijednost veću od 90 %, pali se alarmni sustav i prestaje rad ekstrudera. RPM označava broj okretaja vijaka u minuti (dvopužni, 2 vijka). Oznaka p<sub>radni</sub> je radni tlak u ekstruderu.

### 3.4.3. Karakterizacija materijala

#### *Raspodjela veličine čestica*

Kako bi se odredila raspodjela veličine čestica, uzorci PP 0-R1-K, PP A-R2-K, PP A-R5-K su nakon recikliranja i kontaminacije usitnjeni u kugličnom kriogenom mlinu (Tablica 6). Nakon mljevenja u mlinu, uzorci su stavljeni na mehaničko sito-tresilicu na vibraciju frekvencije od  $200 \text{ s}^{-1}$ , u vremenu od 5 min. Sito-tresilica se sastoji od 6 različitih sita, a svako sito se razlikuje po veličini očice sita ( $<100$ ,  $200$ ,  $300$ ,  $400$ ,  $500$  i  $>500 \mu\text{m}$ ). Nakon vibracije, svaka frakcija je vagana i tako je određen udio pojedine frakcije u ukupnoj masi uzorka.

**Tablica 7.** Uvjeti u mlinu za usitnjavanje uzoraka PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K.

BROJ CIKLUSA = 2	t / min	f / s <sup>-1</sup>
<i>Prethlađenje</i>	1	5
<i>Mehaničko lupkanje</i>	1	25
<i>Međuhlađenje</i>	0,5	5

#### *Određivanje stupnja kristalnosti materijala*

U svrhu određivanja stupnja kristalnosti kao jednog od pokazatelja mehaničkih svojstava materijala recikliranih uzoraka (PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP-A-R5-K) korištena je diferencijalna pretražna kalorimetrija iz čijih rezultata analize možemo odrediti stupanj kristalnosti. Detaljan opis provođenja analize nalazi se u poglavlju 3.3 Analitičkih metoda, 3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.

### 3.4.4. Ispitivanje migracija metala

Uzorci reciklirane plastike (PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K) i uzorak PP A pripremljeni su za eksperiment ispitivanja migracije metala. Uzorci su prethodno izrezani na manje dimenzije i odvagani na analitičkoj vagi (2g u 10 mL). Medij za postupak ispitivanja migracije metala je ultračista voda, a pH je podešen na vrijednost 6 dodatkom HNO<sub>3</sub> ICP-MS čistoće. Suspenzija u bočicama ostavljena je na termostatiranoj vodenoj kupelji s tresilicom (RPM = 160), u vremenu od 10 dana i pri temperaturi od 40 °C.

Nakon 10 dana, suspenzija je filtrirana PTFE filterom kako bi se odvojile čestice uzorka plastike i vode. Provedena je ICP-MS analiza takvih uzoraka u svrhu određivanja sastava metala u uzorku. Isti uzorci korišteni su u svrhu ispitivanja ekotoksičnosti i biorazgradivosti.

### 3.4.5. Ispitivanje ekotoksičnosti vodenih uzoraka

Za ispitivanje toksičnosti uzoraka recikliranog i kontaminiranog materijala, nakon ispitivanja migracije metala, provode se dva testa ekotoksičnosti: na slatkovodnoj vodenbuhi *Daphnia magna* i morskoj bakteriji *Vibrio fischeri*.

#### Test na *Vibrio fischeri*

Ekotoksičnost vodenih uzoraka nakon ispitivanja migracija metala uzoraka PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K, PP A-R5-K testirana je na morskim bioluminiscentnim bakterijama *Vibrio fischeri* prema normi HR EN ISO 11348-3. Korištene su liofilizirane bakterije komercijalno dostupne kao BioFix Lumi kit (Macherey Nagel, Njemačka). EC50 vrijednost ispitane su pripremom geometrijskih razrijeđenja otopina. Inhibicija bioluminscencije kvantificirana je luminometrom BioFix Lumi 10. Radna otopina 2% NaCl pripremljena je za izradu niza razrijeđenja dodavanjem 20 g NaCl u 1000 mL deionizirane vode. Potrebno je namjestiti pH u rasponu od 6-8 (optimalno 6,8 – 7,2).

Bakterije se čuvaju zamrznute i moraju se aktivirati prije upotrebe. Priprema bakterije sastoji se od dodavanja 1 ml BioFix Lumi Reconstruction soli (Machery-Nagel) tzv. medija za rekonstrukciju u 50 ml suspenzije bakterija *Vibrio fischeri*. Takva suspenzija osigurava utjecaj inhibicije samo tvari koja je ispitana. Pripremljena suspenzija se prebaci u čašu od 100 mL i ostavi na sobnoj temperaturi 15 minuta. Po 500 µL takve suspenzije korišteno je za izradu seta razrijeđenja. Konačan set ima 6 različitih razrijeđenja, jedan izvorni uzorak i referentni uzorak koji sadrži samo vodu i bakterijsku suspenziju (Tablica 8).

**Tablica 8.** Razrjeđenja vodenih uzorka za provedbu ispitivanja ekotoksičnosti na testnom organizmu *Vibrio fischeri* (PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K) nakon postupka ispitivanja migracija metala ukupnog volumena 1 mL.

Broj	Volumen uzorka, $\mu\text{L}$	Bakterijska suspenzija, $\mu\text{L}$
1	500	500
2	400	500
3	300	500
4	200	500
5	100	500
6	50	500
7	25	500
8	0	500

Kivete s razrjeđenjima inkubirane su na temperaturi od 15 °C u vremenu od 15 min. Važno je mjeriti vrijeme inkubacije krenuvši od prve kivete kako bi svaka kiveta bila inkubirana točno 15 minuta. Za svaku kivetu mjeri se bioluminiscencija na luminometru BioFix Lumi-10. Određivan je inhibicijski efekt vodenih uzoraka na emisiju svjetla bakterija *Vibrio fischeri*. Inhibicijski efekt uzoraka određen je kao EC50 vrijednost pomoću serije razrjeđenja i prikazan je grafički.

### Test na *Daphnia magna*

Vodene uzorke nakon ispitivanja migracija metala (PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K) proveden je akutni test toksičnosti prema standardiziranoj metodi HRN EN ISO 6341:2013 („Određivanje inhibicije pokretljivosti *Daphnia magna* - test akutne toksičnosti“). Vodenbuhe su uzgojene u standardnom mediju (slatka voda) za kulture koji je sadržavao 294  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , 123,25  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , 64,75  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{NaHCO}_3$  i 5,75  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{KCl}$ . Ukupan volumen pripremljene slatke vode iznosi 2 L.

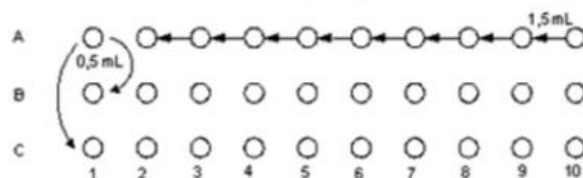
Epifije *Daphnia magne* čuvaju se u hladnjaku na temperaturi od 5°C (+/- 2°C). Prije početka provođenja testa ekotoksičnosti, epifije je potrebno inkubirati 72 h u plastičnim petrijevim zdjelicama koje su osvijetljene pri temperaturi od 20 °C (Slika 22).



**Slika 22.** Epifije *Daphnia magna* (lijevo), izlegnute jedinke *Daphnia magna* (desno).

Nakon što se izlegu, a prije početka eksperimenta (1-2 sata) dodaje im se spirulina prah kako bi se dodatno nahranili.

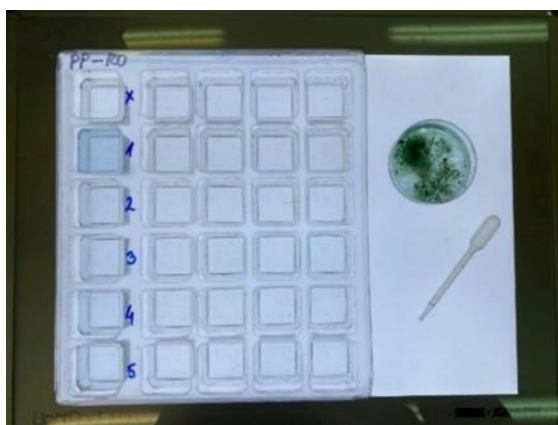
Za provedbu eksperimenta potrebno je pripremiti geometrijski niz razrjeđenja (Slika 23) vodenih uzoraka. Priprema se geometrijski niza razrjeđenja u volumetrijskim tikvicama koje su označene od 0 do 5. Oznaka 0 predstavlja referentni uzorak, 1 nerazrijeđeni uzorak u koji se dodaje slatka voda (50 ml uzorka + 50 ml slatke vode), a 5 najveće razrjeđenje. Kako bi se napravilo prvo razrjeđenje pola sadržaja iz volumetrijske tikvice 1 doda se u volumetrijsku tikvicu 2 (1:1) u koju je prethodno dodano 50 mL slatke vode. Isto se ponavlja za sve ostale volumetrijske tikvice od 3 do 5.



**Slika 23.** Shema geometrijskog niza.

Dobivene otopine prenose se na pladnjeve koji se nalaze na svjetlećoj podlozi, LightPad 930, Art O Graph (Slika 24). Pladnjevi imaju više (30) kućica, a svaki red (1 -5) predstavlja različito razrjeđenje uzorka, dok x red predstavlja kontrolu. Prvi stupac kućica predviđen je za lakše prenošenje vodenbuha u ostale kućice i sadrži slatku vodu. U svakoj kućici poželjno je da se prenese pomoću pasterove pipete po 5 (+/-2) izleglih, pokretljivih *Daphnia magni*.





**Slika 24.** Svjetleća podloga (LightPad 930, Art O Graph) s pladanjem s uzorcima.

Sljedećih 48 sati (nakon 24h i nakon 48h) prati se pokretljivost jedinki u svakoj pojedinoj kućici te se broje uginule i žive, pokretljive jedinke. Važno je naglasiti da u vremenu od 48 sati pladnjevi stoje osvijetljeni u inkubatoru pri temperaturi od 20 °C. Jedino se prilikom brojanja jedinki pladnjevi vade izvan inkubatora i stavljaju na svjetleću podlogu zbog lakšeg brojanja.

### 3.4.6. Ispitivanje biorazgradivosti vodenih uzoraka

Fizikalno kemijski pokazatelji biorazgradivosti određeni u ovom radu su kemijska potrošnja kisika (KPK) i biokemijska potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>), odnosno njihov omjer. Određuju se spektrofotometrijski mjerenjem apsorbancije pomoću spektrofotometra marke DR 2800 Hach i setova već gotovih reagensa:

- KPK test LCK1414, Hach, 5-60  $\mu\text{gL}^{-1}$  O<sub>2</sub>
- BPK<sub>5</sub> test, LCK554, Hach, 0,5-12  $\text{mgL}^{-1}$  O<sub>2</sub>

#### *Dodavanje glukoze*

Vodeni uzorci (PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K) nakon ispitivanja migracije metala ne sadrže biorazgradivu komponentu. Zbog toga se prije provođenja testova KPK i BPK<sub>5</sub> u uzorke dodaje glukoza (organski materijal) čija je biorazgradivost u vodenim uzorcima poznata. Konačna koncentracija glukoze u uzorku iznosi 10  $\text{mgL}^{-1}$ , a početna koncentracija otopine glukoze iznosi 2  $\text{gL}^{-1}$ . Za ispitivanje KPK i BPK<sub>5</sub> potreban volumen svakog uzorka iznosi 20 ml. Stoga se za postizanje željene koncentracije glukoze, dodaje po 100  $\mu\text{L}$  početne koncentracije glukoze. Prije provođenja testova određena je vrijednost BPK<sub>5</sub> i KPK za uzorak čiste glukoze. Obzirom da imamo referentnu vrijednost biorazgradivosti glukoze u vodi, može se usporediti smanjenje biorazgradivosti glukoze u vodenim uzorcima uz prisutnost metala.

#### **Kemijska potrošnja kisika**

Kemijska potrošnja kisika određena je pomoću kompleta LCK1414 (Slika 25). Ovaj set reagensa koristi se za uzorke s masenom koncentracijom otopljenog kisika između 5 i 60  $\mu\text{gL}^{-1}$  O<sub>2</sub>. Dodaje se 2,0 mL uzorka s glukozom u kivetu iz seta pomoću pipete, dobro protrese i stavi u termostat (DRB 200, Hach) na temperaturu od 150 °C u vremenu od 2 sata. Nakon vađenja iz inkubatora, kivetu treba ostaviti na sobnoj temperaturi dok se ne ohladi i potom provesti spektrofotometrijsko određivanje KPK na način da se u spektrofotometar stave kivete i očita rezultat (pomoću barkoda).



*Slika 25.* Kivete KPK test LCK1414, Hach.

### **Biokemijska potrošnja kisika**

Biokemijska potrošnja kisika određena je korištenjem kompleta LCK554, Hach za 0 i 5 dana (  $BPK_0$  i  $BPK_5$  ) (Slika 26). Ovaj set reagensa koristi se za uzorke s masenom koncentracijom otopljenog kisika u rasponu od  $0,5$  do  $12,0 \text{ mgL}^{-1} \text{ O}_2$ . Za određivanje  $BPK_0$ , kivete je potrebno do vrha (meniskus mora biti vani) napuniti uzorkom u koji je dodana glukoza, dodati reagens priložene u čepu pakiranja te zatim sve dobro promućkati. Pričekati da se reagensi otope. Spektrofotometrijski odrediti  $BPK_0$ . Postupak za određivanje  $BPK_5$  nešto je drugačiji. Osim reagensa iz čepa, sve se stavlja u kivetu kao kod  $BPK_0$ . Kivete se stave u inkubator na 5 dana inkubacije pri temperaturi od  $20^\circ\text{C}$ . Nakon 5 dana dodaju se reagens iz čepa i dobro se protrese. Pričeka se da se reagensi otope i odredi se  $BPK_5$  spektrofotometrijski na način da se u spektrofotometar stave kivete i očita rezultat (pomoću barkoda).

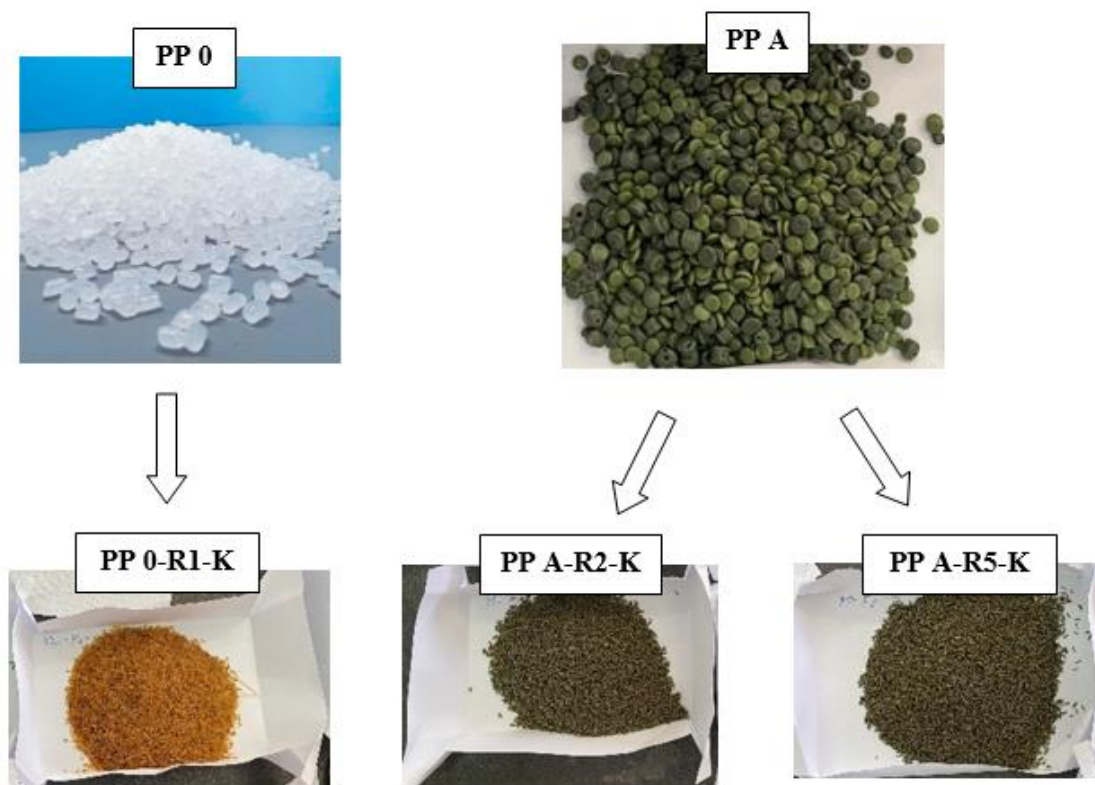


*Slika 26.* Kivete  $BPK_5$  test, LCK554, Hach.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati mehaničkog recikliranja i namjerne kontaminacije u ekstruderu

Nakon provedenog mehaničkog recikliranja uzoraka PP 0 i PP A i namjerne kontaminacije tijekom procesa dobiveni su uzorci PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K. Na Slici 27 vidljiva je promjena boje reciklirane plastike. Uzorak PP 0-R1-K iz bijele boje nakon 1 ciklusa recikliranja i kontaminacije promijenio je boju u narančastu. Uzorak PP A nakon 2 (PP A-R2-K) i 5 (PP A-R5-K) ciklusa recikliranja mijenja boju iz zelene u zeleno-smeđe-crvenu. Rezultat promjene boje je kontaminacija željezovim (III) oksidom koji ima crveni pigment. Uz željezov (III) oksid, uzorci su kontaminirani i s usitnjenim ambalažnim dvostruko-orijentiranim PP-om koji nije utjecao na promjenu izgleda nakon recikliranja.



*Slika 27.* Uzorci PP-a prije (gore) i nakon recikliranja (dolje).

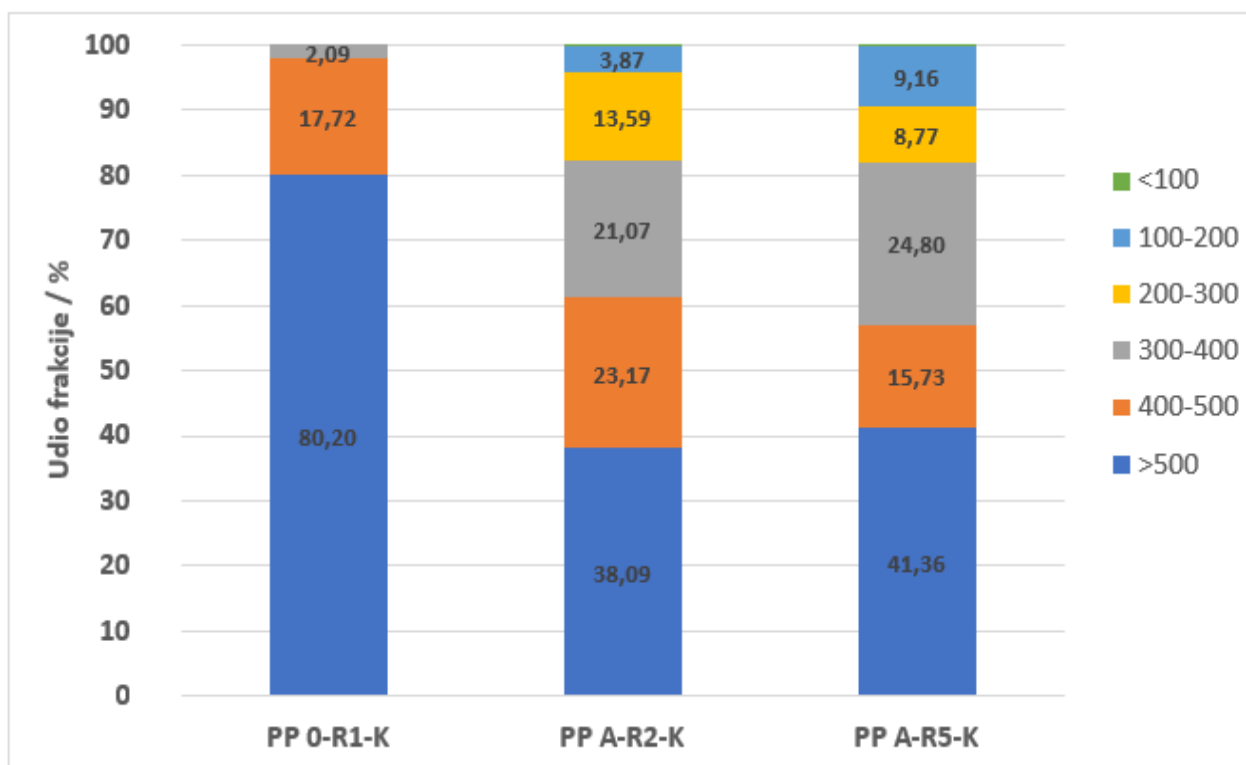
## 4.2. Rezultati karakterizacije materijala

### 4.2.1. Raspodjela veličine čestica

Nakon procesa recikliranja i kontaminacije provedenog u ekstruderu dobiveni uzorci (PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K) podvrgnuti su procesu usitnjavanja u kugličnom kriogenom mlinu. Raspodjela veličina čestica provedena je u svrhu određivanja razlike mehaničkih svojstava (krtosti) recikliranih uzoraka. Nakon usitnjavanja, raspodjela veličine pojedine frakcije dobivena je prosijavanjem kroz mehanička sita veličine očica sita od 100  $\mu\text{m}$  do 500  $\mu\text{m}$ . Raspodjela veličina čestica prikazana je na Slici 28, kao maseni udio (mas.%) čestica po frakciji veličine čestica. Na osi x nalazi se naziv uzorka, dok je na osi y udio pojedine frakcije u uzorku. Vidljivo je kako se raspodjela veličina čestica razlikuje obzirom na broj ciklusa recikliranja, što ukazuje na promjene u strukturi polimera.

Raspodjela čestica kod uzorka PP 0-R1-K (recikliran i kontaminiran u 1. ciklusu) daje za rezultat da je svega 2,09% čestica u ukupnom uzorku manje je od 400  $\mu\text{m}$ , dok najveći udio imaju čestice veće od 500  $\mu\text{m}$ , 80,20%. Uzorci nakon recikliranja PP A-R2-K i PP A-R5-K pokazuju znatno veći udio sitnijih čestica. Kod uzorka PP A-R2-K udio čestica od 100  $\mu\text{m}$  do 200  $\mu\text{m}$  iznosi 3,87%, dok je kod uzorka PP A-R5-K taj udio očekivano veći i iznosi 9,16%.

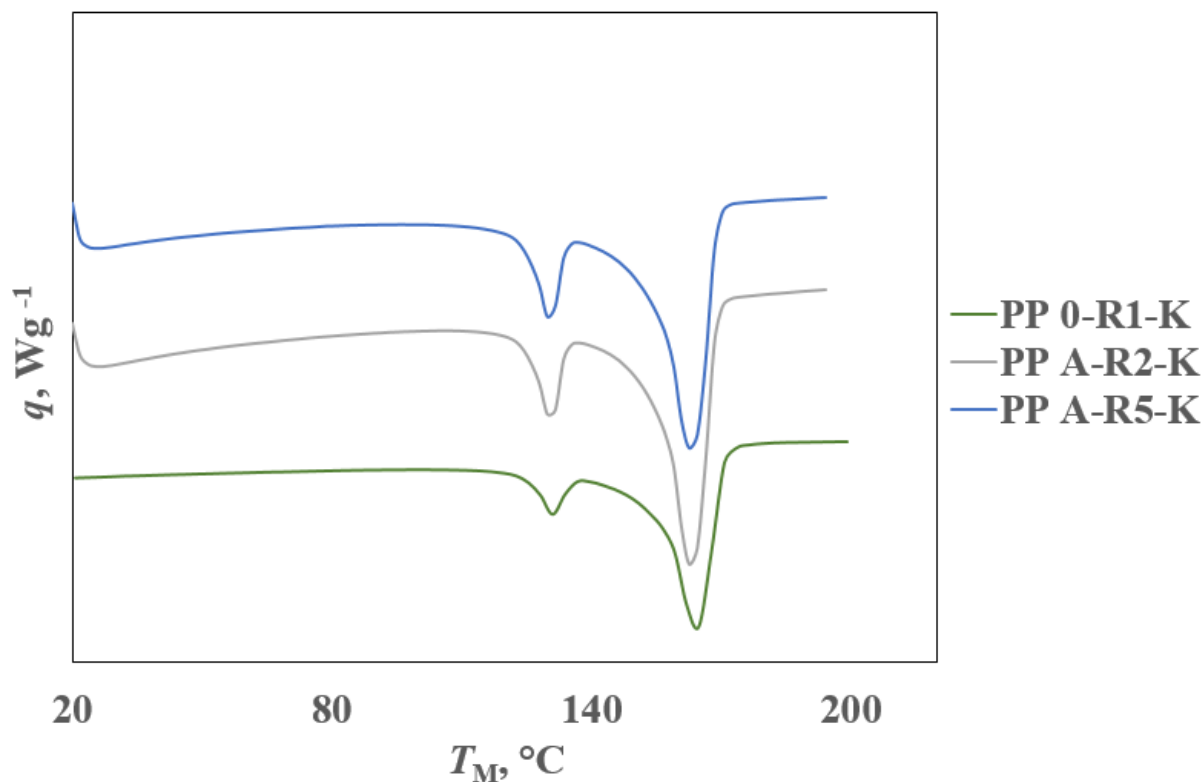
Ovako značajna promjena u raspodjeli veličina čestica recikliranih uzoraka nakon usitnjavanja pri istim uvjetima ukazuje na promjene u strukturi molekula polimera PP 0 i PP A. Promjena mehaničkih svojstava poput krtosti i lomljivosti PP uočava se povećanjem broja ciklusa recikliranja. Uzorci PP A-R2-K i PP A-R5-K podvrgnuti su većem broju ciklusa recikliranja (2 i 5). To rezultira povećanjem krtost i lomljivost polimernih materijala što se uočava na Slici 28 iz većeg udjela sitnijih čestica kod ta dva uzorka [54].



**Slika 28.** Raspodjela veličina čestica uzoraka recikliranog i kontaminiranog polipropilena nakon usitnjavanja i razdvajanja na frakcije.

#### 4.2.2. Diferencijalne pretražna kalorimetrija

Toplinska svojstva recikliranih i kontaminiranih uzoraka PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K određena su primjenom DSC-a. Diferencijalna pretražna kalorimetrija je metoda koja se najčešće upotrebljava za određivanje udjela kristalne faze polimernih sustava. Ispitivanja na DSC-u provedena su u dva ciklusa zagrijavanja i jednom ciklusu hlađenja. Prvi ciklus zagrijavanja proveden je kako bi se poništila toplinska povijest uzorka i uklonila potencijalno prisutna voda. Također, pomoću ove tehnike dobiveni su određeni fazni prijelazi na osnovi kojih je određeno talište,  $T_m$ , kristalište  $T_c$  i entalpije taljenja,  $\Delta H_m$  i hlađenja  $\Delta H_c$ . Na Slici 29 prikazani su endotermni prijelazi vezani za taljenje kristalne faze dobivene pri brzini zagrijavanja od  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , a vrijednosti dobivene iz krivulja očitane su pomoću programa na uređaju i unesene u Tablicu 9.



**Slika 29.** DSC krivulje uzoraka PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K koja prikazuju endotermni prijelaz vezan uz taljenje kristalne faze.

Os y na Slici 29 prikazuje toplinski tok, dok je na osi x talište. Zbog bolje preglednosti, krivulje pojedinog uzorka pomaknute su duž y osi. PP je semikristalni polimer, sadrži i kristalnu i amorfnu fazu, a budući da je pravilne izotaktične strukture, kristalnost mu može dostići i do 70% te je amorfnu fazu teže detektirati. Prijelaz polimera iz krutog stanja u talinu podrazumijeva fazni prijelaz materijala u kojem se molekule polimera kreću nasumično i slobodno, vrlo su pokretne, a minimum krivulje označava temperaturu taljenja ( $T_m$ ). Također, na grafu se može uočiti pojava dvaju pikova. Kod svih uzoraka minimum endotermnog manjeg pika pojavljuje se u rasponu temperatura od 130 °C do 132 °C. Minimum endotermnog većeg pika na grafovima karakterističan je za PP i prisutan je u rasponu temperatura od 163 °C do 167 °C. Upravo pojava dvaju pikova zanimljiva je za razmatranje, a moguć odgovor leži u činjenici da se u uzorcima nalaze dvije kristalične strukture. Te kristalične strukture nazivamo  $\alpha$  i  $\beta$  faza izotaktične strukture PP. Jedna kristalna struktura ima nižu temperaturu taljenja dok je druga kristalna struktura prisutna u većem omjeru (zbog površine ispod krivulje) i ima višu temperaturu taljenja [52] [55] [56] [57].

**Tablica 9.** Značajke DSC krivulja zagrijavanja za uzorke PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K.

	PP 0-R1-K	PP A-R2-K	PP A-R5-K
$T_{m1}$ [°C]	164,4	166,7	163,1
$T_{m2}$ [°C]	131,6	130,8	130,5
$T_c$ [°C]	113,9	114,9	115,1
$\Delta H_m$ [J g <sup>-1</sup> ]	31,6	49,4	49,5
$\Delta H_m$ [J g <sup>-1</sup> ]	3,9	6,9	8,9
$\Delta H_c$ [J g <sup>-1</sup> ]	52,1	77,5	77,6
$X$ [%]	17,2	27,2	28,2

U tablici 8 dane su značajke DSC krivulje zagrijavanja. Kako je već navedeno,  $X(\%)$  predstavlja stupanj kristalnosti i vidljivo je da se povećanjem broja ciklusa recikliranja, povećava i stupanj kristalnosti što u potpunosti odgovara i pretpostavkama iz literature. Stupanj kristalnosti se povećao obzirom na broj ciklusa recikliranja. Povećanjem stupnja kristalnosti dolazi do narušavanja strukture materijala te do promjene u čvrstoći materijala, odnosno materijal postaje krt i lomljiv zbog čega je kod raspodjele veličina čestica došlo do stvaranja više manjih čestica (100  $\mu\text{m}$  – 200  $\mu\text{m}$ ) [52] [55].

### 4.3. Rezultati ispitivanja migracija metala

Analizirane su dvije vrste uzorka, čvrsti nakon raščlanjivanja (PP A) i vodeni uzorci (PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K, PP A-R5-K). Nakon provedbe procesa ispitivanja migracija metala u trajanju od 10 dana na temperaturi od 40 °C, uzorci su profiltrirani su kroz filter PTFE i analizirani pomoću ICP-MS tehnike (induktivno spregnuta plazma s masenom spektrometrijom), a rezultati su prikazani u Tablici 10. Kako bi se utvrdilo koje su maksimalne koncentracije metala u čvrstom uzorku, provedena je ICP-MS analiza za raščinjen PP A uzorak u HNO<sub>3</sub>. Obzirom da se PP proizvodi koordinacijskom polimerizacijom primjenom Ziegler-Natta katalizatora (TiCl<sub>3</sub>-Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, VCl<sub>4</sub>-Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>-Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, VOCl<sub>3</sub>-Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), a on se sastoji od metala kao što su Al, V, Cr, za očekivati je da će se u analiziranom uzorku naći određena koncentracija tih metala. Važno je znati koji su metali već prisutni u plastici kako bi se moglo usporediti dolazi li do dodatnog izlaženja zbog povećanja broja ciklusa recikliranja, odnosno narušavanja strukture materijala. Uzorci su dodatno kontaminirani i reciklirani, a analiza je provedena za ukupno 24 metala (Tablica 10), dok neki od njih spadaju i u kategoriju teških metala.



**Tablica 10.** Koncentracija teških metala u vodenim uzorcima nakon provedbe procesa ispitivanja migracije za uzorke PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K i raščinjenog čvrstog uzorka PP A.

	Koncentracija metala (čvrsti uzorak), mg kg <sup>-1</sup>	Koncentracija metala (vodeni uzorak), µg L <sup>-1</sup>				Gornja granica µg L <sup>-1</sup> *
	PP A	PP A	PP 0-R1-K	PP A-R2-K	PP A-R5-K	
Antimon, Sb	-	1,25	1,20	1,02	0,96	-
Kalcij, Ca	1508,90	1491,70	1330,40	2316,90	2237,10	-
Magnezij, Mg	54,30	56,90	195,20	77,30	79,60	200,00
Natrij, Na	20,20	1309,10	1387,80	1223,50	1064,90	12,00
Kalij, K	10,60	522,40	764,90	262,90	319,00	5,00
Vanadij, V	0,14	0,03	0,09	0,05	0,14	-
Galij, Ga	0,06	0,08	0,09	0,09	0,08	-
Rubidij, Rb	0,02	0,24	0,42	0,28	0,25	-
Stroncij, Sr	6,17	4,49	2,85	7,29	7,19	10,00
Srebro, Ag	0,07	0,07	0,06	0,04	2,56	-
Kositar, Sn	0,24	0,71	0,69	0,55	0,68	10,00
Olovo, Pb	0,74	0,14	0,06	0,04	0,04	5,00
Kadmij, Cd	0,18	0,05	0,29	0,04	0,03	50,00
Krom, Cr	0,42	0,35	0,45	0,32	0,22	10,00
Arsen, As	0,04	0,06	0,06	0,04	0,03	20,00
Nikal, Ni	0,33	0,32	6,92	4,27	1,79	50,00
Mangan, Mn	0,89	1,08	3,60	1,70	1,13	3000,00
Cink, Zn	9,88	11,13	43,13	52,50	12,41	0,20
Aluminij, Al	945,90	1,39	3,10	1,58	1,11	700,00
Barij, Ba	29,31	79,21	6,26	151,72	134,26	-
Kobalt, Co	0,13	0,01	0,04	0,02	0,01	2000,00
Bakar, Cu	7,03	6,23	4,75	4,40	2,38	200,00
Željezo, Fe	18,77	0,71	5,67	2,00	0,48	-
Litij, Li	-	0,63	0,54	0,34	0,34	-

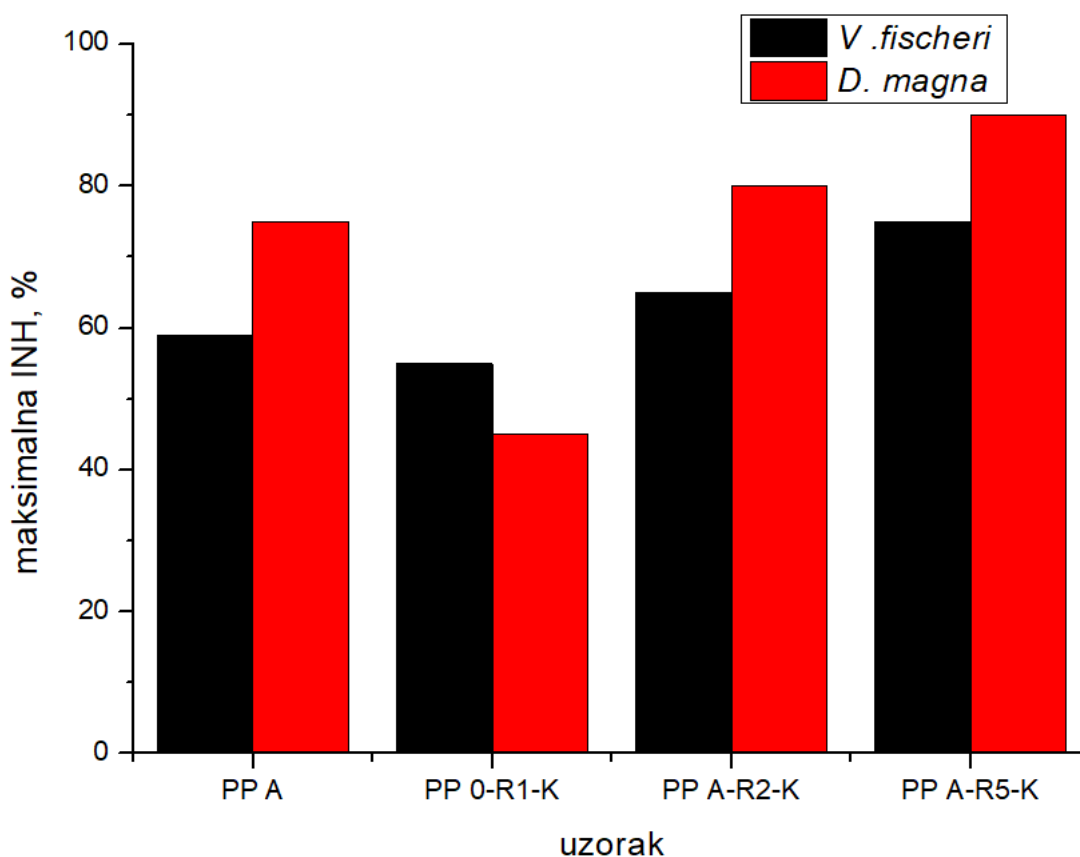
\*EU direktiva kvalitete vode za piće [58].

Iz dobivenih rezultata ICP-MS analize uočava se prisutnost različitih metala u uzorcima. Za vodene uzorke rasponi koncentracija pojedinačnih metala varirali su za gotovo pet redova veličine, od najniže granice detekcije od  $0,01 \mu\text{gL}^{-1}$  za Co, do najveće izmjerene koncentracija za Ca na  $2316,90 \mu\text{gL}^{-1}$  što znači da se različiti metali u plastici nalaze u različitim koncentracijama. Općenito, prisutnost Ca u velikoj koncentraciji je iz razloga što se upravo taj kemijski element dodaje u procesu proizvodnje PP radi neutralizacije katalizatora. Obzirom na EU regulative o prisutnosti pojedinih metala u vodi za piće, tri elementa premašuju dopuštene gornje granice, a to su Zn, K, Na. Navedeni metali nisu opasni za ljudsko zdravlje, ali nikako ne smiju biti u tako visokim koncentracijama te je potrebna dodatna obrada. Cu, Fe, Zn, Mn, Pb, Sn, Co esencijalni i neesencijalni su metali u ljudskom organizmu i u granicama su prihvatljivosti. Također, prisutnost izrazito opasnih metala za ljudski organizam poput Sb, Cr, Ni, Pb, Cd, As u zadovoljavajućim je granicama. Isto tako, metali poput Mg, Ga, Rb, Sr, Ag, Ba i Li su u manjim koncentracijama od graničnih za sve uzorke. Referirajući se na promatranu literaturu i usporedbu s ostalim istraživanjima, koncentracije svih metala su približno jednake i mogu se smatrati relevantnima. Zanimljiv je trend koji se uočava, a to je da prilikom povećanja broja ciklusa recikliranja dolazi do manjeg izlaženja metala odnosno metali migriraju u manjoj koncentraciji. Posljedica toga može biti narušavanje strukture PP i zbog toga ugrađivanje metala u samu strukturu (mogućnost nastanka novih skupina na koje se metali vežu) te smanjenje mogućnosti izlaženja iz strukture. Najviša koncentracija svih metala koji su migrirali uočava se kod PP 0-R1-K zbog toga što se u ovom slučaju radi o recikliranju čistog PP (PP 0) koji je podvrgnut jednom ciklusu recikliranja i kontaminacije i upravo se ti metali nisu vezali za strukturu već su izašli prilikom eksperimenta ispitivanja migracije [28] [58].

#### **4.4. Rezultati ekotoksičnosti vodenih uzoraka**

Na globalnoj razini, metali u okoliš dospijevaju na različite načine. Upravo zato je važan monitoring koji uključuje određivanje njihove ekotoksičnosti. U ovom radu je ispitivana ekotoksičnost uzoraka nakon procesa ispitivanja migracije metala iz vodenih uzoraka (PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K, PP A-R5-K). U radu je korištena metoda za određivanje akutne toksičnosti vodenih uzoraka pomoću testnih slatkovodnih vodenbuha *Daphnia magna* i morkih bakterija *Vibrio fischeri*. Na Slici 30 prikazana je maksimalna inhibicija bakterija *Vibrio fischeri* i vodenbuha *Daphnia magna*. Maksimalna inhibicija predstavlja inhibiciju koju

uzrokuje nerazrijeđeni uzorak, odnosno to je maksimalna moguća inhibicija za određeni uzorak. Na osi x nalazi se oznaka ispitivanog uzorka dok je osi y maksimalna inhibicija izražena u postotcima. Stupci crne boje predstavljaju postotak maksimalne inhibicije testnog organizma *Vibrio fischeri* dok stupci crvene boje predstavljaju postotak maksimalne inhibicije testnih organizama *Daphnia magna*.



**Slika 30.** Maksimalna inhibicija morskih bakterija *Vibrio fischeri* i slatkovodnih vodenbuha *Daphnia magna* određivana za vodene uzorke nakon ispitivanja migracije uzoraka PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K.

Stupci crvene boje (*Daphnia magna*) ukazuju da je maksimalna inhibicija od približno 90% za uzorak PP A-R5-K, dok je najmanji maksimum inhibicije kod uzorka PP 0-R1-K i iznosi približno 45%. Gledajući stupce crne boje (*Vibrio fischeri*) primjećuje se da je također najveći maksimum inhibicije kod uzorka PP A-R5-K s iznosom od 75%, dok je najmanji isto kod uzorka PP 0-R1-K te iznosi 55%. Rezultati na oba testna organizma definiraju trend toksičnosti za uzorke obzirom da najveći i najmanji maksimum inhibicije kod istih uzoraka.

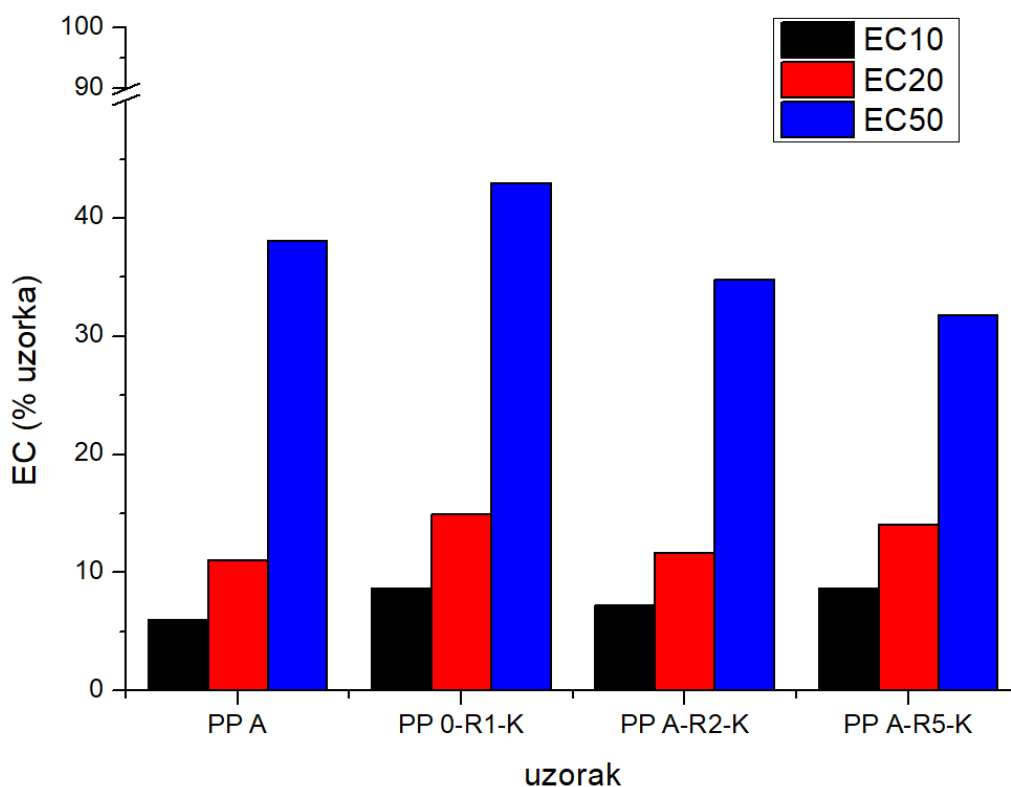
Općenito, moguće je govoriti o antagonističnom ili sinergističkom učinku na testne organizme zbog kombiniranog djelovanja smjesa metala. Antagonistički učinak je onaj kod

kojega se djelovanje jedne tvari smanjuje u prisutnosti druge tvari. Sinergistički učinak pak govori o pojačanom učinku jedne tvari u prisutnosti druge tvari. Mješavina različitih metala mogla bi izazvati metaboličke promjene u *Daphnia magni*, što je dovelo do smanjenja vjerojatnosti njegovog preživljavanja, što rezultira štetnim učinkom na rast i reprodukciju [59].

Obzirom na složenost analiziranih uzoraka, teško je doći do zaključka koji od metala ima najveći toksičan učinak. Iz literaturnih podataka, metali poput Sb, V, Ga, Rb, Sr, Ag, Sn, Pb, Cd, Cr, As, Ni, Mn, Zn, Al, Ba, Co, Cu, Fe i Li pojedinačno pokazuju toksičan učinak, ali također postoji i međusobna ovisnost ovih metala te mogu djelovati antagonistički ili sinergistički. Literatura navodi kako metali kao što su Na, Ca, Mg ne pokazuju značajan toksičan efekt na ispitivane organizme. Kako bi se utvrdila toksičnost pojedinih metala, potrebno je provesti testove ekotoksičnosti na svaki pojedini metal. Isto tako da bi se utvrdio antagonistički ili sinergistički učinak međusobnih kombinacija metala potrebno je provesti istraživanja koja uključuju sve međusobne kombinacije metala što bi iziskivalo puno resursa i rada na istraživanju. Svakako se ostavlja prostora za daljnje provođenje testova toksičnosti [59] [60] [61] [62] [63].

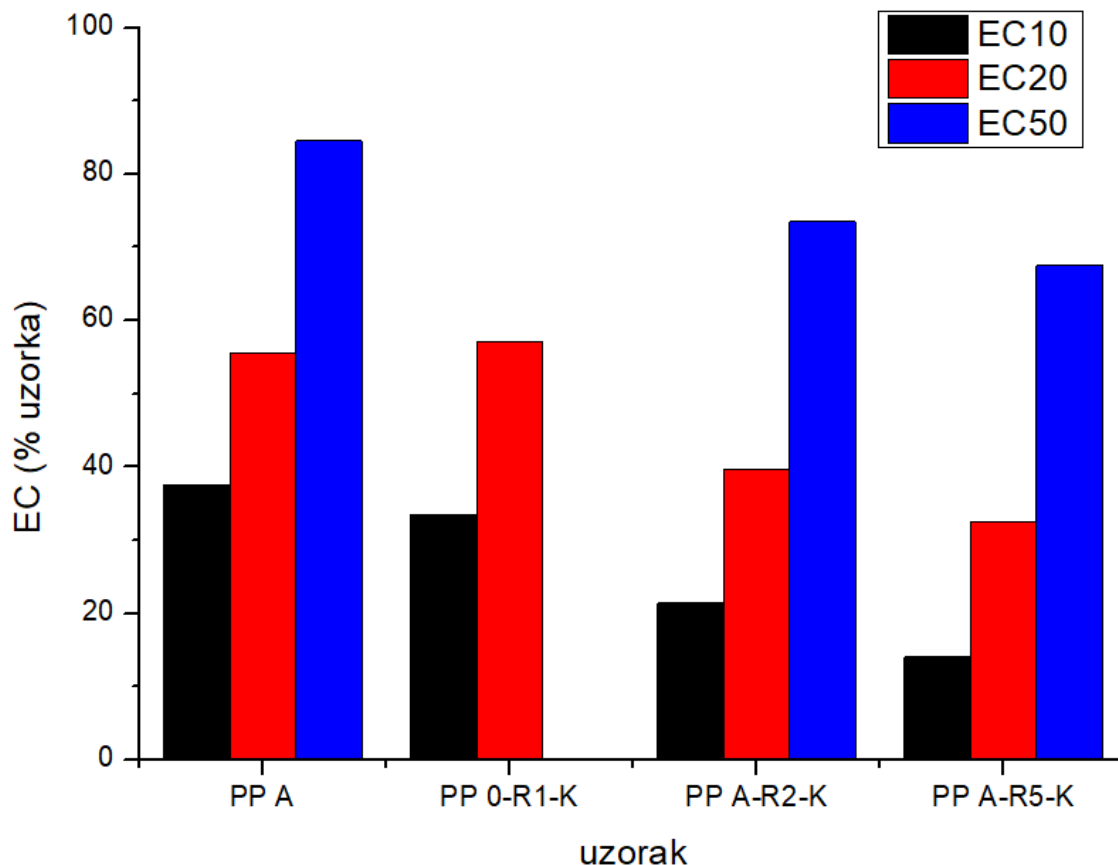
Kako bi se na još jedan način opisala toksičnost, na slikama 31 i 32 prikazane su efektivne koncentracije vodenih uzoraka nakon procesa migracije. Na osi x nalazi se oznaka uzorka dok je na osi y efektivna koncentracija. Plavi stupci predstavljaju EC50 (efektivna koncentracija koja izaziva inhibiciju kod 50% organizama), crveni stupci predstavljaju EC20 (efektivna koncentracija koja izaziva smrtnost/inhibiciju kod 20% organizama), dok crni stupci predstavljaju EC10 (efektivna koncentracija koja izaziva smrtnost/inhibiciju kod 10% organizama).

Na Slici 31 prikazana je efektivna koncentracija vodenih uzoraka nakon ispitivanja procesa migracije, nakon 15-minutnog izlaganja bakterijskoj kulturi *Vibrio fischeri*. Svaki analizirani uzorak pokazuje sva tri parametra EC50, EC20 i EC10. Koncentracija uzorka koja uzrokuje inhibiciju kod 50% organizama (EC50) za sve uzorke u rasponu je vrijednosti od 45% do 30%. Najveću inhibiciju pokazuje uzorak PP A-R5-K, što još jednom potvrđuje da je taj uzorak najtoksičniji jer dolazi do najveće migracije metala iz reciklirane plastike zbog velikog broja ciklusa reciklaže što uzrokuje narušavanje strukture PP-a. Najmanje toksičan ponovo je uzorak PP 0-R1-K [64].



**Slika 31.** Efektivne koncentracije vodenih uzoraka nakon procesa ispitivanja migracije metala iz uzoraka PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K, određene nakon 15-minutnog izlaganja bakterijskoj kulturi *Vibrio fischeri*.

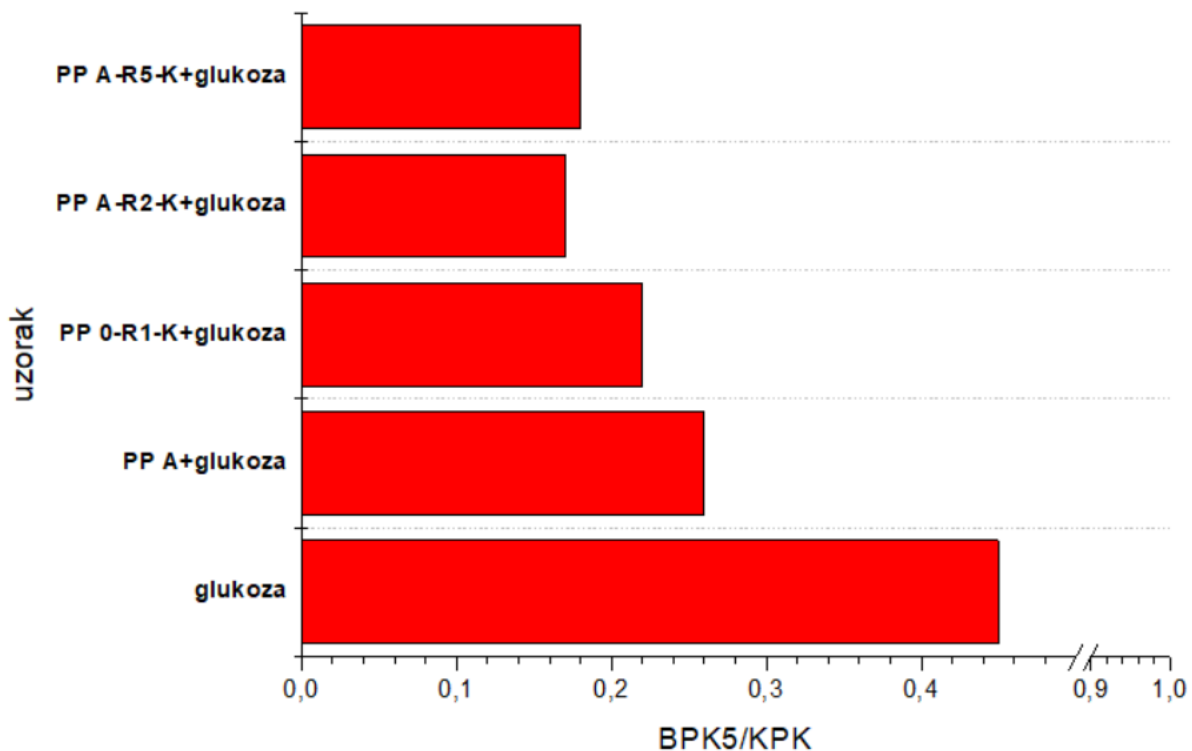
Na Slici 32 prikazana je efektivna koncentracija vodenih uzoraka nakon procesa ispitivanja migracije, nakon 48-satnog izlaganja slatkovodnim vodenbuhama *Daphnia magna*. Svaki analizirani vodeni uzorak (PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K, PP A-R5-K) pokazuje sva tri parametra EC50, EC20 i EC10, osim kod uzorka PP 0-R1-K koji ne pokazuje vrijednost EC50. U ovom slučaju uočava se drugačija situacija. Inhibicija kod 50% (EC50), 20% (EC20) i 10% (EC10) organizama odvija se pri višim koncentracijama uzorka nakon procesa ispitivanja migracije metala. Može se zaključiti kako su općenito vodenbuhe otpornije na negativan učinak metala. Bez obzira na to što je potrebna veća koncentracija kako bi došlo do negativnog efekta i dalje je najtoksičniji uzorak PP A-R5-K. To je vidljivo proučavajući samo jednu vrijednost poput EC50 kod koje se inhibicija od 50% organizama pokazala pri najnižim koncentracijama uzorka nakon migracije [65].



**Slika 32.** Efektivne koncentracije vodenih uzoraka nakon procesa ispitivanja migracije metala iz uzoraka PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K, određene nakon 48 satnog izlaganja vodenbuhamu *Daphnia magna*.

## 4.5. Rezultati biorazgradivosti vodenih uzoraka

Kako bi se utvrdila biorazgradivost ispitivanih uzoraka nakon procesa ispitivanja migracije metala iz uzoraka, u radu je analizirana kemijska potrošnja kisika KPK i biokemijska potrošnja kisika BPK<sub>5</sub>. BPK<sub>5</sub> je standardni test za određivanje količine kisika koju mikroorganizmi potroše tijekom oksidacije organske tvari u razdoblju od 5 dana, dok je KPK standardni test za određivanje potrošnje kisika uz pomoć jakog oksidacijskog sredstva tijekom oksidacijske razgradnje organske i anorganske materije. U uzorcima nije bilo organske tvari i stoga se dodaje glukoza određene koncentracije čija je oksidacija u vodenim uzorcima poznata. Prati se smanjenje oksidacije glukoze u uzorcima nakon procesa ispitivanja migracije gdje su potencijalno prisutni metali. Na grafu ispod prikazani su rezultati biorazgradivosti uzoraka nakon procesa ispitivanja migracije metala (Slika 33). Na osi x prikazan je omjer BPK<sub>5</sub>/KPK dok je na osi y prikazan naziv uzorka.



**Slika 33.** Biorazgradivost vodenih uzoraka nakon procesa ispitivanja migracija metala uzoraka PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K u koje je dodana glukoza.

Već prije spomenuta biorazgradivost izražava se kao omjer  $BPK_5$  i KPK. Kada je vrijednost omjera  $BPK_5/KPK \geq 0,5$  vodeni uzorak se smatra lako biorazgradivom. Kada je omjer u rasponu 0,4 - 0,5 vodeni uzorak se smatra prosječno biorazgradivom, dok se vodeni uzorak s omjerom  $BPK_5/KPK$  u rasponu od 0,2 do 0,4 smatra slabo biorazgradivim. Vodeni uzorci kojima je omjer  $BPK_5$  i KPK manji od 0,2 smatra se biološki nerazgradivim [66].

Prema dobivenim rezultatima, glukoza je lako biorazgradiva. Omjer  $BPK_5$  i KPK u uzorcima PP A+glukoza i PP 0-R1-K+glukoza vrijednosti je između 0,2 i 0,4 i stoga te uzorke smatramo slabo biorazgradivim. Omjer manji od 0,2 kakav imaju uzorci PP A-R2-K i PP A-R5-K ukazuje na biološki nerazgradive uzorke i potencijalno opasne za okoliš. Svi uzorci nakon migracije pokazuju znatno smanjenje biorazgradivosti glukoze što ukazuje na migraciju metala iz recikliranih i namjerno kontaminiranih uzoraka. Metali su uzrok smanjenju biorazgradivosti uzorka, odnosno smanjenju oksidacije i razgradnje glukoze. Osim njih, a što nije proučavano u ovom radu, može doći do migracije i drugih aditiva prisutnih u plastici. Upravo ovi rezultati pokazuju da se prilikom recikliranja narušava struktura plastike, a potencijalno štetne tvari lakše otpuštaju u okoliš i narušavaju stabilnost okoliša [67].

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata provedenih eksperimenata koji uključuju recikliranje plastike uz namjernu kontaminaciju u ekstruderu, karakterizacije recikliranih uzoraka, nakon toga testovi ispitivanja migracije metala iz uzorka dobivenih recikliranjem te na kraju određivanja ekotoksičnosti i biorazgradivosti vodenih uzoraka uz proučavanje dostupne literature dolazi se do sljedećih zaključaka:

1. Mehaničkim recikliranjem i namjernom kontaminacijom u laboratorijskom ekstruderu dolazi do promjene u obojenju produkta recikliranja zbog prisutnosti crvenog pigmenta u željezovom (III) oksidu koji se uz usitnjeni ambalažni dvostruko-orijentirani PP koristio za namjernu kontaminaciju uzorka.
2. Mehaničko recikliranje i namjerna kontaminacija rezultirala je narušavanjem strukture materijala što se očituje u promjeni raspodjele veličina čestica, odnosno povećanjem udjela manjih čestica (100 – 200  $\mu\text{m}$ ).
3. Mehaničko recikliranje utjecalo je na porast stupnja kristalnosti uzorka (17,2 – 28,2), što je potvrđeno DSC analizom, a što na kraju dovodi do povećanja lomljivosti (krтости) materijala.
4. Mehaničko recikliranje i namjerna kontaminacija rezultirala je smanjenim migracijama metala Sb, Na, K, Ag, Sn, Pb, Cd, Cr, As, Cu, Li, a povećanja migracije metala Ca, Mg, V, Ga, Rb, Sr, Ni, Mn, Zn, Al, Ba, Co, Fe u vodeni medij, što je potvrđeno korištenjem ICP-MS analize.
5. Mehaničko recikliranje i namjerna kontaminacija povećava ekotoksičnost vodenih uzoraka nakon ispitivanja migracije metala. Povećava se negativan efekt na ispitne organizme *Vibrio fischeri* i *Daphnia magna*. Pokazalo se da je na ovakve uzorke *Daphnia magna* osjetljivija, jer dolazi do većeg maksimuma inhibicije.
6. Mehaničko recikliranje i namjerna kontaminacija smanjuje biorazgradivost kod vodenih uzoraka (nakon ispitivanja migracija metala) u koje je dodana glukoza, odnosno dolazi do smanjenja biorazgradivosti organske komponente glukoze u prisutnosti migriranih metala iz reciklirane plastike.



## 6. LITERATURA

- [1] Plastic Europe - Enabeling a sustainable future. [Mrežno, pristupano: 22. Srpanja 2023.] <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>.
- [2] Kijo-Kleczkowska, A. i Gnatowski, A.. Recycling of Plastic Waste, with Particular Emphasis on Thermal Methods—Review. *Energies*. 2022.
- [3] Eriksen, M.K., i dr. Contamination in plastic recycling: Influence of metals on the quality of reprocessed plastic. *Waste Management*. 2018, str. 595-606.
- [4] Janović, Z. *Polimerizacije i polimeri*. Zagreb, 1997. str. 352-357.
- [5] What's the difference between a monomer and a polymer? [Mrežno, pristupano 10. Svibanja 2023.] <https://www.quora.com/Whats-the-difference-between-a-monomer-and-a-polymer>.
- [6] Hrnjak-Murčić, Z. Prirodni i sintetski polimeri, interna skripta., Zagreb : Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2004.
- [7] Guo, X. i Wang, J.. The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*. May 2019, str. 1-14.
- [8] Plastic Coding System Guide For Resin Types. [Mrežno, pristupano: 10. Svibnja 2023.] <https://polychem-usa.com/plastic-coding-system/>.
- [9] Europska komisija. Odluka komisije o uspostavi sustava prepoznavanja ambalažnih materijala u skladu s Direktivom Europskog parlamenta i Vijeća 94/62/EZ o ambalaži i ambalažnom otpadu. [Mrežno, pristupano 29. Srpanja 2023.] <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:31997D0129>.
- [10] Plastika fantastika 2. dio - vrste i problem plastike. Krik, 2020. [Mrežno, pristupano 29. Srpanja 2023.] <https://krik.hr/plastika-fantastika-2/>.
- [11] Plastic production and decomposition. [Mrežno, pristupano 29. Srpanja 2023.] <https://www.plasticsoupfoundation.org/en/plastic-problem/plastic-environment/plastic-production-decomposition/>.
- [12] Rogić, D., Čatić, I. i Godec, D. Polimeri i polimerne tvorevine. Zagreb, 2008.
- [13] Gilbert, M. Chapter 1 - Plastics Materials: Introduction and Historical Development. *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)*. Butterworth-Heinemann, 2017, str. 1-18.
- [14] Pine, Stanly H. *Organska kemija*. Zagreb : Školska knjiga, 1994.
- [15] Plastic Europe. *Plastic - the Facts 2018*. [Mrežno, pristupano 9. Rujana 2023.] <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/2018-Plastics-the-facts.pdf>.
- [16] Brandrup, J., Immergut, E.H. i Grulke, E.A. *Polymer Handbook*. A wiley interscience publication, 1999.
- [17] Tehnička enciklopedija. [Mrežno, pristupano 22. Srpanja 2023.] [https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni\\_materijali\\_sve.pdf](https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni_materijali_sve.pdf).

- [18] Garcia, P. *Polypropylene (Properties, Uses, and Benefits)*. Nova Science Publishers, Incorporated, 2016.
- [19] Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju. Recikliranje i zbrinjavanje otpada, Skripta za vježbe. Zagreb : FKIT.
- [20] Direktiva (EU) 2019/904 o smanjenju utjecaja određenih plastičnih proizvoda na okoliš.  
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=CELEX%3A32019L0904>
- [21] Fond za zaštitu okoliša i energetska učinkovitost. Oporaba. [Mrežno, pristupano 11. Svibanja 2023.] <https://www.fzoeu.hr/hr/oporaba-8391/8391>.
- [22] Zagrebački holding, podružnica čistoće. Pojmovnik. [Mrežno, pristupano 11. Svibanja 2023.] <https://www.cistoca.hr/gospodarenje-otpadom-8/edukacija-1513/pojmovnik-1534/1534>.
- [23] Budiša, M. i Siročić Ptiček, A. Gospodarenje otpadnom plastikom. *Kemija u industriji*. 2022, str. 623-632.
- [24] Europska komisija. Novi akcijski plan za kružno gospodarstvo. 11. Ožujak 2020. [Mrežno, pristupano 22. Srpanja 2023.] <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/HR/TXT/HTML/?uri=CELEX:52020DC0098>.
- [25] Zeleni bregi (da nam bregi buju zauvijek zeleni). [Mrežno, pristupano 22. Srpanja 2023.] <https://zelenibregi.hr/otpad-kao-resurs/kruzno-gospodarstvo/>.
- [26] Murgić, Hrnjak Z. Sveučilišni priručnik: Gospodarenje polimernim otpadom. Zagreb : FKIT, 2016.
- [27] Murgić, Hrnjak Z. Zbrinjavanje polimernog otpada, predavanja. Zagreb : FKIT.
- [28] Hahladakis, John N., i dr. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of hazardous materials*. 2018, str. 179-199.
- [29] Scheirs, J. *Polymer recycling*. Chichester : JOHN WILEY & SONS, LTD, 1998.
- [30] Polypropylene Recycling Market. *Polypropylene Recycling Market by source (bottles, films, bags), End-use Industry (Packaging, Automotive, Building and Construction, Textiles), Process (Mechanical, Chemical) and Region - Global Forecasts to 2030*. 2023. [Mrežno, pristupano 9. Rujana 2023.] <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polypropylene-recycling-market-65069830.html>.
- [31] Okubo, H., i dr. Effects of a Twin-Screw Extruder Equipped with a Molten Resin Reservoir on the Mechanical Properties and Microstructure of Recycled Waste Plastic Polyethylene Pellet Moldings. *Polymers*. March 2021.
- [32] Pichler, A. Materijali s predavanja na kolegiju: „Procesi u prehrambenoj industriji“. Osijek : Prehrambeno-tehnološki fakultet, 2016.
- [33] Järup, L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*. 2003, str. 167-182.

- [34] Shamiri, A., i dr. The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability. *Materials*. July 2014.
- [35] Crompton, T. Roy. Additive migration from plastics into foods: a guide for analytical chemist. iSmithers Rapra Publishing, 2007, str. 28-37.
- [36] Schmidt, J., i dr. Multilayer Packaging in a Circular Economy. *Polymers*. 2022.
- [37] Cooper, Ross G. i Harrison, Adrian P. The exposure to and health effects of antimony. *Indian Journal of Occupation and Environmental Medicine*. 2009, str. 3-10.
- [38] Vlada Republike Hrvatske. Uredba o standardu kakvoće vode NN 20/2023. 2023.
- [39] Elinder, C. G., Friberg, L., Kjellström, T., Nordberg, G., Oberdoerster, G. et al. Biological monitoring of metals . *World Health Organization*. 1994.
- [40] Differential Scanning Calorimetry (DSC), A Beginner's Guide. Perkin Elmer.
- [41] Menczel, Joseph D. i Prime, R. Bruce. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. 2008.
- [42] Waterman, C. K., Adami, C. R. i Hong, J. Impurities in Drug Products. *Handbook of Isolation and Characterization of impurities in Pharmaceuticals*. Groton : Pfizer, Inc., 2003, str. 80-83.
- [43] Bazilio, A. i Weinrich, J. The Easy Guide to: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). 2012.
- [44] Thomas, R. Practical Guide to ICP-MS. 2004. str. 1-100.
- [45] NN 153/09., 63/11., 130/11. i 56/13. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija.
- [46] Turk, D. Testovi toksičnosti na živim organizmima. Čakovec : Bioinstitut, 2018.
- [47] Parasuraman, S. Toxicological screening. *Journal of Pharmacology and*. 2011, str. 74-79.
- [48] Leblanc, Gerald A. Basics of Environmental Toxicology. *A Textbook of Modern*. 2014, str. 463-478.
- [49] Biology News Net. Single gene lets bacteria jump from host to host. [Mrežno, pristupano 13. Svibnja 2023.] [http://www.biologynews.net/archives/2009/02/01/single\\_gene\\_lets\\_bacteria\\_jump\\_from\\_host\\_to\\_host.html](http://www.biologynews.net/archives/2009/02/01/single_gene_lets_bacteria_jump_from_host_to_host.html).
- [50] Tkaczyk, A., Bownik, A., Dudka, J., Kowal, K., Ślaska, B. Daphnia magna model in the toxicity assessment of pharmaceuticals: A review. *Science of The Total Environment*. 2021.
- [51] Zavod za industrijsku ekologiju. Skripta iz laboratorijskih vježbi : Zaštita okoliša. Zagreb : FKIT, Sveučilište u Zagrebu.
- [52] Lanyi, Franz J., i dr. On the Determination of the Enthalpy of Fusion of  $\alpha$ -Crystalline Isotactic Polypropylene Using Differential Scanning Calorimetry, X-Ray Diffraction, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy: An Old Story Revisited. *Advanced Engineering Materials*. 2019.

- [53] Cigler, V. Usporedba spektrofotometrijske metode induktivno spregnute plazme s masenom spektrometrijom ICP-MS za određivanje cinka u sjemenjnoj plazmi, Diplomski rad, Sveučilište u Osijeku. Osijek : Medicinski fakultet, 2019.
- [54] Al-Zubiedy, Ali A.A. Analysis of dimensional stability of recycled plastic. *Polimery, Journal of chemistry, technology and polymer processing*. 2019, str. 361-368.
- [55] Gall, M., i dr. Characterization of Composition and Structure–Property, Relationships of Commercial Post-Consumer Polyethylene and Polypropylene Recyclates. *Polymers*. 2021.
- [56] Bajsića, Govorčin E. i Pavić, Ormuž B. Kinetika izotermne kristalizacije. *Kemija u industriji*. 2018, str. 195-206.
- [57] Lotz, B. A and B phases of isotactic polypropylene: a case of growth kinetics ‘phase reentrancy’ in polymer crystallization. *Polymer*. 1998, str. 4561–4567.
- [58] The European Parliament and The Council of The European Union. DIRECTIVE (EU) 2020/2184 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption . *Official Journal of the European Union*. 2020.
- [59] Codina, J. C., i dr. Heavy metal toxicity and genotoxicity in water and sewage determined by microbiological methods. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2009.
- [60] Codina, J. C., i dr. A Comparison of Microbial Bioassays for the Detection of Metal Toxicity. *Codina, J. C., Pérez-García, A., Romero, P., & de Vicente, A. (1993). A comparison of microbial bioassays. Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 1993, str. 250 - 254.
- [61] Biesinger, Kenneth E. i Christensen, Glenn M. Effects of Various Metals on Survival, Growth, Reproduction, and Metabolism of *Daphnia magna*. *Journal of the Fisheries Board of Canada*. 1972.
- [62] Fulladosa, E., Murat, J. C. i Villaescusa, I. Effect of cadmium (II), chromium(VI), and arsenic (V) on long-term viability- and growth-inhibition assays using *Vibrio fischeri* marine bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2005, str. 299 - 306.
- [63] McCloskey, J. T., Newman, M. C. i Clark, S. B. Predicting the relative toxicity of metal ions using ion characteristics: Microtox bioluminescence assay. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1996.
- [64] Tsiridis, V., i dr. Interactive toxic effects of heavy metals and humic acids on *Vibrio fischeri*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2006, str. 158 - 167.
- [65] Seco, J. I., Fernandez-Pereira, C. i Vale, J. A study of the leachate toxicity of metal-containing solid wastes using *Daphnia magna*. *Ecotoxicol. Environ. Safe*. 2003, str. 339 - 350.
- [66] Gawande, Pratibha R. i Patil, Kalyan I. A Review on Removal of Organic Matter from Waste Water Using Activated Sludge Process. *International Journal of Science and Research (IJSR)*. 2014, str. 1037-1039.
- [67] Albertsson, A. - C. *Degradable Polymers, Recycling, and Plastics Waste Management*. 1995.

# DODACI

## Popis slika

<b>Slika 1.</b> Pojednostavljen prikaz razlike monomera i polimera [5].....	2
<b>Slika 2.</b> Oznake (brojčane i kratice) ambalažne plastike [8]. .....	3
<b>Slika 3.</b> Podjela polimera prema fizikalno-mehaničkim svojstvima. ....	5
<b>Slika 4.</b> Upotreba plastike prema vrsti polimera [15].....	6
<b>Slika 5.</b> Krivulja predviđanja proizvodnje plastike [11].....	6
<b>Slika 6.</b> Različite strukture PP [4].....	7
<b>Slika 7.</b> Spiralna konformacija izotaktnog PP [4].....	7
<b>Slika 8.</b> Simbol za recikliranje materijala [19]. ....	9
<b>Slika 9.</b> Jednostavni shematski prikaz kružnog gospodarstva [25].....	11
<b>Slika 10.</b> Ciklus kruženja plastične ambalaže [26]. ....	12
<b>Slika 11.</b> Shema pužnog ekstrudera [31]. ....	15
<b>Slika 12.</b> Kretanje teških metala u organizmu [39]. ....	19
<b>Slika 13.</b> Primjer DSC termograma [41]. ....	21
<b>Slika 14.</b> Shema DSC uređaja [41]. ....	22
<b>Slika 15.</b> Shematski prikaz ICP-MS uređaja: 1 – tekući uzorak, 2 – pumpa, 3 – raspršivač, 4 – komora za raspršivanje, 5 – ulazi za plin argon u baklju, 6 – kvarcna baklja, 7 – prvi konus, 8 – drugi konus, 9 – ionske leće, 10 – kvadrupolni maseni analizator, 11 – detektor multiplikator elektrona, 12 – prikupljanje podataka [42].....	23
<b>Slika 16.</b> Prikaz S krivulje doza-odaziv [46]. ....	25
<b>Slika 17.</b> Simbioza <i>Vibrio fischeri</i> i lignje (gore), bakterija <i>Vibrio fischeri</i> (dolje).....	26
<b>Slika 18.</b> Jedinka <i>Daphnia magna</i> . ....	27
<b>Slika 19.</b> Čisti PP (lijevo) i PostPlast reciklirani PP (desno). ....	29
<b>Slika 20.</b> Filter PTFE. ....	33
<b>Slika 21.</b> Usitnjeni ambalažni dvostruko-orijentirani PP.....	34
<b>Slika 22.</b> Epifije <i>Daphnia magna</i> (lijevo), izlegnute jedinke <i>Daphnia magna</i> (desno).....	40
<b>Slika 23.</b> Shema geometrijskog niza. ....	40
<b>Slika 24.</b> Svjetleća podloga (LightPad 930, Art O Graph) s pladanjem s uzorcima. ....	41
<b>Slika 25.</b> Kivete KPK test LCK1414, Hach.....	43
<b>Slika 26.</b> Kivete BPK <sub>5</sub> test, LCK554, Hach. ....	43
<b>Slika 27.</b> Uzorci PP-a prije (gore) i nakon recikliranja (dolje).....	44
<b>Slika 28.</b> Raspodjela veličina čestica uzoraka recikliranog i kontaminiranog polipropilena nakon usitnjavanja i razdvajanja na frakcije. ....	46
<b>Slika 29.</b> DSC krivulje uzoraka PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K koja prikazuju endotermni prijelaz vezan uz taljenje kristalne faze. ....	47
<b>Slika 30.</b> Maksimalna inhibicija morskih bakterija <i>Vibrio fischeri</i> i slatkovodnih vodenbuha <i>Daphnia magna</i> određivana za vodene uzorke nakon ispitivanja migracije uzoraka PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K. ....	51
<b>Slika 31.</b> Efektivne koncentracije vodenih uzoraka nakon procesa ispitivanja migracije metala iz uzoraka PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K, određene nakon 15-minutnog izlaganja bakterijskoj kulturi <i>Vibrio fischeri</i> . ....	53

<b>Slika 32.</b> Efektivne koncentracije vodenih uzoraka nakon procesa ispitivanja migracije metala iz uzoraka PP A, PP 0-R-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K, određene nakon 72 satnog izlaganja vodenbuhama <i>Daphnia magna</i> . .....	54
<b>Slika 33.</b> Biorazgradivost vodenih uzoraka nakon procesa ispitivanja migracija metala uzoraka PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K u koje je dodana glukoza. ....	55

## Popis tablica

<b>Tablica 1.</b> Prikaz uporabnih svojstava polimera i primjer svojstva [11]. .....	4
<b>Tablica 2.</b> Fizikalna i mehanička svojstva PP [16]. .....	8
<b>Tablica 3.</b> Popis instrumenata i uređaja korištenih u radu.....	30
<b>Tablica 4.</b> Uvjeti u kugličnom kriogenom mlinu .....	34
<b>Tablica 5.</b> Opis kratica naziva uzorka PP u procesu prije i nakon recikliranja i kontaminacije. ....	35
<b>Tablica 6.</b> Parametri ekstrudiranja različitih uzoraka.....	36
<b>Tablica 7.</b> Uvjeti u mlinu za usitnjavanje uzoraka PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K. ....	37
<b>Tablica 8.</b> Razrjeđenja vodenih uzorka za provedbu ispitivanja ekotoksičnosti na testnom organizmu <i>Vibrio fischeri</i> (PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K) nakon postupka ispitivanja migracija metala ukupnog volumena 1 mL. ....	39
<b>Tablica 9.</b> Značajke DSC krivulja zagrijavanja za uzorke PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K. ....	48
<b>Tablica 10.</b> Koncentracija teških metala u vodenim uzorcima nakon provedbe procesa ispitivanja migracije za uzorke PP A, PP 0-R1-K, PP A-R2-K i PP A-R5-K i raščinjenog čvrstog uzorka PP A. ....	49

## ŽIVOTOPIS

Matej Viljevac, [REDACTED] Prvi razred osnovne škole završio sam u područnoj školi Augusta Cesarca u Špišić Bukovici, a ostatak osnovnoškolskog obrazovanja sam završio u osnovnoj školi Vladimira Nazora u Virovitici. Nakon toga upisujem gimnaziju Petra Preradovića Virovitica, smjer opća gimnazija. Po završetku srednje škole, upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer ekoinženjerstvo. Na fakultetu sam stekao razne vještine koje mi mogu pomoći u mom daljnjem profesionalnom razvoju. Tijekom studiranja, imao sam prilike sudjelovati na različitim konferencijama poput ZORH-a (Zaštita okoliša Republike Hrvatske), GREEN-a, SMLKI-a (Susret mladih kemijskih inženjera i kemičara) i ostale. Stručnu praksu odradio sam u laboratoriju za ispitivanje kvalitete tla Labosan (Virovitica), a isto tako imao sam mogućnost raditi u farmaceutskoj kompaniji Xellia. Trenutno sam zaposlen na poziciji *Energetskog savjetnika* u Regionalnoj energetskej agenciji Sjever iz Koprivnice.