

Polieter eter keton u vodenom okolišu

Plavčić, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:626502>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2023-09-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Petra Plavčić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Petra Plavčić

Polieter eter keton u vodenom okolišu

Voditelj rada: prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. prof. dr. sc. Tomislav Bolanča
2. dr. sc. Matija Cvetnić, poslijedoktorant
3. dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica

Zagreb, rujan 2022.

Veliko hvala mojem mentoru, prof. dr. sc. Tomislavu Bolanči, kao i izv. prof. dr. sc. Šimi Ukiću na pomoći, strpljenju, korisnim savjetima te uloženom vremenu kako bih izradila ovaj završni rad.

Jedno veliko hvala svim mojim kolegama i kolegicama što su uvijek bili susretljivi i spremni na pomoć tijekom ovih nekoliko godina provedenih s njima.

Posebno hvala mojim roditeljima, sestri i prijateljima na strpljenju, razumijevanju, podršci, motivaciji, pruženoj ljubavi i vjeri u mene i moj uspjeh.

Ovaj rad izrađen je u sklopu HRZZ projekta Primjena naprednih tehnologija obrade voda za uklanjanje mikroplastike (IP-2019-04-9661, AdWaTMiR).

SAŽETAK

Jedan od najvećih problema današnjice jest problem plastike u okolišu. Plastika se razgrađuje, ali kroz jako dugi vremenski period, iako i tad zaostaju sitne čestice koje kao takve također predstavljaju opasnosti. Plastika u okolišu nalazi se svuda i štetno djeluje na žive organizme. Polieter eter keton (PEEK) je dominantan član obitelji polukristalnih termoplasta poznatih kao poliarileterketoni (PAEK). Izgledom je neprozirna krutina i danas se smatra jednom od značajnijih inženjerskih plastika zbog odlične toplinske stabilnosti, velike otpornosti na oštećenja te dobre specifične krutosti i biokompatibilnosti.

U ovom radu predstavljena su osnovna obilježja i svojstva PEEK-a, postupci proizvodnje te upotreba u svakodnevnom životu. Nadalje, predstavljen je postupak uzorkovanja mikro i nanoplastike kao i moguće metode analize.

Ključne riječi: polieter eter keton, mikroplastika, nanoplastika, štetan utjecaj na okoliš, metode analize

ABSTRACT

One of the biggest problems today is the problem of plastic in the environment. Plastic decomposes over a very long period of time and even small pieces are left behind and represent danger. Plastic in the environment is found everywhere and has a harmful effect on living organisms. Polyether ether ketone (PEEK) is the dominant member of the family of semi-crystalline thermoplastics known as polyaryl ether ketones (PAEK). PEEK is an opaque solid in appearance and today it is considered as one of the most important engineering plastics due to its excellent thermal stability, high resistance to damage and high specific stiffness and biocompatibility.

This bachelor thesis presents the basic features and properties of PEEK, production procedures and using in everyday life. Furthermore, it represents the sampling procedure of micro and nanoplastics as well as possible methods of analysis.

Key words: polyether ether ketone, microplastics, nanoplastics, harmful environmental impact, methods of analysis

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. PLASTIČNI POLIMERI.....	2
2.1. Podjela polimera.....	2
2.2. Primjena polimera	2
2.3. Utjecaj plastike na okoliš	3
2.3.1. Biodegradacija plastike	4
2.3.2. Podjela plastike prema veličini čestica	4
3. PEEK I NJEGOVA SVOJSTVA	5
3.1. Kristalnost i toplinski prijelazi	6
3.2. Kompoziti.....	6
3.3. Karakteristike	7
4. PROIZVODNJA PEEK-A	8
4.1. Injekcijsko prešanje.....	8
4.2. Istiskivanje	9
4.3. 3D printanje.....	9
5. PEEK U SVAKODNEVNOM ŽIVOTU	10
6. PEEK U VODENOM OKOLIŠU	11
6.1. Utjecaj plastike na žive organizme.....	12
6.2. Bibliometrijska analiza.....	13
6.3. Ponašanje PEEK-a u vodenom okolišu.....	13
7. KEMIJSKA ANALIZA.....	15
7.1. Uzorkovanje	15
7.2. Priprema uzorka	15

7.3. Mikroskopska analiza.....	16
7.3.1. FTIR metoda.....	16
7.3.2. Ramanova spektoskopijska analiza.....	17
8. ZAKLJUČAK.....	18
9. LITERATURA.....	19
ŽIVOTOPIS.....	21

1. UVOD

Proizvodnja plastike započela je 1930-ih i 40-ih godina. To je vrlo savitljiv, lagan i lako obradiv materijal, zbog čega se primjena brzo širila. Plastika je danas jedan od globalnih problema zbog lošeg utjecaja na okoliš. Kemijska struktura plastike čini ju otpornom na prirodne procese degradacije, zbog čega je spora razgradnja. Proizvodnja plastike se znatno povećala u odnosu na početnu proizvodnju. Najveći proizvođači su Kina, Europa te zemlje članice Sjevernoameričkog sporazuma o slobodnoj trgovini ili NAFTA-e. Većina proizvedene plastike koristi se za jednokratnu upotrebu, a zbog dugog životnog vijeka plastike proizvedene količine plastike u svijetu su postale neizmjerne velike. Plastični otpad uglavnom završava u morima i oceanima i tako ugrožava biljni i životinjski svijet. Degradacijom plastike također se javlja novi problem, a to su mikro i nano čestice plastike koje nisu vidljive golim okom. Takve čestice danas su prisutne gotovo svuda i predstavljaju opasnost za živote živih bića. [1]

Polieter eter keton (PEEK) jedan je od često primjenjivih polimera. Koristi se u medicini, elektronici, telekomunikacijama kao i u zrakoplovstvu. PEEK ima iznimna kemijska i toplinska svojstva, ali nedovoljnu čvrstoću, krutost te otpornost na UV svjetlo, zbog čega se kombinira s drugim spojevima poput čađe, grafita, staklenih vlakana, itd.

PEEK je istraživ u okolišu, ali u većini istraživanja njega kao otpada u okolišu nije bilo. Naime, PEEK je jako dobro razgradiv materijal i ne predstavlja opasnost u okolišu. [2]

2. PLASTIČNI POLIMERI

Porijeklom od grčke riječi, polimer znači „sastavljen od mnogo dijelova“ i označava ponavljajuće jedinice, monomere, koje povezane kovalentnim vezama čine makromolekulu polimera. Otkrivanje i oblikovanje materijala počinje od davnina. Najprije su se upotrebljavali prirodni polimeri (pamuk, drvo, celuloza, prirodni kaučuk), ali i sintetski polimeri se proizvode još odavno, no oni se po svojstvima razlikuju od današnjih. Struktura cjelokupnog polimera ovisi o vezama unutar polimera. Sintetski polimeri danas predstavljaju glavne komponente za proizvodnju plastičnih polimera. Sintetiziraju se reakcijama polimerizacije, gdje polimerizacijom nastaju različite vrste polimera, pa tako osnovna podjela polimera obuhvaća podjelu prema oblicima makromolekula, razlikujemo: linearne, djelomično granate i umrežene. Polimeri prema vrsti ponavljanih jedinica su: homopolimeri i kopolimeri, a prema mehanizmu nastajanja razlikuju se stupnjeviti i lančani polimeri. [3]

2.1. Podjela polimera

Najčešći polimeri u primjeni su organskog porijekla sastavljeni od ugljika, vodika, kisika, dušika, itd., a rjeđe su sastavljeni od elemenata poput bora, silicija, klora, sumpora i drugih. Osim organskih razlikuju se još anorganski i poluorganski polimeri. Anorganski polimeri kao centralni atom imaju fosfor ili silicij, dok poluorganski sadrže takozvane anorganske elemente u okosnici ili bočnim ograncima (npr. polisiloksan, poli(stanoooksanat), itd.). S obzirom na primjenu, polimeri se dijele na poliplaste (plastični materijali), plastomere (termoplastične mase), duromere (termoreaktivne plastične mase), elastomere (gume), vlakna, premaze, ljepila i veziva te funkcionalne polimere (katalizatori, ionski izmjenjivači, membrane, ...). [3]

2.2. Primjena polimera

Polimeri su sastavni dio čovjekova života. Zbog raznolikih svojstava upotrebljavaju se u gotovo svim djelatnostima. Industrijski se lako i jeftino proizvode, a zbog dostupnosti sirovina za proizvodnju sami proizvodi su vrlo jeftini i lako dostupni. Najveća primjena plastike danas je u proizvodnji ambalaža, zatim u građevinarstvu, kućanstvu, automobilskoj industriji, elektrotehnici i poljoprivredi. Najčešće korišteni polimeri današnjice su [4]:

- Polietilen (PE) – primjena u proizvodnji boca, vrećica, igrački...
- Polipropilen (PP) – za proizvodnju ambalaža, folije, građevinskog materijala...
- Polistiren (PS) – proizvodnja ambalaža, igrački, ...
- Poli(vinil-klorid) (PVC) – proizvodnja boca, cijevi, podova...
- Poli(tetrafluoretilen) – izolacija, posuđe, Teflon...
- Polieter eter keton (PEEK) – medicinski implantati, dijelovi za automobile i zrakoplove...
- Poli(akrilonitril) (PAN) – proizvodnja tepiha, deka, umjetnog krzna...

2.3. Utjecaj plastike na okoliš

Jedan od najvećih svjetskih problema danas jest prisutnost velikih količina plastike u okolišu. Glavni problem je razgradnja takvih materijala (slika 1).



Slika 1. Vremenski periodi razgradnje otpada

Plastika se razgrađuje u okolišu, ali za njenu razgradnju potreban je dug vremenski period (500 - 1000 godina) te i nakon toliko vremena razgradnja nije potpuna jer zaostaju sintetski spojevi, koji su najčešće toksični te dodatno ugrožavaju okoliš. O tom problemu svjedoči podatak da je u periodu od 1950. do 2018. u svijetu proizvedeno 359 milijuna tona, a u Europi 61,8 milijun tona plastike, od čega najveće količine su upotrijebljene kao jednokratna plastika za ambalaže. Najveći problem u okolišu upravo je jednokratna plastika koju čine boce, čepovi, pribor za jelo, vrećice, itd. Postoje neki postupci kojima se plastika razgrađuje do vrlo sitnih dijelova, čak i do molekularne razine, no i dalje ostaju polimeri. Fotodegradacija obuhvaća razgradnju plastike do mikroplastike (promjera do 5 mm) utjecajem UV zračenja. Zbog brojnog makroplastičnog otpada sve više je i mikroplastike, koja je još veći problem najviše zbog veličine čestica koje nisu ni vidljive golim okom te ih nije moguće sakupljati i uklanjati. [5]

2.3.1. Biodegradacija plastike

Biodegradacija je postupak raspada/razgradnje tvari djelovanjem određenih čimbenika koji ne štete ekosustavu, pri čemu učinkovitost ovisi o kemikalijama i okolišu. Mehanizmi mogu biti abiotički i biotički. Abiotički mehanizmi obuhvaćaju razgradnju hidrolizom i fotodegradaciju, dok biotički mehanizmi se dijele na enzimske i one unutar stanica, dok razgradnju omogućuju mikroorganizmi.

Postoje i mnoge standardizirane metode kojima se prati biodegradacija, ali i određene analitičke. Neke od navedenih metoda su: gravimetrija, respirometrija, hidroliza, itd. Odabir metode ovisi o morfologiji i fiziologiji polimera. [3]

2.3.2. Podjela plastike prema veličini čestica

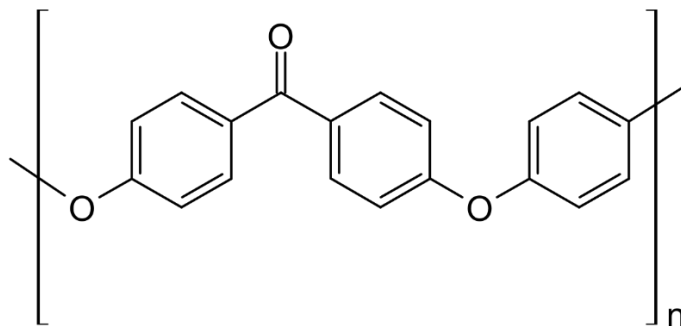
Razgradnja plastike ovisi o veličini samih čestica. Plastika se s obzirom na veličinu čestica dijeli na [4]:

- makroplastika (MAP); čestice ≥ 25 mm
- mezoplastika (MEP); čestice < 25 mm – 5 mm
- mikroplastika (MP); čestice < 5 mm – 1 μ m
- nanoplastika (NP); čestice < 1 μ m

3. PEEK I NJEGOVA SVOJSTVA

Polieter eter keton (PEEK) (slika 2) je dominantan član obitelji polukristalnih termoplasta poznatih kao poliarileterketoni (PAEK). Linearni je lanac koji se sastoji od 100 monomernih jedinica s prosjekom molekulske težine od 80 000 do 120 000 g/mol. Upravo izgled i veličina polimernih jedinica definiraju pojedina svojstva. PEEK je izgledom krutina, neprozirni (sivi) materijal. [5]

PEEK ima odličnu toplinsku stabilnost (preko 300 °C), veliku otpornost na kemijska i radijacijska oštećenja, kao i dobru specifičnu krutost i biokompatibilnost, što ga čini jako važnim materijalom u primjeni. PEEK postaje jedna od značajnijih inženjerskih plastika. PEEK ima temperaturu taljenja 343 °C i temperaturu staklenog prijelaza 143 °C, naprezanje na točki loma može biti do 90 MPa, a Youngov modul je relativno visok, na 4 GPa. Sadrži amorfne domene i kristalite, koji se mogu pretvarati jedan u drugi promjenom temperature ili smičnih strujanja. Istraživanjima je otkriveno kako se dodatno poboljšavaju svojstva PEEK-a dodatkom raznih materijala za punjenje, kao što su ugljična ili staklena kratka vlakna, ugljikove nanocijevi (CNT) ili čestice grafita. PEEK izgaranjem ne stvara velike količine dima i otrovnih plinova. PEEK je netopljiv u svim uobičajenim otapalima, ne podliježe hidrolizi zbog čega se može koristiti duži vremenski period u vodi ili pari bez značajne promjene. Dodatna svojstva PEEK-a su: nisko trenje, dobra izolacijska svojstva, otpornost na sterilizaciju na visokim temperaturama, biokompatibilnost, dug životni vijek i inherentna gustoća. Iako ima dosta dobrih svojstava, PEEK ima i određene nedostatke, kao što su: visoka cijena, ograničenja kod obrade na visokim temperaturama, niska otpornost na UV zračenje i druga. [6]



Slika 2. Kemijska struktura PEEK-a

3.1. Kristalnost i toplinski prijelazi

Molekularni lanac PEEK-a može se vizualizirati kao duga zamršena vrpca. Molekularni lanac nije statičan, nego rotira i vibrira zbog toplinske energije ili kao odgovor na deformacije izazvane vanjskim promjenama. PEEK molekula je kruta zbog prisutnosti aromatskih (benzenskih) prstenova. Pri polaganom hlađenju iz rastaljenog stanja lanac rotira i tako se formira lanac s naborima i organizira se u uređene domene – kristale. PEEK je dvofazni polukristalni polimer koji se sastoji od amorfne i kristalne faze. Kristalnost PEEK-a ovisi o povijesti toplinske obrade.

Toplinski prijelazi PEEK-a su: temperatura staklenog prijelaza (T_g), temperatura taline (T_m), temperatura protoka (T_f) i prijelaz rekristalizacije (T_c). Svi ovi prijelazi se odvijaju na temperaturama puno većim od temperature vrelišta vode. PEEK karakterizira stabilnost na visokim temperaturama, što je jedan od razloga njegove primjene u dijelovima motora. Stakteni prijelaz predstavlja temperaturu ispod koje se polimerni lanci ponašaju kao krhko staklo. Kod PEEK-a stakleni prijelaz je na oko 143 °C. Kako raste temperatura iznad T_g , povećavaju se amorfna područja i sekundarne međumolekulske sile (npr. Van der Waalsove sile) utječu na kretanje lanaca. Kada temperatura poraste iznad temperature rekristalizacije, otapaju se mali kristali. Kada se dosegne temperatura taljenja većina kristala se otapa. [6]

3.2. Kompoziti

PEEK se može lako kombinirati s određenim aditivima za stvaranje kompozita. Kompoziti su materijali koji se sastoje od dvije ili više različitih faza, od kojih svaka zadržava jedinstvena fizička, bioaktivna i mehanička svojstva. U slučaju PEEK-a polimer je dizajniran kao matrica kompozita i većinu volumena polimera čine kompoziti. Ugljična i staklena punila bili su prvi dodaci za jačanje PEEK-a, kojima se povećala čvrstoća i krutost. Kako je danas sve češća primjena PEEK-a u medicini istražuju se kombinacije PEEK-a i bioaktivnih punila, kao što je hidroksiapatit za pospješivanje rasta kosti oko implantata. Bioaktivni PEEK kompoziti predstavljaju novo područje istraživanja i razvoja. [6]

3.3. Karakteristike

Glavni nedostatak ovog polimera jest njegova netopljivost u većini organskih otapala, što otežava interakcije s drugim tvarima. Kemijske modifikacije PEEK-a su zanimljive kao istraživačko polje za razvoj materijala sa specifičnim fizikalno-kemijskim svojstvima, koje mogu dovesti do novih primjena. Prisutnost aromatskih struktura važna je za funkcionalizaciju, jer mogu djelovati kao izvor elektrona za reakcije elektrofilne supstitucije. Postoji nekoliko metoda modifikacija kojima nastaju derivati. Najčešći način je polimerizacija prethodno funkcionaliziranih monomera, što također može dovesti i do nuspojava koje rezultiraju nastajanjem nusprodukata. Drugi način PEEK modifikacije jest otapanje polimera u jakoj kiselini, poput sumporne uz dodatak reaktanta koji uključuje supstituentsku skupinu, što rezultira amorfnim produktima topivim u polarnim aprotionskim otapalima. Nedostaci ovog postupka su velika ovisnost o uvjetima reakcije (temperaturi, mehaničkom miješanju...), rizik od sulfonacije i u nekim slučajevima degradacija polimera. [7]

4. PROIZVODNJA PEEK-A

PEEK se proizvodi reakcijom aromatske nukleofilne supstitucije kalijeve soli hidrokinona i 4,4'-difluorobenzofenona (slika 3). Polimer se izolira uklanjanjem fluorida alkalnog metala i otapala za polimerizaciju. [8]



Slika 3. Reakcija proizvodnje PEEK-a

U počecima proizvodnje PEEK-a postojala su ograničenja u proizvodnji pa se proizvodio samo PEEK niske molekulske težine zbog kristalizacije i taloženja iz otopine. Tek nakon nekog vremena tvrtka Victrex je uspjela proizvesti PEEK velike molekulske težine, tako što su zamijenili konvencionalno otapalo s onim visoke temperature vrenja, bliže talištu PEEK-a, što je difenilsulfon. PEEK se može obrađivati metodama koje su primjenjive i kod drugih vrsta plastike, kao što su injekcijsko prešanje, ekstruzija, kompresijsko prešanje, termooblikovanje, itd. Proizvodnja PEEK-a također je moguća i 3D ispisom. Navedeni procesi imaju utjecaj na mehanička svojstva polimera jer izravno utječu na njegovu kristalnost. Kao linearni termoplast, PEEK se može obrađivati u rasponu temperatura taljenja od 370 – 420 °C. Tijekom obrade nema razvijanja korozivnih plinova. Prije same obrade PEEK-a, kako bi se izbjegle greške u kalupu najbolje je materijal sušiti na 150 °C u trajanju od 3 sata ili na 180 °C u trajanju od 2 sata. [8]

4.1. Injekcijsko prešanje

Temperatura kalupa u rasponu od 160-190 °C za postizanje dobre kristalizacije i kako bi se savijanje smanjilo. Naknadna kristalizacija na 200 °C je moguća, ali nije preporučljiva kod zahtijevanja visoke dimenzijske stabilnosti. PEEK je prikladan za ubrizgavanje malih dijelova pri tlaku od 70–140 MPa. [8]

4.2. Istiskivanje

Temperatura hlađenja snažno utječe na kristalnost i performanse. Cilindri za hlađenje na 50 °C za ekstruziju filmova i listova, dovode do prozirnog amornog materijala, dok hlađenje na 170 °C dovodi do neprozirnog i visoko kristaličnog materijala. Postupkom ekstruzije moguće je proizvesti i orijentirane ili bioorijentirane filmove. [8]

4.3. 3D printanje

Ispis PEEK-a 3D printanjem moguće je zbog jedinstvenih svojstava PEEK-a, što omogućava konstrukciju bilo koje složene geometrije. Za 3D printanje s PEEK filamentima koriste se metode modeliranja taložnog očvršćivanja (FDM) ili izrada topljenog filameta (FFF), pri čemu je temperatura mlaznice 360–400 °C. PEEK je jako često primjenjiv kod FFF postupka, zbog niske apsorpcije vlage. [8]

5. PEEK U SVAKODNEVNOM ŽIVOTU

PEEK je danas primjenjiv u mnogim proizvodima upravo zbog svojih povoljnih svojstava, visoke kvalitete te izvrsne otpornosti na habanje, toplinu te kemijsku i električnu otpornost.

Primjena PEEK-a:

- Automobilska industrija – PEEK zamjenjuje pojedine metalne dijelove, što uzrokuje smanjenje težine, smanjenje buke i funkcionalnu integraciju. Neke od glavnih primjena su klipovi, ležajevi, razne aktivne jedinice za sustave kočenja i klimatizacije, itd. [2]
- Zrakoplovstvo – PEEK i njegovi kompoziti zamjenjuju aluminij te druge metale u određenim zrakoplovnim dijelovima kao što su kritični dijelovi motora, jer polimer izdržava više temperature i tribološku interakciju kontakta suhog i podmazanog materijala. Što se vanjskih dijelova tiče, PEEK pruža dobru otpornost na eroziju uzrokovanu kišom, dok u unutrašnjosti PEEK smanjuje mogućnost požara zbog inherentne otpornosti na plamen te niske emisije dima i otrovnih plinova. [2]
- Medicina i zdravstvo – PEEK se najviše primjenjuje za izradu stomatoloških instrumenata, endoskopa i dijalizatora. Također se primjenjuje i kao zamjena aluminijske za ručke na zubarskim štrcaljkama i sterilnim kutijama. Danas je sve veća primjena PEEK-a u medicinskim implantima. [9]
- Elektronika – PEEK je izvrstan električni izolator. Njegova inherentna čistoća u kombinaciji s mehaničkom i kemijskom stabilnošću povećava sigurnost tijekom rukovanja, dok izvrsna toplinska svojstva omogućuju izdržljivost na visokim temperaturama. [2]
- Ostala primjena – obzirom na dobra svojstva PEEK se primjenjuje u kemijskoj i prerađivačkoj industriji, a sad već često i u prehrambenoj industriji. [2]

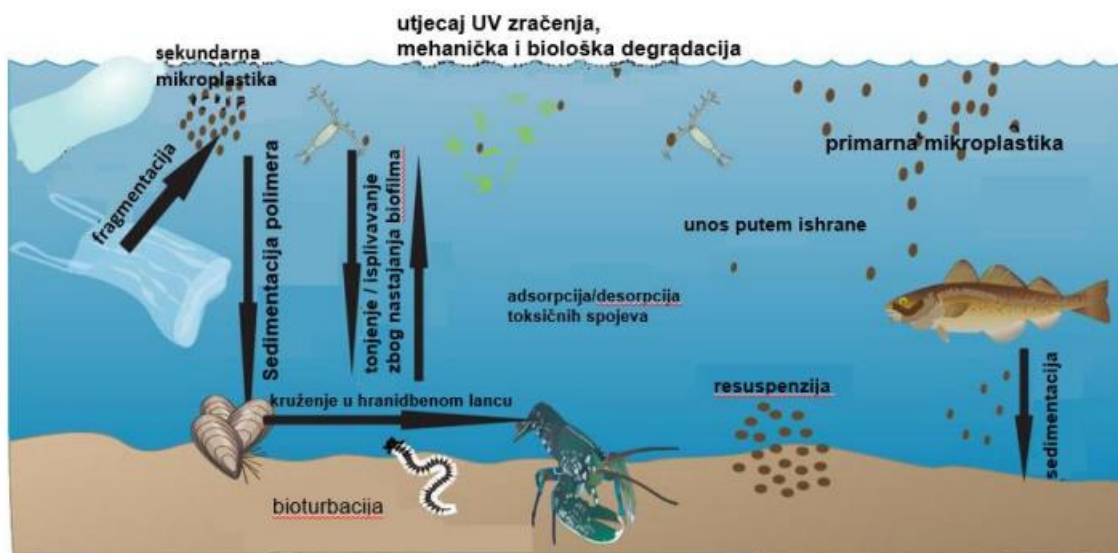
6. PEEK U VODENOM OKOLIŠU

Proizvodnja plastike započinje 1950-ih te je u početnim vremenima bilo moguće upravljati plastičnim otpadom, što nije slučaj i danas. Do 99% plastike izrađuje se od neobnovljivih izvora (nafta, ugljen i prirodni plin) te ukoliko se proizvodnja nastavi ovim trendovima do 2050. godine moguće je 20% ukupne globalne potrošnje nafte trošiti na proizvodnju plastike. Danas se u jednoj godini proizvodi više od 5 trilijuna plastičnih vrećica za jednokratnu upotrebu, dok se u samo jednoj minuti kupuje oko milijun plastičnih boca za piće, pri čemu je samo 9% plastičnog otpada dalje reciklirano, a 12% se spaljuje, dok ostatak od oko 79% završava na odlagalištima. Studije su procijenile da do 10% plastičnog otpada završi u oceanima, a gotovo 80% plastičnog otpada završi u morima i kopnenim izvorima zbog lošeg upravljanja plastikom. Ako se navedeni trend nastavi do 2050. moguće je da će oceani i mora sadržavati više plastike nego riba, što je poražavajuće za ekosustav. Osim vidljivih, u vodenom ekosustavu postoje i sitne čestice plastike, od kojih najviše mikro i nanočestice (MNP) koje nose nove probleme, jer nisu vidljivi golim okom. Prema nedavnim istraživanjima mikroplastika je pronađena ne samo u vodama nego i u zraku, hrani koju konzumiramo te u ljudskim organima. Nove studije govore kako u oceanima ima 2,5 do 10 puta više mikroplastike nego što se dosad smatralo. Osim prisutne mikroplastike, prisutne su još sitnije čestice, nanoplastika, ali zbog njihove veličine postoje poteškoće u istraživanju složenih uzoraka. Mikroplastika kao i nanoplastika potječu što od namjerne proizvodnje, što raspadanjem makroplastike. Većina MNP sastoje se od polietilena, polipropilena, polietilen tereftalata, polimetil metakrilata i teflona. [10] Podaci o MNP za slatkovodne sustave su rjeđi, ali također bilježe visok stupanj zagađenja mikroplastikom, što potvrđuju podaci o onečišćenju velikih rijeka te jezera. Stupanj zagađenja ovisi o gustoći stanovništva, veličini čestica te ekonomskom i urbanom razvoju. U slatkim vodama zabilježeni su PP i PE. [11] U periodu od 2011. do 2014. istraživanje je obavljeno u Aziji, Europi i Sjevernoj Americi, a rezultati objavljeni 2015. i 2016. godine su dokazali prisutnost različitih veličina plastike, pri čemu su količine MNP znatno veće od količina makroplastike, kako u sedimentima tako i u površinskim vodama. Velika količina prisutne plastike, što makro, a što mikro i nano veličina riječnim koritima putuje i dospjeva do mora i oceana. Nažalost kako je već navedeno količine MNP u svijetu su prevelike te su rasprostranjene svuda. Njemačka, kao jedna od razvijenijih zemalja Europe procjenjuje kako godišnje oko 500 tona mikroplastike dospjeva i koristi se za proizvodnju kozmetičkih proizvoda, proizvoda za čišćenje, tintama i bojama, kao i u medicini. Navedeni problem nije samo slučaj u

Njemačkoj, niti EU nego u cijelom svijetu. PEEK je po prirodi hidrofoban, zbog čega se ne može dispergirati u vodi bez dodatka odgovarajućeg surfaktanta. [10]

6.1. Utjecaj plastike na žive organizme

Jedan od prvih problema prisutnosti makroplastike u vodenom mediju jest uništavanje staništa i zaplitanje morskih životinja u plastiku, što je česti uzrok smrti mnogih životinja. Osim navedenog problema otpad u vodenom ekosustavu osim izravnog ugrožavanja riba i drugih izvora proteina, koji su dio ljudske prehrane, onečišćenje vode šteti i kvaliteti pitke vode i zdrave proizvodnje soli (slika 4).



Slika 4. Putevi prijenosa mikroplastike u vodenom okolišu

Nakon što mikroplastika dospije u ljudski organizam može se proširiti na pluća i dovesti ljudsko zdravlje u opasnost. Mikroplastika štetno djeluje na planktone kao sastavni dio morskog staništa. Prodiranje mikroplastike staničnom stijenkom fitoplanktona dovodi do smanjenja apsorpcije klorofila. Također planktoni zadržavaju dijelove mikroplastike u svojim tkivima, a budući da su planktoni sastavni dio hranidbenog lanca većine vodenih organizama dolazi do problema. [12] Riba gutaju mikroplastiku miješajući je s planktonima ili drugim sitnim plijenovima te se mikroplastika zadržava u ribama i uzrokuje promjene u normalnoj strukturi riba. Istraživanja su dokazala da jaja izložena velikoj koncentraciji mikroplastike uzrokuje sprije

izlijeganje, dok su ličinke izložene mikroplastici manje i sporije u usporedbi s normalnim. Druge studije dokazale su kako gutanje mikroplastike kod riba uzrokuje metaboličke promjene te mikro i nano plastika uzrokuje promjenu u omjeru triglicerida i kolesterola u razini krvnog sebuma riba te uzrokuje varijacije u isporuci kolesterola između mišića i jetre ribe. [5]

6.2. Bibliometrijska analiza

Bibliometrijska analiza definira metodu kojom znanstvenici bilježe rezultate istraživanja i trendove rasta za određeno istraživano područje ili temu. Thomson Reuters razvio je Web of Science (WoS) bazu podataka koja je najrelevantnija baza za dohvaćanje bibliometrijskih podataka diljem svijeta. Za vremenski period od 2000 do 2020. provedena su istraživanja o plastičnom onečišćenju u vodenom ekosustavu i članci su objavljeni putem WoS-a. Objavljeno je preko 2000 članaka od autora iz različitih zemalja. Ova studija je prvo utvrdila trendove rasta i učinak onečišćenja plastikom u vodi. Studije su pokazale kako zapadne zemlje uzrokuju najveće onečišćenje vodenog ekosustava. Analiza je pokazala kako SAD, Japan i Europa umjereno dobro upravljaju otpadom, međutim više od 50% otpada u vodi dolazi od pet velikih azijskih zemalja: Indonezija, Kina, Tajland, Filipini te Vijetnam. Rastuće gospodarstvo, stanovništvo i brza urbanizacija znatno povećavaju stvaranje plastičnog otpada. Dakle, kao rezultat studije važno je osvijestiti stanovništvo o opasnostima koje nosi onečišćenje vodenog ekosustava te ističu nedostatak studija o utjecaju plastike na slatkovodne gmizavce, sisavce, školjkaše te rakove. [10]

6.3. Ponašanje PEEK-a u vodenom okolišu

Kemijska postojanost

PEEK pokazuje izvanrednu kemijsku stabilnost. Arilni prstenovi PEEK-a su međusobno povezani ketonskim i eterskim skupinama smještenim na suprotnim krajevima prstena. Kemijska struktura PEEK-a stabilizirana je delokalizacijom visokoorbitalnih elektrona duž cijele molekule, što ga čini izuzetno nereaktivnim i otpornim na kemijsku i toplinsku degradaciju. PEEK i njegovi kompoziti pokazuju dugotrajnu stabilnost u vodenim sredinama na normalnim vanjskim temperaturama. [13]

Mehanička postojanost

PEEK je polukristalni termoplastični polimer koji ima izvrsna mehanička svojstva.

Biološka postojanost

PEEK je biološki inertan materijal zbog čega nije prikladan za primjene koje zahtjevaju interakcije implantata i koštanih tkiva. Postoje različiti mehanizmi kojima se poboljšava bioaktivnost PEEK-a korištenjem fizičkih i kemijskih modifikacija. Kemijske modifikacije mijenjaju kemijsku strukturu površine materijala. Jedna od najprimjenjenijih metoda kemijske modifikacije PEEK-a je sulfoniranje koncentriranom sumpornom kiselinom. Još jedna alternativa je toplinska sulfonacija koja izravno utječe na povećanje stupnja sulfonacije i kapaciteta ionske izmjene. Druga tehnika kemijske modifikacije je upotrebom otopine sumporne kiseline s vodikovim peroksidom kojima se povećava hidrofilnost PEEK-a te površinska energija. Navedenim metodama povećava se bioaktivnost PEEK-a, pri čemu stanice ostaju zdrave i neoštećene. [14]

7. KEMIJSKA ANALIZA

7.1. Uzorkovanje

Svaka analiza mikroplastike, kao i nanoplastike započinje prikupljanjem uzoraka iz ispitivanog medija kao što su voda, zrak, sediment, tlo ili slično. Pravilno prikupljanje uzoraka ključan je korak za dobru analizu. Danas još uvijek ne postoje standardizirane metode za analizu, a svaka od analiza koje se provode ima i prednosti i nedostatke. Najčešće korištene metode su selektivno i skupno uzorkovanje te uzorkovanje smanjenim volumenom. Selektivno skupljanje obuhvaća izvlačenje iz ispitivanog medija predmeta vidljivih golim okom pa se ova metoda koristi za ispitivanje makroplastike, dok se manje čestice zanemaruju. Uzorkovanje smanjenog volumena je uzorkovanje velikih volumena pri čemu se početni volumen smanjuje sve dok ne ostane samo količina potrebna za analizu, a veći dio uzorka se zapravo odbaci što je nepovoljno zbog nejednolike raspodjele mikroplastike u uzorku. Skupno uzorkovanje podrazumjeva ispitivanje cjelokupnog uzorka. Mikroplastika iz vode se većinom uzorkuje pomoću mreža, posuda ili boca za vodu. Za horizontalno uzorkovanje primjenjuju se Manta mreže dok se kod uzorkovanja vodenog stupca koriste Bongo mreže. Za istraživanje mikroplastike u vodama također je važno uzorkovati i žive organizme, što se većinom provodi pomoću mreža, mamaca ili klopki. [15]

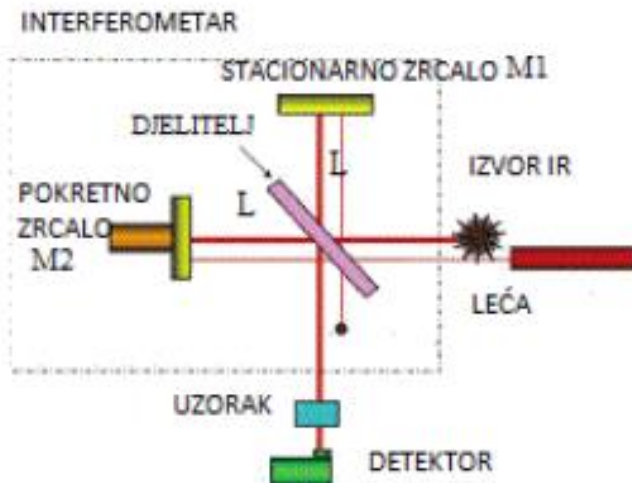
7.2. Priprema uzorka

Priprema uzorka za analizu najčešće započinje odvajanjem krupnijih čestica na sitima odabranih promjera. Odvojeni dio krutine se detaljno pregleda kako bi se otkrila prisutnost plastike. Ostatak uzorka koji je profiltriran se koristi za daljnju analizu. Sipa se u staklene čaše te se dodaje određeni volumen vodikovog peroksida kako bi se uklonila organska tvar iz uzorka koja bi kasnije uzrokovala smetnje pri analizi mikroplastike. Osim organske uklanja se i karbonatna tvar pomoću klorovodične kiseline. Nakon uklanjanja svih neželjenih dijelova iz uzoraka, uzorci se filtriraju i ostavljaju na sušenje kako bi se provodila daljnja analiza. Za ispitivanje živih organizama (primjerice riba) najčešće se uzorkuje probavni sustav u koji se dodaje klorovodična kiselina za ubrzano raspadanje, nakon čega se profiltrira i uzorci se suše za analizu. [15]

7.3. Mikroskopska analiza

7.3.1. FTIR metoda

Temeljna metoda ispitivanja mikroplastčnih čestica u uzorcima je svjetlosna mikroskopija, ali ona ne daje kemijske podatke potrebne za identifikaciju uključenih polimera, a to je ključno za istraživanje utjecaja i podrijetla mikroplastike. Kako bi se provela bolja analiza stručnjaci za ispitivanje mikroplastike koriste se μ -FTIR metodom snimanja uzorka. Ova metoda omogućava potpunu karakterizaciju čestica, eliminira ljudsku pogrešku i dobivaju se pouzdani i ponovljivi rezultati. Spektrometar s Fourierovom transformacijom, FTIR spektrometar sastoji se od: izvora zračenja, interferometra i detektora (slika 5).



Slika 5. Konstrukcija FTIR spektrometra

Izvor zračenja većinom je Globalar, a to je termički izvor zračenja za IR spektrometre. Interferometar dijeli upadno infracrveno zračenje na dva snopa, pri čemu svaki prolazi svoj optički put te se sastaju i prolaze kroz uzorak. Detektori pretvaraju optičke u električne signale. Transmisijsko mjerenje kao najstarija i najjednostavnija metoda mjerenja temelji se na apsorpciji infracrvenog svjetla određenih valnih duljina prilikom prolaska kroz uzorak. Ovom metodom mogu se analizirati krutine, tekućine i plinovi. Druga metoda analize je prigušena totalna refleksija (ATR), koja daje IR spektar površine tvari te može dati valjane spektre predebelih uzoraka ili uzoraka koji prejako apsorbiraju zračenje. IR svjetlost je potpuno reflektirana kroz unutrašnjost refleksijskog elementa do stražnje površine koja je u dodiru s uzorkom. Kod ATR mjerenja važan

je izbor kristala. Treća metoda analize je difuzna refleksija, kod koje upadna svjetlost dolazi na površinu uzorka i reflektira se u mnogo smjerova. Svjetlost se može reflektirati na dva načina. Jedan način je da se dio upadne svjetlosti reflektira direktno s površine uzorka, a drugi dio prodire u uzorak i djelomično se apsorbira te vraća na površinu procesima raspršenja u unutrašnjosti. Difuzna refleksija primjenjuje se kod heterogenih uzoraka ili prašaka i krutina grube površine. [16]

7.3.2. Ramanova spektroskopijska analiza

Ramanova spektroskopija je tehnika ispitivanja energetske stanja molekula u otopinama i energije veza u kristalima koja se temelji na Ramanovu efektu. Ramanov spektar sastoji se od izvora svjetlosti (laser), leća, ulazne i izlazne pukotine, difrakcijske rešetke i detektora. [18] Kao izvor svjetlosti koristi se laserski izvor svjetlosti uske spektralne širine i visoko stabilne valne duljine. Za raspršivanje svjetla mora se koristiti izvor intenzivnog zračenja, obično se koristi polikromator s difrakcijskom rešetkom. S obzirom na slabu raspršenu Ramanovu svjetlost detektor mora biti visoko osjetljiv. U Raman spektrofotometru monokromatsko svjetlo osvjetljava uzorak. Većina svjetlosti se raspršuje elastično, dok mali dio neelastično uzrokujući da raspršena svjetlost ima dužu valnu duljinu od upadne svjetlosti (Stokesov pomak) ili kraću valnu duljinu (Antistokesov pomak). Ramanova spektroskopijska analiza ima mnoge prednosti u odnosu na druge metode analize. Sama tehnika ne zahtjeva nikakvu pripremu uzorka. Uređaj može koristiti vidljivu svjetlost za ispitivanje infracrvenih molekularnih prijelaza eliminirajući potrebu za skupim infracrvenim izvorom svjetlosti i infracrvenim senzorom. Odsutnost Ramanovog raspršenja vodom je jedna od ključnih prednosti, korisna za dobivanje spektara bioloških uzoraka. Za razliku od linija drugih spektrometrijskih tehnika, linije Ramanova spektra osim dviju osnovnih karakteristika, što su frekvencija i intenzitet, posjeduju i treću, a to je stupanj polarizacije ili faktor depolarizacije što omogućuje ispitivanje simetrije molekularnih vibracija i rotacija, tj. usmjerenosti veza u kristalima. [17] Primjenom modernih laserskih izvora, koji omogućuju ispitivanje mikrouzoraka, Ramanova spektroskopija se može koristiti za analizu površina, tankih slojeva, prašaka te svih vrsta otopina i plinova. Ramanova spektroskopija je brza i ne zahtjeva veliku količinu otapala zbog čega se smatra ekološki prihvatljivom metodom. [18]

8. ZAKLJUČAK

Na temelju mnogih istraživanja dokazana je činjenica da plastika koju koristimo svakodnevno predstavlja veliki problem današnjice. Plastika se ne razgrađuje lako, a i nakon razgradnje zaostaju čestice mikro i nano veličina koje kao takve predstavljaju opasnost, posebno za žive organizme. Polieter eter keton (PEEK) je plastični polimer primjenjivan u inženjerstvu, gdje je jako značajan. PEEK ima jako dobra kemijska i mehanička svojstva, dok je biološki inertan te se primjenjuju neke od metoda modifikacije. PEEK je danas primjenjiv u mnogim proizvodima upravo zbog svojih povoljnih svojstava, visoke kvalitete te izvrsne otpornosti na habanje, toplinu te kemijsku i električnu otpornost. Najčešća primjena PEEK-a je u automobilskoj industriji, zrakoplovstvu, medicini i zdravstvu. Analiza PEEK-a u određenom mediju započinje uzimanjem uzoraka i pripremom uzorka za analizu, nakon čega se primjenjuje najpovoljnija metoda analize. Za analizu PEEK-a najčešće se primjenjuju FTIR i Raman spektroskopijska analiza. Unatoč velikoj primjeni PEEK je jako dobro razgradiv materijal i ne predstavlja opasnost u okolišu.

9. LITERATURA

- [1] <https://zeleni-val.com/problem-plastike/> (pristupljeno 25. srpnja 2022.)
- [2] <https://matmatch.com/learn/material/polyether-ether-ketone-peek> (pristupljeno 28. srpnja 2022.)
- [3] K. Đambić, Sintetski polimeri, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek, 2020.
- [4] K. Bule, Ekotoksikološki učinci mikroplastike na okolišne organizme, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [5] K. Bule, K. Zadro, A. Tolić, E. Radin, M. Miloloža, V. Očelić Bulatović, D. Kučić Grgić, Mikroplastika u morskom okolišu Jadrana, Kem. Ind. 69 [5-6], 2020., 303-310
- [6] S. M. Kurtz Ph. D., An Overview of PEEK Biomaterials, PEEK Biomaterials Handbook (Second Edition), 2019, 3-9
- [7] A. M. Diez-Pascual, G. Martinez, M. A. Gomez, Synthesis and Characterization of Poly(ether ether ketone) Derivatives Obtained by Carbonyl Reduction, Odjel za fiziku i tehniku polimera, Institut za znanost i tehnologiju polimera, CSIC, Madrid, Španjolska, 2009.
- [8] <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyetheretherketone-peek-thermoplastic> (pristupljeno 28. srpnja 2022.)
- [9] N. Kumar, S. A. Ramakrishnan, K. G. Lopez, S. Madhu, M. R. D. Ramos, J. Y. H. Fuh, J. Hallinan, C. P. Nolan, L. M. Benneker, B. A. Vellayappan, Can Polyether Ether Ketone Dethrone Titanium as the Choice Implant Material for Metastatic Spine Tumor Surgery?, World Neurosurgery, 148, 2021., 94-109
- [10] S. Kasavan, S. Yusoff, M. F. R. Fakri, R. Siron, Plastic pollution in water ecosystems: A bibliometric analysis from 2000 to 2020, Journal of Cleaner Production, 313, 2021.
- [11] L. Kapetanović, Utjecaj mikroplastike na okoliš i ljudsko zdravlje, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2020.
- [12] A. Radovan, Mikroplastika – nevidljiva prijetnja zdravlju i okolišu, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Zagreb, 2019.
- [13] S. M. Kurtz, Ph.D., Chemical and Radiation Stability of PEEK, PEEK Biomaterials Handbook (Second Edition), 2019, 83-87

- [14] dos Santos F.S.F., Vieira M., da Silva H.N., Tomás H., Fook M.V.L., Surface Bioactivation of Polyether Ether Ketone (PEEK) by Sulfuric Acid and Piranha Solution: Influence of the Modification Route in Capacity for Inducing Cell Growth, *Biomolecules* 2021, 11, 1260.
- [15] V. Čačić, Opterećenje rijeke Save plastikom, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2022.
- [16] A. Peršin, Identifikacija polimernih ambalažnih materijala FTIR spektroskopijom, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [17] M. Barer, Z. Major, G. Pinter, Elevated pitting wear of injection molded polyetheretherketone (PEEK) rolls, *Wear* 297 (2013.) 1052-1063
- [18] I. Bajan, Ramanova spektroskopija kofeina, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2020.

