

# Razvoj analitičkih metoda određivanja mikroplastike u okolišu

---

**Prskalo, Helena**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:862301>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-10**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Helena Prskalo

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, veljača 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Helena Prskalo

RAZVOJ ANALITIČKIH METODA ODREĐIVANJA MIKROPLASTIKE U OKOLIŠU

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

dr. sc. Matija Cvetnić, asistent

dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Zagreb, veljača 2021.

## Sažetak

Mikroplastika, kao tvar koja onečišćuje okoliš, postala je predmetom brojnih istraživanja. Njezina identifikacija postiže se povezivanjem različitih analitičkih metoda. Polietilen niske gustoće (LDPE), kao jedan od najčešćih polimera od kojih nastaje mikroplastika, podvrgava se pirolizi na različitim temperaturama, u različitom vremenu i s različitim početnim masama uzorka, rezultirat će nastajanjem plina, ulja i čađe. Temperatura je glavni parameter koji utječe na proces pirolize. Plinskom kromatografijom povezanom s masenom spektroskopijom (GC/MS) analizira se sastav nastalog plina. Plinovi koji nastaju su alkani i alkeni (propan, 1-buten, 2-buten, ciklobutan). FTIR spektroskopijom omogućena je analiza nastalog ulja i krutog ostatka kojom je potvrđeno da se radi o ugljikovodicima.

Ključne riječi: mikroplastika, okoliš, LDPE, piroliza, GC/MS metoda, FTIR

## Summary

Microplastics, as a substance that pollutes the environment, has become the subject of numerous researches. Its identification is accomplished by linking different analytic methods. Low density polyethylene (LDPE), as one of the most common polymers from which microplastics are formed, is submitted to pyrolysis at different temperatures, in different time and with different masses of the sample, will result in the formation of gas, oil and char. Temperature is the main parameter that affect the pyrolysis process. Gas chromatography associated with mass spectroscopy (GC/MS) analyzes the composition of the resulting gas. Gases produced are alkanes and alkenes (propane, 1-buten, 2-buten, cyclobutan). With FTIR spectroscopy, an analysis of the resulting oil and solid residue was made possible confirming that it is hydrocarbons.

Key – words: microplastics, environment, LDPE, pyrolysis, GC/MS method, FTIR

## Sadržaj

1. Uvod .....	1
2. Opći dio .....	2
2.1. Mikroplastika u okolišu.....	2
2.1.1. Mikroplastika.....	2
2.1.2. Utjecaj mikroplastike na okoliš i žive organizme .....	3
2.2. Kromatografske metode .....	5
2.2.1. HPLC metode .....	5
2.2.2. Plinska kromatografija [11] .....	6
2.3. Spektroskopske metode.....	7
2.4. Vežane metode .....	9
2.4.1. GC/MS metoda.....	9
2.4.2. Proliza - GC/MS .....	10
2.5. Metode dizajniranja eksperimentalnog postupka.....	12
2.5.1. Box-Behnkenov model dizajniranja [18] .....	12
3. Eksperimentalni dio.....	14
3.1. Materijali i instrumenti.....	14
3.2. Kronologija i metode rada.....	17
4. Rezultati i rasprava .....	19
5. Zaključak .....	33
6. Literatura .....	34

## 1. Uvod

Posljednjih godina onečišćenje okoliša mikroplastikom privlači povećanu pozornost znanstvenika i javnosti. Mikroplastiku se može definirati kao manje dijelove plastike veličine manje od 5 mm čije dimenzije nisu ispod 333  $\mu\text{m}$ . Negativni ili potencijalno negativni učinci mikroplastike mogu uključivati fizičko oštećenje organizma prilikom gutanja i ulaska čestica mikroplastike u probavni sustav živog organizma, toksične učinke koji mogu biti posljedica sorbiranih supstanci na površini mikroplastike ili toksičnosti koja proizlazi iz sastava polimera i aditiva koji im se dodaju u njihovoj proizvodnji. [1,2]

Najčešće vrste polimera koje se nalaze među mikroplastikom su: polietilen niske i visoke gustoće, polipropilen, polivinil klorid, polistiren i polietilen tereftalat. Njihova identifikacija temelji se na spektroskopskim i/ili termoanalitičkim metodama. Spektroskopske metode su nedestruktivne i kao takve su prepoznate kao vrlo dobre metode za analizu uzoraka mikroplastike iz okoliša. Među njih ubrajamo: infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom (FTIR) i Ramanovu spektroskopiju. [3] FTIR spektroskopija omogućuje nam određivanje funkcionalnih skupina prisutnih u ispitivanom uzorku. [4] Među termoanalitičkim metodama, metoda pirolize povezane s plinskom kromatografijom i masenom spektroskopijom pokazala se kao vrlo uspješna. Piroliza omogućuje termalno cijepanje polimernog lanca pri visokoj temperaturi i atmosferi u kojoj nije prisutan kisik pri čemu nastaju karakteristični plinoviti pirolitički produkti koji se kvalitativno određuju plinskom kromatografijom. [1, 3]

Spajanje različitih analitičkih metoda rezultira vrlo uspješnim kvalitativnim i kvantitativnim određivanjem različitih čestica i spojeva. Ako je uzorak mikroplastika iz okoliša, prvo se podvrgava pirolizi na određenim temperaturama i bez prisutnosti kisika. Kao pirolitički produkti nastaju plin, ulje i čađa. Plinska kromatografija povezana s masenom spektroskopijom omogućit će identifikaciju plinova, a FTIR spektroskopija analizu uljaste komponente nastale pirolitičkim procesom.

## 2. Opći dio

### 2.1. Mikroplastika u okolišu

#### 2.1.1. Mikroplastika

Izraz “mikroplastika” prvi put je upotrebljen 2004. godine kako bi se opisali sićušni fragmenti plastike veličine približno 50 mikrometara ( $\mu\text{m}$ ) nađenih u vodama i sedimentima. U današnje vrijeme pod pojmom “mikroplastike” podrazumijeva se naziv za heterogenu smjesu čestica čija veličina promjera iznosi od nekoliko mikrona (mikrometara) do nekoliko milimetara uključujući čestice različitih oblika od potpuno sferičnih čestica do izduženih vlakana. Prema tome mikroplastika uključuje posebnu vrstu čestica koje se razlikuju po veličini, obliku, boji, specifičnoj gustoći, kemijskom sastavu i drugim karakteristikama. [5]

Mikroplastika je novo perzistentno onečišćivalo u okolišu koje se u zadnje vrijeme sve više istražuje. Mikroplastika je široko raširena po svijetu, može se naći u slatkim i slanim vodama, uključujući i sediment. Proces degradacije plastike vrlo je spor i razgrađuje se do najmanjih dijelova djelovanjem sunčeva zračenja ili pod utjecajem fizikalnih, kemijskih i bioloških faktora tijekom dugog vremena. [6]

Mali komadi plastike veličine u mikrometrima ulaze izravno u okoliš, dok se veći komadi konstantno podležni degradaciji ili fragmentiranju koji vode do formiranja manjih oblika. Degradacija je kemijska promjena reduciranja srednje molekulske mase polimera. Najčešće korišteni oblici polimera, kao što su polietilen i polipropilen, imaju veliku molekulsku masu i nisu biorazgradivi. Međutim, kada dospiju u morsko okruženje, podložni su fotooksidativnoj degradaciji pomoću sunčeva UV zračenja koju prati termalna i/ili kemijska degradacija. Nakon toga može uslijediti biodegradacija gdje mikrobi djeluju i degradiraju čestice plastike. Bilo kakav značajan oblik degradacije mijenja plastiku i materijal postaje toliko krhak da se raspada do najmanjih fragmenata kada se nađe u morskoj okolini. [7]

Mikroplastika u okoliš dolazi kao primarna ili sekundarna mikroplastika. Čestice mogu ulaziti direktno u okoliš kao primarna mikroplastika koja se definira kao mikroplastika koja se proizvodi za različite namjene, u industrijske svrhe ili za kozmetičke proizvode. S druge strane, sekundarna mikroplastika nastaje degradacijom plastike većih veličina u okolišu. Sekundarna



plastika može biti posljedica abrazije komadića plastike na površini zemlje, gdje mogu doći pod utjecaj UV svjetla, ili u unutrašnjosti tla. [8]

Polimeri se rijetko kada upotrebljavani kao čiste supstance. Često se miješaju s aditivima kako bi im se poboljšala svojstva, ali ti isti aditivi koji se dodaju plastici, kao što su ftalati i bisfenol A, imaju negativan utjecaj na ljude i životinje. Također, hidrofobna onečišćivala, koja se mogu nalaziti u morskoj vodi, mogu se adsorbirati na komadiće plastike u uobičajenim uvjetima okoliša. Većina tih zagađivala su otporna, bioakumulativna i toksična te kao takvi prijete ljudskom zdravlju i zdravlju okoliša. [7]

Plastika su sintetički materijali koji se modeliranjem pretvaraju u bilo kakav oblik. Plastika je višefunkcionalni materijal koji je prihvatljive cijene, lagan, jak, izdržljiv i nekorodirajući materijal. Plastiku izgrađuju dugački polimerni lanci koji se sastoje od organskih ili anorganskih molekula. Trenutno, široko najkorištenija sintetska plastika su: polietilen (PE) niske i visoke gustoće, polipropilen (PP), polivinil klorid (PVC), polistiren (PS) i polietilen tereftalat (PET). Sva navedena plastika predstavlja približno 90% ukupne svjetske proizvodnje plastike. Također, široko je prihvaćeno da većina zagađenja obala i marina uključuje prethodno spomenute materijale. [7]

### *2.1.2. Utjecaj mikroplastike na okoliš i žive organizme*

Svakodnevno se koristi više stotina milijuna tona plastike i to većina za jednokratnu upotrebu pa se može reći da vlada “doba plastike”. Istraživanjem utjecaja plastike na okoliš, dovelo je do zapažanja mikroplastike, čestica koje su često manje od 1 mm i to veličine nekoliko mikrometara. Takva vrsta plastike, zvana mikroplastika, postala je novi problem zbog dva glavna razloga. Prvi razlog je što je mikroplastika dovoljno male veličine kako bi ušla u žive organizme i tako se akumulirala u hranidbeni lanac, a drugi razlog predstavlja mogućnost sorbiranja zagađivala na površinu mikroplastike. [8]

Problemi vezani uz povećanje zagađenja plastikom mora i oceana teme su sve većeg broja ekoloških, bioloških, socijalnih i ekonomskih istraživanja. Već je pokazano da smeće s obala i marina, te plastika povezana uz turizam i druga makroplastična zagađenja uzrokuju ekološke i estetske probleme, među kojima se mikroplastika posebno ističe jer služi kao učinkoviti

prikupljač različitih toksina i kemijskih zagađivala te ima mogućnost ulaska u hranidbeni lanac kroz hranu koja se svakodnevno konzumira. [5]

Interes oko mikroplastike posljedica je potencijalnog štetnog djelovanja koje može uzrokovati na ljude i druge žive organizme. Djelovanje na okoliš može biti podijeljeno na: fizičko, biološko i kemijsko. Uglavnom se odnosi na morsko okruženje, ali se može odnositi i na slatke vode. Kemijski i biološki utjecaj imaju glavnu ulogu. Nakon ulaska mikroplastike u probavni sustav, dolazi do toksičnog utjecaja na ljude i žive organizme kroz razne puteve i mehanizme. Polimerni materijali korišteni u proizvodnji plastike i aditivi koji im se dodaju mogu biti toksični. Još važnije je naglasiti kako se različiti toksini iz vode mogu sorbirati na površinu mikroplastike te ulaskom u ljudski ili životinjski organizam mogu se naknadno desorbirati unutar tijela čovjeka ili životinje i štetno djelovati. [9]

Tijekom proizvodnje plastike dodaju se različiti aditivi kako bi se poboljšala fizikalna svojstva materijala kao što su boja, čvrstoća, otpornost, zapaljivosti. Mogu biti niskomolekularni ili polimerni, građeni od organskih ili anorganskih tvari. Najčešći aditivi koriste se kao plastifikatori koji služe za poboljšanje plastičnosti i viskoznosti. Tako se, na primjer, kod proizvodnje polivinilklorida kao plastifikatori dodaju ftalati i bisfenol A kako bi se smanjila njegova degradacija pod utjecajem temperature i svjetla. Može se predvidjeti mogućnost akumuliranja tih aditiva u ljudskom tijelu kroz bioakumulacijski proces što predstavlja opasnost jer su neki od tih aditiva poznati kao endokrini toksini. Istraživanjima je potvrđeno kako su aditivi poput: bisfenola A, tetrabrombisfenola A i ftalata prisutni u ljudskom tijelu. Također, teški metali kao krom, kadmij i olovo koji se koriste u proizvodnji bojila, stabilizatora i plastifikatora mogu preko plastike ući u hranidbeni lanac i tako se akumulirati u ljudskom organizmu. [9]

## 2.2. Kromatografske metode

### 2.2.1. HPLC metode

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) je separacijska tehnika koja se koristi za analizu visokog broja kemijskih zagađivala iz okoliša. Vrijedna je metoda za analizu termički nestabilnih spojeva koji se raspadaju zagrijavanjem u sustavu plinske kromatografije i za analizu velikih molekula koje ne mogu prijeći u plinovito agregatno stanje u početnom dijelu injektora plinskog kromatografa. Tekućinska kromatografija dobila je ime po mobilnoj fazi koja je u tekućinskom stanju, koja može biti organsko otapalo, voda ili smjesa ta dva otapala. [10]

HPLC instrument sastoji se od injektora, separacijske kolone, detektora i računala za primanje i obradu podataka. Korištenje tekuće faze kao mobilne faze utječe na izradu i konstrukciju materijala elemenata od kojih se sastoji HPLC instrument. Ekstrahirani uzorak ili vodeni uzorak uvodi se u separacijsku kolonu kroz injekcijsku petlju koja može biti programirana da prima različite volumene uzorka (od 5  $\mu$ L do 5 mL). HPLC kolone, u usporedbi s GC kolonama, su kraće i uže, čija se dužina kreće od 10 cm do 25 cm, a unutarnji promjer od 2 mm do 4.6 mm. Kolone su ispunjene inertnim materijalima poput silike ili otpornih polimera te je punjena stacionarnom fazom. HPLC normalnih faza ima mobilnu fazu koja je manje polarna od stacionarne faze, dok je kod HPLC-a obrnutih faza mobilna faza više polarna od stacionarne faze. HPLC reverznih faza je metoda koja se primjenjuje za analize uzoraka iz okoliša. Kako bi tekućinska kromatografija bila učinkovita, uzorci moraju biti mješljivi s mobilnom fazom. Separacija je moguća zbog specifičnih interakcija između molekula analita s mobilnom i stacionarnom fazom. Kako bi se smanjilo vrijeme analize, koristi se gradijentno eluiranje, a s polarnošću mobilne faze povećava se otapanje tijekom analize. Moguće je pomiješati četiri različita otapala različite polarnosti kako bi se postigla najbrža i najučinkovitija separacija. [10]

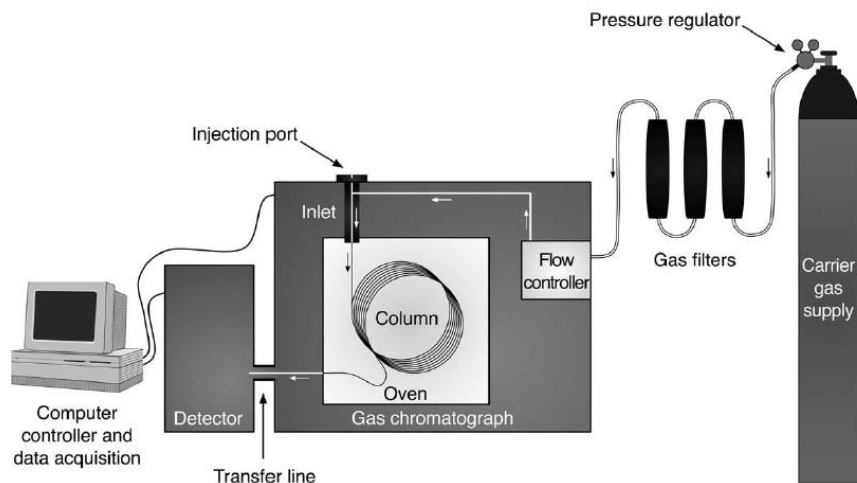
Različite vrste detektora mogu biti dio HPLC uređaja kao što su: UV/VIS fotometar, koji je neselektivan detektor koji identificira većinu organskih spojeva, zatim fluorometar koji je selektivni detektor za spojeve koji imaju fluorescentni emisijski spektar, UV/VIS detektor s nizom dioda koji je univerzalni detektor za većinu organskih molekula i dovodi do potpune identifikacije te maseni spektrometar kao univerzalni detektor. [10]

Tekućinska kromatografija primjenjuje se za kvantifikaciju mikroplastike. Metoda daje prednost različitoj topljivosti plastike. Prikladna otapala koriste se za otapanje različitih polimera, na

primjer, tetrahidrofuran i heksafluoroizopropanol mogu otopiti PS i PET. Nakon izvedbe polimerne ekstrakcije, uzorci mogu biti podvrgnuti analizi HPLC-om spojenim sa sustavom za isključenje po veličini. Ako se ne može odrediti veličina čestica plastike, ova metoda ima visoku obnovljivost i može kvantificirati mikroplastiku. Međutim, ova metoda još nije primjenjiva za realne uzorke vode iz okoliša, većina istraživanja koristi ovu metodu za analizu mikroplastike u uzorcima čiste vode. [9]

### 2.2.2. Plinska kromatografija [11]

Plinska kromatografija je separacijska tehnika koja omogućuje separaciju kompleksnih smjesa temeljenu na razlici točke vrelišta/tlaka pare i polarnosti. Iako je kromatografija izumljena početkom dvadesetog stoljeća, plinska se kromatografija pojavljuje tek 1952. godine u znanstvenom članku znanstvenika Jamesa i Martina u kojem su plinskom kromatografijom razdvojili isparljive masne kiseline. Plinska kromatografija se, također, odnosi na plinsko-tekućinsku kromatografiju (eng. *gas-liquid chromatography*, GLC) koja je posebni oblik kromatografije koja koristi inertni plin kao mobilnu fazu, a tekućinu kao stacionarnu fazu.



**Slika 1.** Plinski kromatograf i njegove glavne sastavnice.

Princip rada plinske kromatografije je uvođenje uzorka kroz injektor kod koje je plin nosilac mobilna faza, koji prolazeći kroz injektor potiskuje uzorak u kolonu u kojoj je stacionarna faza. Kolona je ograđena u temperaturno kontroliranim uvjetima. Separacija se zbiva tijekom prolaska smjese uzorka kroz kolonu. Kada separirane komponente ispitivanog uzorka izađu iz kolone, dolaze na detektor koji daje električni signal koji je proporcionalan količini eluiranog analita.

Mobilna faza u plinskom kromatografskom sustavu naziva se plinom nosiocem. Plin nosilac je inertni plin koji ne reagira s analitom. Izbor plina nosioca temelji se na vrsti detektora koji se koristi ili, ako je nekoliko plinova pogodno za sustav, o njihovoj učinkovitosti i dostupnosti. Najčešće korišteni plinovi nosioci za kapilarnu plinsku kromatografiju su: helij (He), vodik (H<sub>2</sub>) i dušik (N<sub>2</sub>). Učinkovitost takvog kromatografskog sustava s jednim od prije navedenih plinova nosioca ovisit će o protoku izraženom u mL/min, također, može se izraziti kao srednja linearna brzina izražena u cm/s. Nadalje, odabir odgovarajućeg plina nosioca ovisit će o tome kako se on ponaša u specifičnim radnim uvjetima kromatografskog sustava, a učinkovitiji plin nosilac bit će onaj koji ima veću vrijednost srednje linearne brzine.

### **2.3. Spektroskopske metode**

FTIR spektroskopija je metoda koja se temelji na određivanju interakcija između infracrvenog zračenja i uzorka koji može biti u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju. Mjeri se frekvencija pri kojoj uzorak apsorbira i intenzitet apsorpcije. Pomoću frekvencije identificira se kemijski sastav uzorka zbog činjenice da su funkcionalne grupe spojeva odgovorne za apsorpciju zračenja pri različitim frekvencijama. Koncentracija komponenata uzorka određuje se pomoću intenziteta apsorpcije. Spektar je dvodimenzionalni grafički prikaz čije osi prikazuju intenzitet i frekvenciju apsorpcije određivanog uzorka. [4]

Infracrveno zračenje dio je elektromagnetskog spektra koji se nalazi između vidljivog dijela spektra i mikrovalova. FTIR spektroskopija koristi se za kvantitativnu i kvalitativnu analizu svih spojeva jer pokazuju karakteristične vrijednosti apsorpcije i emisije u području infracrvenog zračenja. U istraživanjima vezanim za okoliš, FTIR spektroskopija koristi se za analizu sastava i strukture raznih uzoraka uzetih iz okoliša. Također, analizom se može odrediti priroda zagađivala, ali i mehanizam vezanja ako je zagađivalo uklonjeno sorpcijom. [4]

FTIR spektroskopija nudi mogućnost točne identifikacije uzoraka plastike prema njihovim karakterističnim IR spektrima. Energija infracrvenog zračenja kojom se pobuđuju posebne vibracije molekula ovisit će o valnoj duljini koju apsorbira ispitivana količina uzorka koja će uzrokovati nastanak karakterističnog IR spektra. Plastika posjeduje visoko specifične IR spektre s karakterističnim vrpčama što IR spektroskopiju čini adekvatnom metodom za identifikaciju mikroplastike. FTIR spektroskopija daje dodatne informacije o fizikalno-kemijskim svojstvima prikupljenih uzoraka plastike mjereći intenzitet oksidacije. [12]

Ramanova spektroskopija jedna je od uspješnih metoda koja se koristi u identifikaciji mikroplastike iz različitih uzoraka uzetih iz okoliša. Uzorci se ozračuju monokromatskim zračenjem pomoću lasera, koji ovisno o građi, stvara zračenje valne duljine između 500 i 800 nm. Slično kao IR spektroskopija kao rezultat dobiva se spektar kao posljedica induciranih vibracija materijala ispitivanog uzorka. Ova metoda uglavnom može identificirati aromatske spojeve, C-H veze i dvostruke C=C veze. Iako je Ramanova spektroskopija relativno neosjetljiva na vodu, potrebno je prethodno čišćenje mikroplastike zbog jakih interferencija (fluorescentni signali) koje stvaraju biološka organska i anorganska onečišćenja. [12, 13]

Ramanovi spektri daju slične informacije kao i IR spektri. Međutim, postoji temeljna fizička razlika između FTIR i Ramanove spektroskopije. IR apsorpcija ovisi o promjeni stalnog dipolnog momenta kemijskih veza što vodi do vrlo dobrog prepoznavanja polarnih funkcionalnih grupa. S druge strane, Ramanova spektroskopija ovisi o promjeni polarizibilnosti kemijske veze, pri čemu se aromatske veze, C-H i C=C veze lako pobuđuju. [14]

## 2.4. Vezane metode

### 2.4.1. GC/MS metoda

#### 2.4.1.1. Plinska kromatografija povezana s masenim spektrometrom

Maseni spektrometar je instrument za stvaranje i analizu smjese iona za komponente koje se razlikuju po masi, preciznije za maseno određivanje i kvantifikaciju. Da bi se supstance analizirale, dovode se do ionizatora gdje se ioniziraju. U GC/MS sustavu konstantan je prijenos tvari plinom nositeljem do ionizatora. Maseni spektrometri razlikuju se po konstrukciji analizatora. Masena separacija postiže se temeljenom na omjeru vrijednosti mase i naboja ( $m/z$ ). U GC/MS analizi ioni su generalno jednostruko nabijeni pa omjer mase i naboja daje izravnu vrijednost mase. Učinkovitost masenog spektrometra određuje razlučivost između uzoraka malih razlika masa, opseg masa i ionska transmisija kojima se postiže visoka osjetljivost. [15]

Maseni spektrometar daje strukturalne informacije provodeći kemijske spojeve kroz niz procesa koji daju maseni spektar. Na kemijske spojeve koji ulaze u maseni spektrometar djeluje se energijom koja će prouzrokovati ionizaciju i fragmentaciju tih spojeva u mnoge ione. Ioni su odvojeni na temelju omjera mase i naboja ( $m/z$ ) i tako detektirani. Relativna količina iona različitih vrijednosti omjera mase i naboja prikazani su na masenom spektru koji je vizualni prikaz omjera mase i naboja na x-osi i zastupljenosti pojedinog iona na y-osi. Najintenzivniji pik na spektru čija vrijednost je 100% naziva se osnovnim pikom

Kada je maseni spektrometar spojen s GC instrumentom, uvođenje uzorka provodi se izravno i kontinuirano iz izlaza kromatografske kolone do masenog spektrometra preko zagrijanog sučelja. Nakon uvođenja uzorka u maseni spektrometar slijedi proces ionizacije i fragmentacije u ionizirajućoj komori. Bombardiranjem neutralnih molekula strujom elektrona nastaju nabijeni ioni i fragmentirane molekule. Ionizacija može biti jaka ili slaba. Jaka ionizacija pruža veću energiju molekulama što rezultira veće fragmente molekula, s druge strane, slaba ionizacija prenosi manje energije molekulama koje se analiziraju i dobivaju se nabijeni dijelovi molekule koji su u blagoj ekscitaciji te su skloni manjoj fragmentaciji. Jaka ionizacija naziva se elektronskom ionizacijom ili elektronskim bombardiranjem. Zatim slijedi ubrzavanje iona kroz maseni filter (analizator) u kojem dolazi do razdvajanja na temelju omjera mase i naboja. Nakon separacije ioni dolaze do detektora gdje se količina iona mjeri i zabilježava, a cijeli sustav je pod vakuumom. [11]

#### 2.4.1.2. *Headspace* tehnika [15]

*Headspace* tehnika je instrumentalna tehnika za pripremu uzoraka kojom se na jednostavan način omogućuje prijenos tvari za GC/MS analizu. Temelji se odvajanju tvari iz matriksa uzorka isparavanjem tvari. Ekstrakcija analita događa se podjelom jako ili srednje hlapljivih supstanci između matriksa i plinske faze iznad uzorka. Nakon razdvajanja dolazi do uspostave ravnoteže. Plinska faza sadrži kvalitativno i kvantitativno reprezentativnu količinu uzorka i spremna je za daljnju analizu komponenata koje se trebaju odrediti. Sve nehlapljive komponente ostaju u *headspace* viali i ne analiziraju se te je tako spajanje *headspace* instrumenta na GC/MS sustav prikladna radnja. Kako interferirajuća organska matrica nije uključena, postiže se duže trajanje instrumenta i visoka vrijednost osjetljivosti.

Ograničavajući faktor spajanja *headspace* analize s GC/MS sustavom je izlazak vlage iz uzorka. U tom slučaju, voda može ometati isparene komponente uzorka na početku GC kolone. Pogoršanje rezolucije plinske kromatografije može se izbjeći odabirom odgovarajućeg polarnog i tankog filma GC kolone tako da uklanja vodu prije injektiranja uzorka.

*Headspace* tehnika je vrlo prilagodljiva metoda i primjenjuje se za različite vrste uzoraka. Većinom se koriste matrice uzorka koje su u tekućem ili čvrstom stanju, ali i uzorci u plinovitom stanju mogu se precizno i uredno analizirati ovom metodom. Spajanjem *headspace* metode s GC/MS sustavom omogućeno je kako kvalitativno tako i kvantitativno određivanje ispitivanih tvari.

#### 2.4.2. *Piroliza - GC/MS*

Piroliza je proces termalne degradacije dugačkih lanaca polimernih molekula na manje kompleksne molekule pod utjecajem temperature i tlaka. Proces zahtijeva veliku količinu topline u kratkom vremenu i bez prisustva kisika. Tijekom pirolize nastaju tri glavna produkta, a to su: plin, ulje i čađa koji su vrlo važni produkti za industriju posebno za proizvodnju i rafinerije. (16)

Piroliza se počela koristiti uz GC/MS metodu zbog uzoraka koji se ne mogu separirati plinskom kromatografijom jer se ne mogu desorbirati iz matriksa ili ispariti bez raspadanja. U analitičkoj pirolizi djeluje se velikom količinom energije na uzorak koji se raspada na fragmente koji se mogu identificirati plinskom kromatografijom. Reakcija pirolize inicijalno uključuje termičko



cijepanje C-C veze, na primjer, u slučaju polimera. Temperaturno inducirana kemijska reakcija između produkata nastalih pirolizom je jedna od neželjenih reakcija i prevenira se tako da se što brže postigne temperatura pirolitičke reakcije. Reakcija pirolize ovisi o temperaturi sustava. Kako bi nastala poželjna smjesa pirolitičkih produkata koja se može kvantificirati, brzina zagrijavanja i pirolitička temperatura trebale bi se održavati konstantnim. Količina uzorka koja se kvantificira mora odgovarati kapacitetu komercijalnih silikatnih kapilarnih kolona. Uobičajeno je izražena u mikrogramskim količinama ili čak i manjim, nanogramskim. Mala količina uzorka je poželjna za identifikaciju tijekom pirolize jer učinkovitost postupka raste kako je količina uzorka manja jer se tako dobiva brži prijenos topline kroz uzorak te su sekundarne reakcije inhibirane. Zbog male količine uzorka i visoke učinkovitosti, piroliza postaje vrlo korisna, a spajanjem s GC/MS metodom primjenjuje se za analizu polimera, analizama vezanim uz okoliš, analizi hrane, u forenzici. [15]

Piroliza povezana s plinskom kromatografijom i masenom spektroskopijom destruktivna je metoda koja se primjenjuje za karakterizaciju mikroplastike, njezinu identifikaciju, određivanje vrste polimera i analizu produkata nastalih termalnom degradacijom mikroplastike. Korištenjem ove tehnike nije potrebna prethodna obrada uzorka jer se izravno ispituje uzorak polimera u čvrstom stanju gdje je za jedno mjerenje potrebna mala količina uzorka koje se analizira (5 - 200 µg). Py-GC-MS ne koristi se samo za identifikaciju vrste polimera, već i za određivanje organskih aditiva koji im se dodaju za bolja svojstva. Tako je identifikacijom uzoraka čestica PE, PP, PS, PA, kloriranog PE iz sedimenta s obale pronađeno da uzorci polimera sadrže i aditive poput: dietilheksil ftalata, dibutil - ftalata, dietil - ftalata, diizobutil ftalata, dimetil ftalata i benzaldehida.

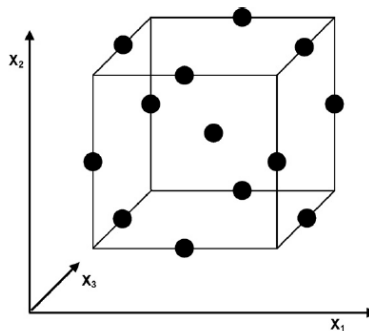
Koristeći Py-GC-MS metodu samu po sebi ne određuje se količina, vrsta ili morfologija mikroplastike, već se samo dobiva maseni spektar polimera po uzorku što zahtijeva prethodnu selekciju mikroplastike optičkim metodama. To sve vodi prema tome da se piroliza povezana s plinskom kromatografijom i masenom spektroskopijom jedino koristi kao metoda kojom se potvrđuje sastav analizirane mikroplastike. Nadalje, dok se u nekim slučajevima analize zahtijeva mala količina uzorka za određivanje što može biti prednost, ta limitirajuća količina može kompromitirati reprezentativnost sastava uzorka ako se promatra kompleksni uzorak iz okoliša kojeg se ne nalazi homogenog na maloj skali. Zbog toga razvila se nova tehnika kao što

je termo-ekstrakcija i desorpcija povezana s plinskom kromatografijom i masenom spektrometrijom. Takva metoda spaja termogravimetrijsku analizu (TGA) i termalnu desorpciju, plinsku kromatografiju i masenu spektrometriju dajući brzu analizu i kvantifikaciju uzoraka mikroplastike pet poznatih polimera (PE, PP, PS, PA i PET) uzetih iz okoliša osiguravajući reprezentativnost sastava te bez prethodnog selektiranja mikroplastike iz uzorka. [17]

## 2.5. Metode dizajniranja eksperimentalnog postupka

### 2.5.1. Box-Behnkenov model dizajniranja [18]

Kemometrijski alati primjenjuju se za optimizaciju analitičkih metoda jer se pomoću njih može smanjiti broj eksperimenata koji se trebaju napraviti što rezultira smanjeno korištenje reagensa i uštedu vremena i rada u laboratoriju što se smatra jednom od njihovih prednosti. Box-Behnkenov dizajn je alat za multivarijabilnu optimizaciju. Ako se uzimaju tri faktora, grafički će prikazivati kubičnu kocku sa središnjom točkom u središtu kocke i središnjim točkama u središtima svih bridova kako prikazuje slika 1.



**Slika 2.** Kubična kocka sa svim središtima prema Box-Behnkenovu modelu.

Broj eksperimenata ( $N$ ) kojeg zahtijeva Box-Behnkenov dizajn definira se kao:

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (1)$$

gdje je  $k$  broj faktora, a  $C_0$  broj svih središnjih točaka.

Jedna od prednosti Box-Behnkenova dizajna je ta što ne sadrži kombinacije u kojima su svi faktori simultano u svojim najvišim ili najnižim vrijednostima. Stoga je ovaj dizajn koristan za izbjegavanje eksperimenata koji se trebaju izrađivati u ekstremnim uvjetima pri kojima se mogu dobiti nezadovoljavajući rezultati.

Box-Behnkenov dizajn primjenjuje se u optimizaciji raznih analitičkih metoda kao što su: spektroskopske, kromatografske, elektroanalitičke metode, u kapilarnoj elektroforezi, sorpcijskim i enzimskim procesima.

### 3. Eksperimentalni dio

Eksperimentalni dio diplomskog rada izrađen je u laboratoriju tvrtke Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije *Comprehensive Water Technology*.

#### 3.1. Materijali i instrumenti

Materijal koji je korišten u eksperimentalnom dijelu diplomskog rada je polietilen niske gustoće (*eng. low density polyethylene, LDPE*) u granulama, bezbojan i bez dodanih aditiva.

Pirolizator, GC/MS instrument Clarus 500 i FTIR-8400S su instrumenti koji su korišteni tijekom izrade diplomskog rada i prikazani su na slikama 3, 4 i 5.

Pirolizator, kojeg prikazuje slika 3, konstruiran je na fakultetu, a sastoji se od reaktora, termometra i kivete koja se spaja na izvor inertnog plina kako bi se stvorila inertna atmosfera.



**Slika 3.** Pirolizator

Slika 4 prikazuje plinski kromatograf spojen s masenim spektrometrom Clarus 500 čiji je proizvođač PerkinElmer.



**Slika 4.** GC/MS instrument Clarus 500

Kolona koja se koristi u GC/MS instrumentu je Agilent kolona DB-5MS, a njene karakteristike prikazane su u Tablici 1.

**Tablica 1.** Karakteristike Agilent kolone DB-5MS.

minimalna temperatura	-60 °C
maksimalna temperatura	325/350 °C
kapilarno punjenje	stopljeni silicijev dioksid (fused silica)
duljina kolone	30 m
unutarnji promjer	0.25 mm
debljina filma	0.5 µm
polarnost	niska

Temperatura zagrijavanja GC instrumenta zadaje se i kreće od 45 °C (5 min) do 150 °C (2 min) uz 4 °C/min, zatim do 250 °C (5 min) uz 5 °C/min i na kraju do 275 °C (15 min) uz 10 °C/min za analizu plinova nastalih pirolitičkim procesom za svaki pojedini eksperiment. GC kolona DB-5MS zagrijava se od 45 °C (5 min) do 150 °C (3 min) uz 3°C/min, zatim do 220 °C (5 min) uz 4 °C/min. Kao plin nositelj koristi se helij koji je pod tlakom od 155 kPa, linearne brzine 27 cm/s uz konstantni protok od 1 mL/min. Maseni spektri snimaju se pri energiji ionizacije od 70 eV, a interval omjera mase i naboja,  $m/z$ , iznosi 15 - 300.

FTIR-8400S je treći korišteni instrument čiji je proizvođač tvrtka Shimadzu koji je prikazan na slici 4, a njegovi tehnički podaci u tablici 2. Mjeri se apsorbancija pri valnim duljinama koje su u intervalu od 400  $\text{cm}^{-1}$  do 5000  $\text{cm}^{-1}$  i rezoluciji 4  $\text{cm}^{-1}$ .



**Slika 5.** Instrument FTIR-8400S

**Tablica 2.** Tehnički podaci FTIR-8400S instrumenta.

interferometar	vrsta Michelson, upadni kut 30°
optički sustav	jednozračni sustav
razdjelnik svjetlosnog snopa	pločica germanija premazana KBr
izvor svjetlosti	keramika visokog sjaja
detektor	temperaturno kontrolirani visoko osjetljivi detektor
S/N omjer	veći od 20000:1
raspon valnih duljina	7800 $\text{cm}^{-1}$ – 350 $\text{cm}^{-1}$
rezolucija	0.85, 1, 2, 4, 8, 16 $\text{cm}^{-1}$

### 3.2. Kronologija i metode rada

Eksperimentalni dio diplomskog rada proveden je prema Box-Behnkenovu dizajnu eksperimenta. Glavna tri parametra čije se vrijednosti mijenjaju jesu: temperatura,  $T$ , vrijeme,  $t$  i masa uzorka polietilena niske gustoće,  $m$ . Promatra se masa uzorka u intervalu od 0.1 g do 1 g i vremenu od 15 min do 60 min. Provede se dva eksperimenta u kojima iznosi mase i vremena ostaju isti, dok se mijenjaju vrijednosti temperature. Tako je u prvom eksperimentu temperatura u intervalu 300 - 500 °C, dok je u drugom eksperimentu 400 - 520 °C. Tablica 3 prikazuje vrijednosti triju parametara u dva različita eksperimenta u kojem se temperature u prvom stupcu odnose na prvi eksperiment, dok se temperature u drugom stupcu odnose na drugi eksperiment.

**Tablica 3.** Vrijednosti triju parametara prema Box-Behnkenovu dizajnu u dva eksperimenta.

eksperiment 1	eksperiment 2		
$T/^{\circ}C$	$T/^{\circ}C$	$t/min$	$m/g$
300	400	15	0.55
300	400	37.5	0.1
300	400	37.5	1
300	400	60	0.55
400	460	15	0.1
400	460	15	1
400	460	37.5	0.55
400	460	60	0.1
400	460	60	1
500	520	15	0.55
500	520	37.5	0.1
500	520	37.5	1
500	520	60	0.55

Svaki je eksperiment prvo započinjao mjerenjem mase kivete bez uzorka, nakon čega se stavljala željena masa uzorka. Dušik s protokom od 150 mL/min spajao se na kivetu kako bi nastala inertna atmosfera. Nakon upuhivanja dušika, kiveta s uzorkom stavljala se u reaktor na željenu zagrijanu temperaturu. Prate se promjene koje se događaju u željenom vremenu. Na kraju pokusa, uzima se uzorak plina koji je nastao u željenim uvjetima prema Box-Behnkenovu dizajnu, prenosi u vialu i analizira na GC/MS instrumentu. Nakon hlađenja kivete, opet se važe i zabilježava izvagana masa, nakon čega se preračunavanjem svih vaganih masa dobivaju mase nastalog plina, ulja i čađe. Uzorci ulja analiziraju se na FTIR uređaju.



#### 4. Rezultati i rasprava

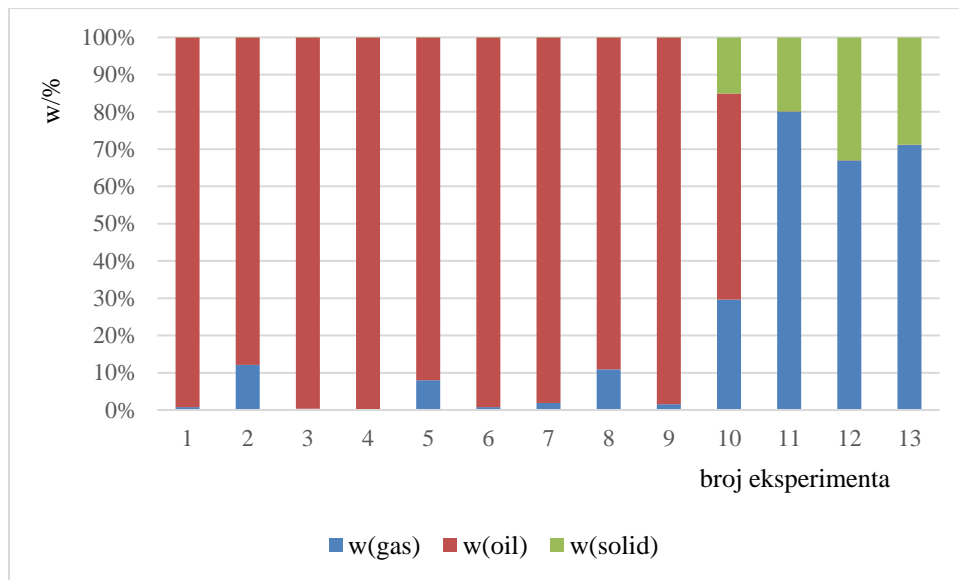
Ispitivani materijal je polietilen niske gustoće (LDPE). Polietilen je najjednostavniji i vrlo često korišten polimer. Plastika temeljena na polietilenu prisutna je u velikoj količini u otpadu koja dolazi iz domaćinstava ili iz industrije te tako može uzrokovati ozbiljne probleme onečišćenja. Polietilen se sastoji od dugačkog lanca ugljikovih atoma, na koji ako se dodaju drugi lanci polietilena, rezultat će grananjem glavnog lanca. Tim postupkom nastaje polietilen niske gustoće. [19, 20]

Eksperimentalni dio rada dizajniran je prema Box-Behnkenovom modelu gdje se u svakom eksperimentu radilo trinaest mjerenja s tri različite vrijednosti parametara temperature, vremena i mase polietilena niske gustoće ( $T$ ,  $t$  i  $m$ ). Mijenjanjem tih parametara tijekom eksperimenta nastaju različite količine mase plina, ulja i čađe iz početne mase uzorka LDPE-a koji su glavni produkti pirolitičkog procesa. Vrijednosti nastalih masa plina, ulja i čađe prikazani su u tablicama 4 i 5.

U svakom pirolitičkom procesu nastaje plin. Čađa nastaje samo u eksperimentima koji su se radili na 500 i 520 °C za razliku od ulja koji nastaje pri nižim temperaturama. Promatrajući grafičke prikaze (slike 6 i 7) o udjelima pojedinih produkata pirolize u ukupnoj inicijalnoj količini uzorka za svako mjerenje može se zaključiti da najviše plina nastaje u zadnja tri mjerenja za prvi eksperiment u kojima je najviša temperatura procesa 500 °C, a vrijeme trajanja pirolize 37.5 min ili 60 min. Najveći udio plina nastaje pri masi uzorka polietilena 0.1 g, vremenu od 37.5 min i temperaturi od 500 °C. S druge strane, u drugom eksperimentu najviše plina nastaje u četiri zadnja mjerenja u kojima je temperatura sustava 520 °C. U drugom eksperimentu najviše plina nastaje pri masi 0.1 g, vremenu 37.5 min i temperaturi od 520 °C u kojem iz početne mase uzorka polietilena niske gustoće pirolizom uz plin, nastaje čađa. Također, u oba se eksperimenta može uočiti da pri nižim temperaturama procesa, temperaturama 300, 400 i 460 °C, udio plina ne prelazi 20 %. Iznimka od toga je jedino u slučaju pri 460 °C, vremenu 60 min i masi početnog uzorka 0.1 g u kojem nastaje 40-ak % plina, dok se ostatak udjela odnosi na uljastu komponentu pirolitičkog procesa. Može se zaključiti da s porastom temperature procesa pirolize raste udio plinovite faze, a smanjuje se udio uljastog produkta pirolize te nastanka čađe pri procesima iznad 500 °C.

**Tablica 4.** Mase nastalih produkata pirolitičkim procesom u prvom eksperimentu.

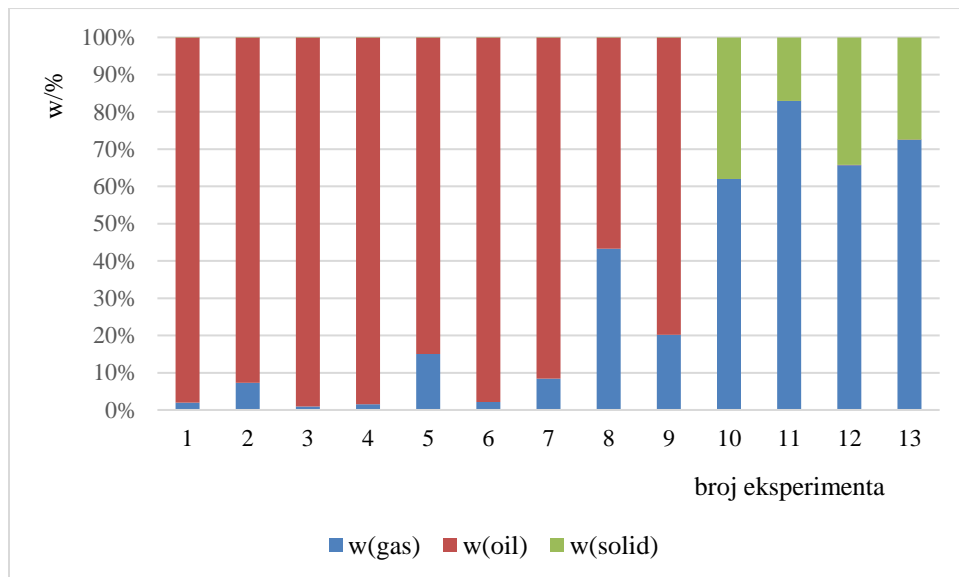
$T/^{\circ}\text{C}$	$t/\text{min}$	$m/\text{g}$	$m(\text{plin})/\text{g}$	$m(\text{ulje})/\text{g}$	$m(\text{čađa})/\text{g}$
300	15	0.55	0.0041	0.5501	-
300	37.5	0.1	0.0120	0.0868	-
300	37.5	1	0.0034	1.0328	-
300	60	0.55	0.0012	0.5619	-
400	15	0.1	0.0080	0.0925	-
400	15	1	0.0081	1.0115	-
400	37.5	0.55	0.0104	0.5364	-
400	60	0.1	0.0110	0.0901	-
400	60	1	0.0137	0.9958	-
500	15	0.55	0.1627	0.3038	0.0859
500	37.5	0.1	0.0840	-	0.0208
500	37.5	1	0.6835	-	0.3367
500	60	0.55	0.3939	-	0.1597



**Slika 6.** Grafički prikaz udjela produkata u ukupnoj količini uzorka za prvi eksperiment.

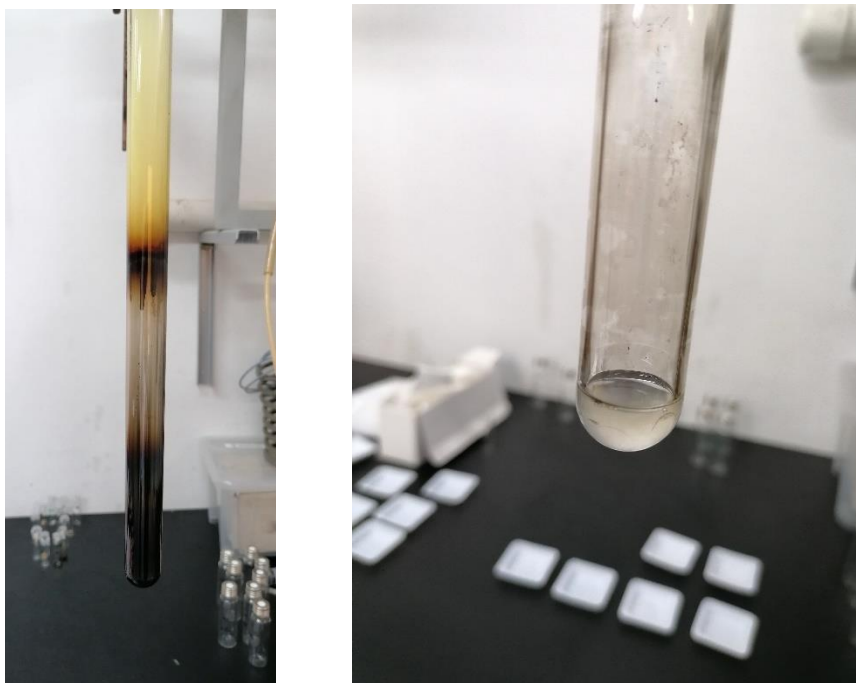
**Tablica 5.** Mase nastalih produkata pirolitičkim procesom u drugom eksperimentu.

$T/^{\circ}\text{C}$	$t/\text{min}$	$m/\text{g}$	$m(\text{plin})/\text{g}$	$m(\text{ulje})/\text{g}$	$m(\text{čađa})/\text{g}$
400	15	0.55	0.0107	0.5389	-
400	37.5	0.1	0.0072	0.0911	-
400	37.5	1	0.0096	1.0202	-
400	60	0.55	0.0083	0.5397	-
460	15	0.1	0.0148	0.0837	-
460	15	1	0.0173	0.9751	-
460	37.5	0.55	0.0474	0.5153	-
460	60	0.1	0.0430	0.0564	-
460	60	1	0.2034	0.8056	-
520	15	0.55	0.3523	-	0.2159
520	37.5	0.1	0.0837	-	0.0171
520	37.5	1	0.6691	-	0.3487
520	60	0.55	0.3998	-	0.1509



**Slika 7.** Grafički prikaz udjela produkata u ukupnoj količini uzorka za drugi eksperiment.

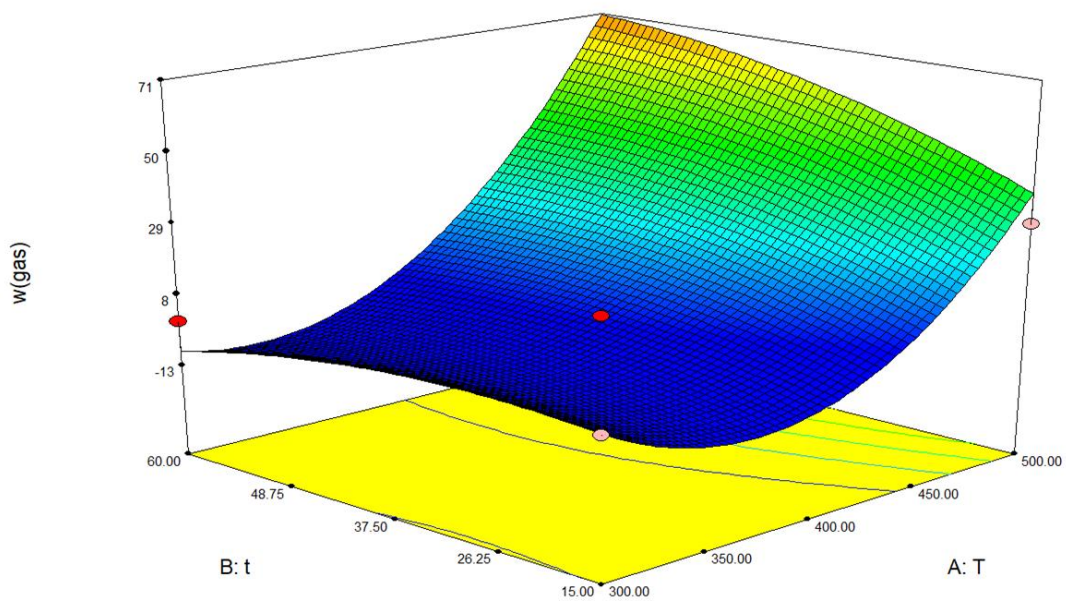
Slika 8 najbolje pokazuje razliku u nastanku pirolitičkih produkata na različitim temperaturama. Vidljivo je kako pri visokim temperaturama, onim iznad 500 °C, u ovom slučaju pri 520 °C, nastaje čađa i puno plina, dok na nižim temperaturama, u ovom primjeru pri 400 °C, nastaje manje viskozna tekuća komponenta, degradirani polietilen i manje plina.



**Slika 8.** Slika kivete nakon pirolize pri 520 °C (lijevo) i 400 °C (desno).

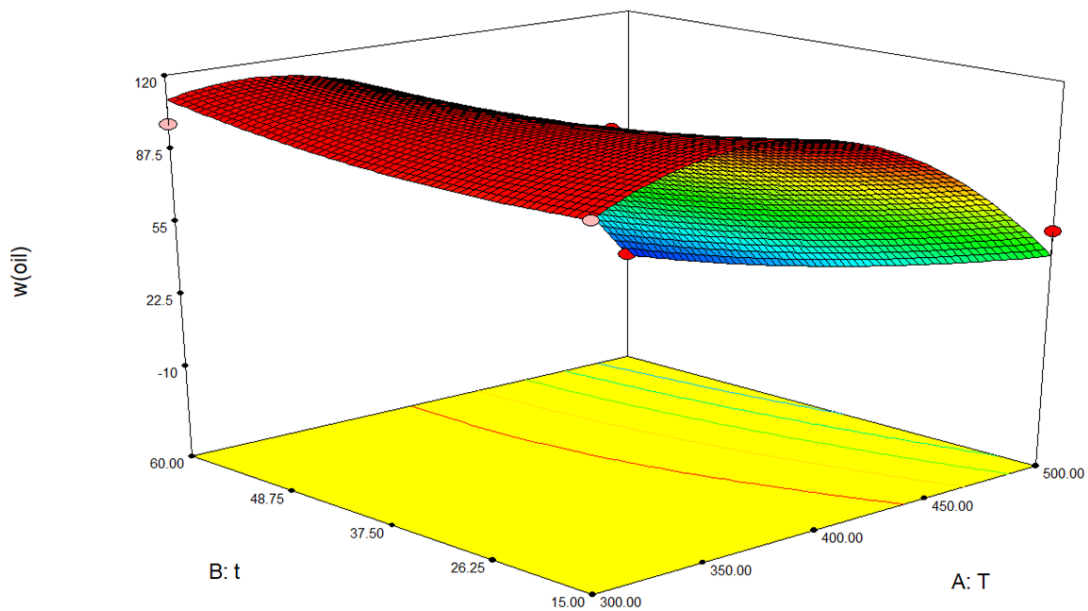
Dizajniranjem nastajanja pirolitičkih produkata pomoću Box-Behnkenova modela, dobiveni su 3D grafički prikazi. Nastajanje plina, ulja i čađe za prvi eksperiment prikazuju slike 9, 10 i 11, a svaki proces dobivanja opisan je pripadajućom jednačbom koja se nalazi ispod slike (jednačbe 2, 3 i 4). Također, slike 12, 13 i 14 prikazuju proces nastajanja pirolitičkih produkata za drugi eksperiment, a jednačbe 5, 6 i 7 matematički opisuju svaki zasebni proces dobivanja plina, ulja i čađe. Svaki proces nastajanja glavnih produkata pirolize za oba eksperimenta opisan je grafički uz pripadajuće jednačbe čije su vrijednosti standardnih odstupanja i koeficijenata determinacije prikazane u tablici 6. Vidljivo je da koeficijenti determinacije nemaju vrijednosti ispod 0.96 za oba eksperimenta, već se bliže vrijednosti 1, što znači da je model reprezentativan. Nadalje, tablica 7 prikazuje vrijednosti optimalnih uvjeta temperature, vremena i mase polietilena niske

gustoće za maksimalno dobivanje glavnih produkata pirolize za oba eksperimenta. Tako će za prvi eksperiment, u kojem se temperatura procesa kreće 300 - 500 °C, optimalni uvjeti za maksimalno nastajanje plina biti: temperatura 497.9 °C, uz vremensko trajanje pirolize 58.1 min i uz početnu masu uzorka LDPE-a 0.1627 g, dobiva se udio plina 80.2 %. Nadalje, optimalni uvjeti za maksimalno nastajanje ulja i to s udjelom 100 % su: temperature 313.3 °C, vremensko trajanje pirolize 40.5 min i početna masa uzorka LDPE-a 0.94 g, dok za maksimalno dobivanje čađe optimalni uvjeti moraju biti postavljeni na sljedeće vrijednosti:  $T = 499.6$  °C,  $t = 57.4$  min i  $m = 0.9889$  g kako bi se dobio udio čađe 33.6 %. U drugom eksperimentu za Box-Behnkenovo dizajniranje korišten je interval temperatura od 400 °C do 520 °C. Kako bi nastala maksimalna količina plina uz udio plina 88.8 %, temperatura pirolitičkog procesa mora biti 519.7 °C, vremensko trajanje pirolize 59.5 min, a početna masa uzorka polietilena 0.2642 g. Vrijednosti optimalnih uvjeta za maksimalno stvaranje ulja, u kojem je udio ulja 100 %, su: temperatura 432.6 °C, vremensko trajanje pirolize 17.7 min i početna masa uzorka 0.4515 g. Kako bi nastala maksimalna količina čađe s udjelom 38.1 %, optimalni uvjeti moraju iznositi:  $T = 519.4$  °C,  $t = 17.9$  min i  $m = 0.9942$  g.



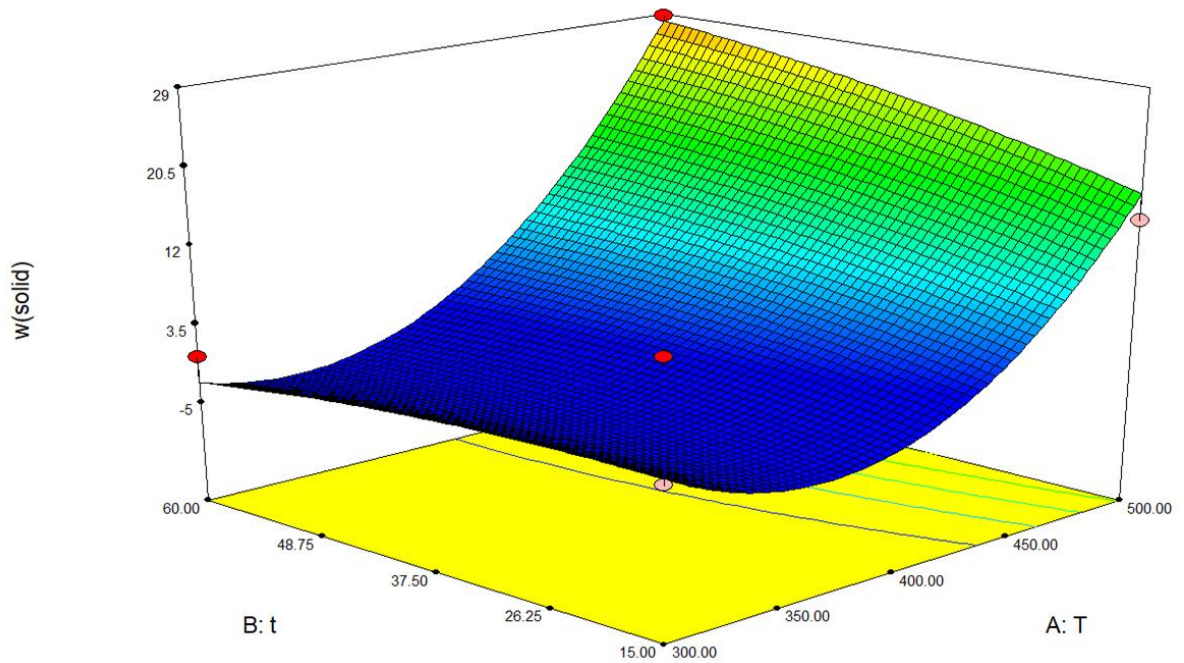
**Slika 9.** Box-Behnkenov grafički prikaz nastajanja plina procesom pirolize LDPE-a za prvi eksperiment.

$$w(\text{gas}) = 1.902 + 29.292T + 5.581t - 5.207m + 10.557Tt - 0.334Tm - 0.589tm + 29.073T^2 - 5.586t^2 + 8.932m^2 \quad (2)$$



**Slika 10.** Box-Behnkenov grafički prikaz nastajanja ulja procesom pirolize LDPE-a za prvi eksperiment.

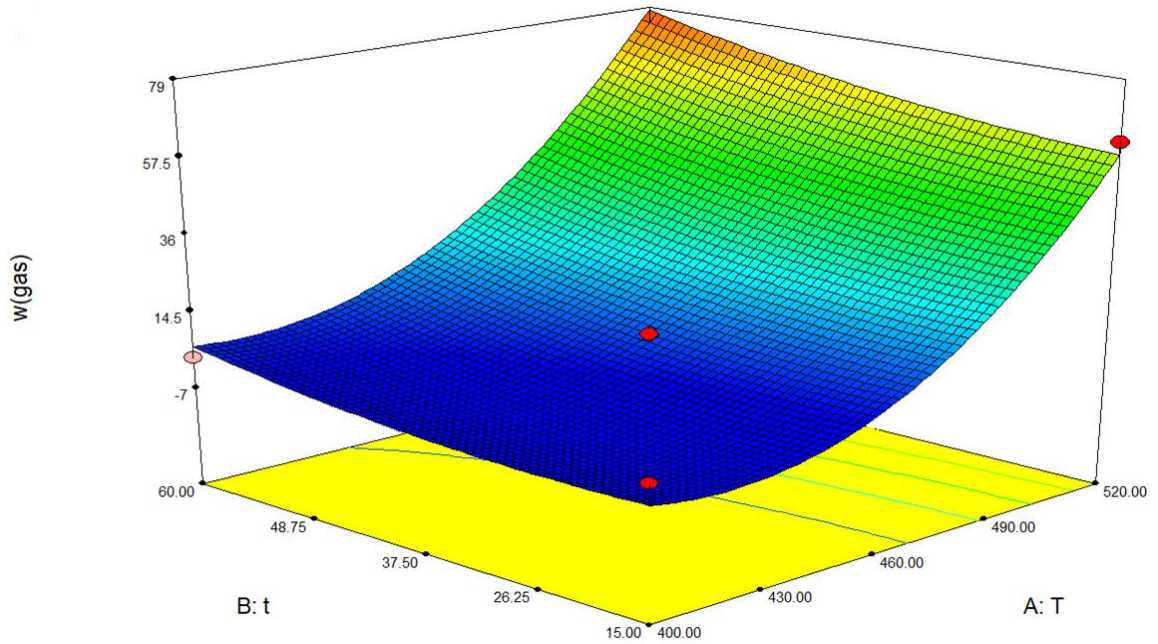
$$w(\text{oil}) = 98.098 - 41.319T - 8.573t - 2.358m - 13.631Tt - 2.954Tm - 1.821tm - 40.144T^2 + 5.311t^2 - 11.068m^2 \quad (3)$$



**Slika 11.** Box-Behnkenov grafički prikaz nastajanja čađe procesom pirolize LDPE-a za prvi eksperiment.

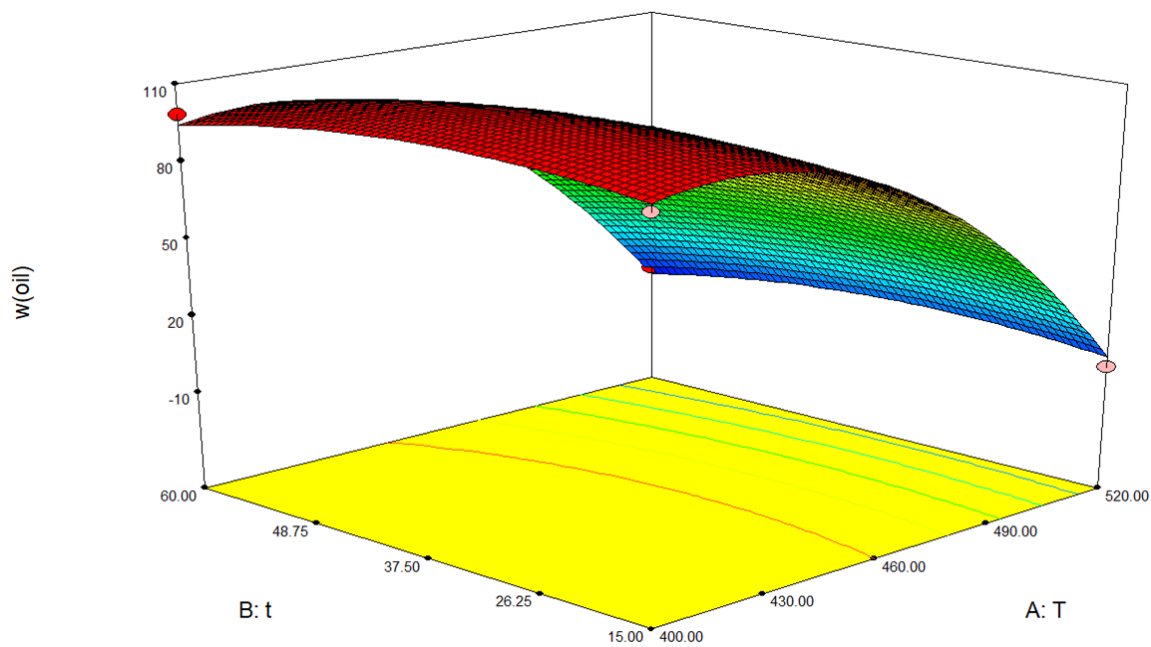
$$w(\text{solid}) = 0.01 + 12.082T + 1.731t + 1.644m + 3.462Tt + 3.288Tm + 12.082T^2 + 1.125t^2 + 1.125m^2 \quad (4)$$





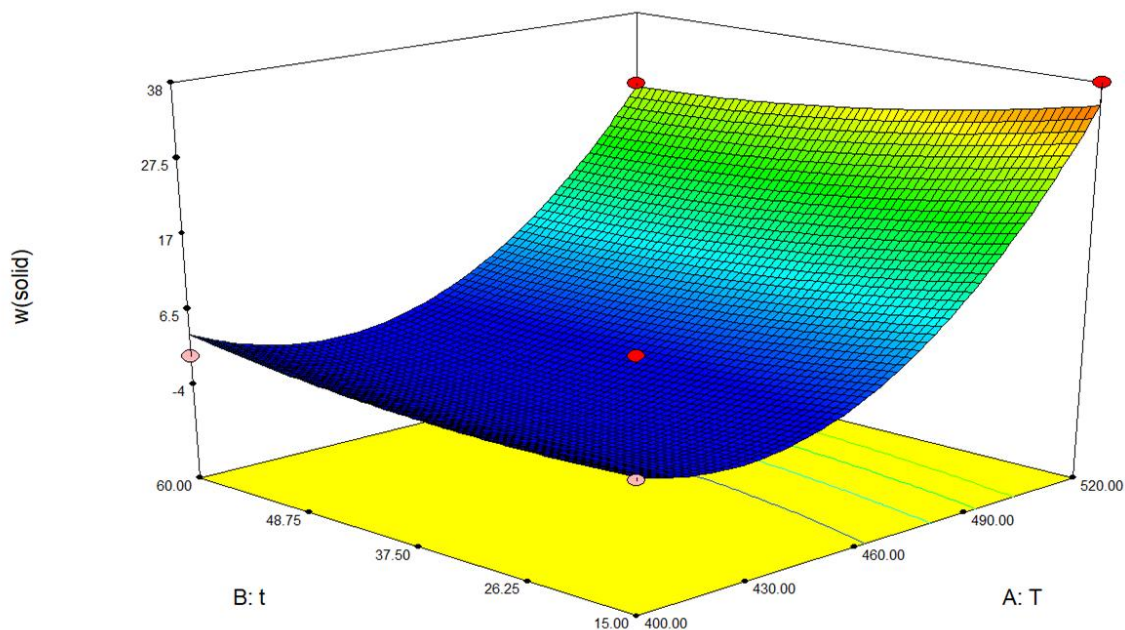
**Slika 12.** Box-Behnkenov grafički prikaz nastajanja plina procesom pirolize LDPE-a za drugi eksperiment.

$$w(\text{gas}) = 8.424 + 33.953T + 7.105t - 7.501m + 2.758Tt - 2.712Tm - 2.461tm + 22.650T^2 + 3.441t^2 + 8.175m^2 \quad (5)$$



**Slika 13.** Box-Behnkenov grafički prikaz nastajanja ulja procesom pirolize LDPE-a za drugi eksperiment.

$$w(\text{oil}) = 91.576 - 48.530T - 3.305t + 2.868m - 0.108Tt - 1.598Tm + 7.412tm - 34.753T^2 - 7.684t^2 - 8.883m^2 \quad (6)$$



**Slika 14.** Box-Behnkenov grafički prikaz nastajanja čađe procesom pirolize LDPE-a za drugi eksperiment.

$$w(\text{solid}) = 0.01 + 14.578T - 1.325t + 2.158m - 2.650Tt + 4.315Tm + 14.578T^2 + 1.768t^2 - 1.768m^2 \quad (7)$$

**Tablica 6.** Vrijednosti standardnih devijacija i koeficijenata determinacije u procesima nastajanja plina, ulja i čađe za oba eksperimenta.

	eksperiment 1		eksperiment 2	
	standardna devijacija	$R^2$	standardna devijacija	$R^2$
<i>gas</i>	10.636	0.969	8.118	0.983
<i>oil</i>	12.569	0.977	6.027	0.995
<i>solid</i>	4.391	0.969	5.042	0.971

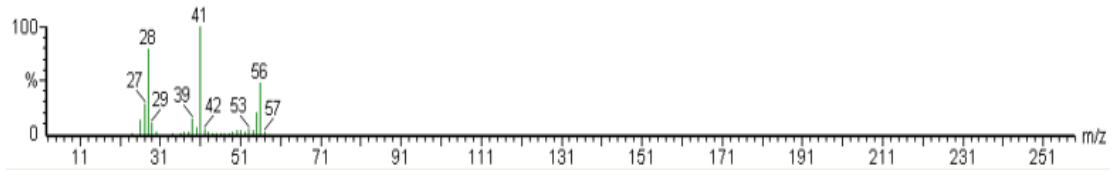
**Tablica 7.** Vrijednosti optimalnih uvjeta temperature, vremena i mase LDPE-a za maksimalno nastajanje plina, ulja i čađe u oba eksperimenta.

	eksperiment 1			eksperiment 2		
	<i>gas</i>	<i>oil</i>	<i>solid</i>	<i>gas</i>	<i>oil</i>	<i>solid</i>
<i>T/°C</i>	497.9	313.3	499.6	519.7	432.6	519.4
<i>t/min</i>	58.1	40.5	57.4	59.5	17.7	17.9
<i>m/g</i>	0.1627	0.9400	0.9889	0.2642	0.4515	0.9942
<i>w/%</i>	80.2	100	33.6	88.8	100	38.1

Nakon pirolize polietilena niske gustoće slijedi analiza nastalih pirolitičkih produkata i to plinovite faze plinskom kromatografijom povezanom s masenom spektroskopijom, a degradirane i uljaste faze pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR).

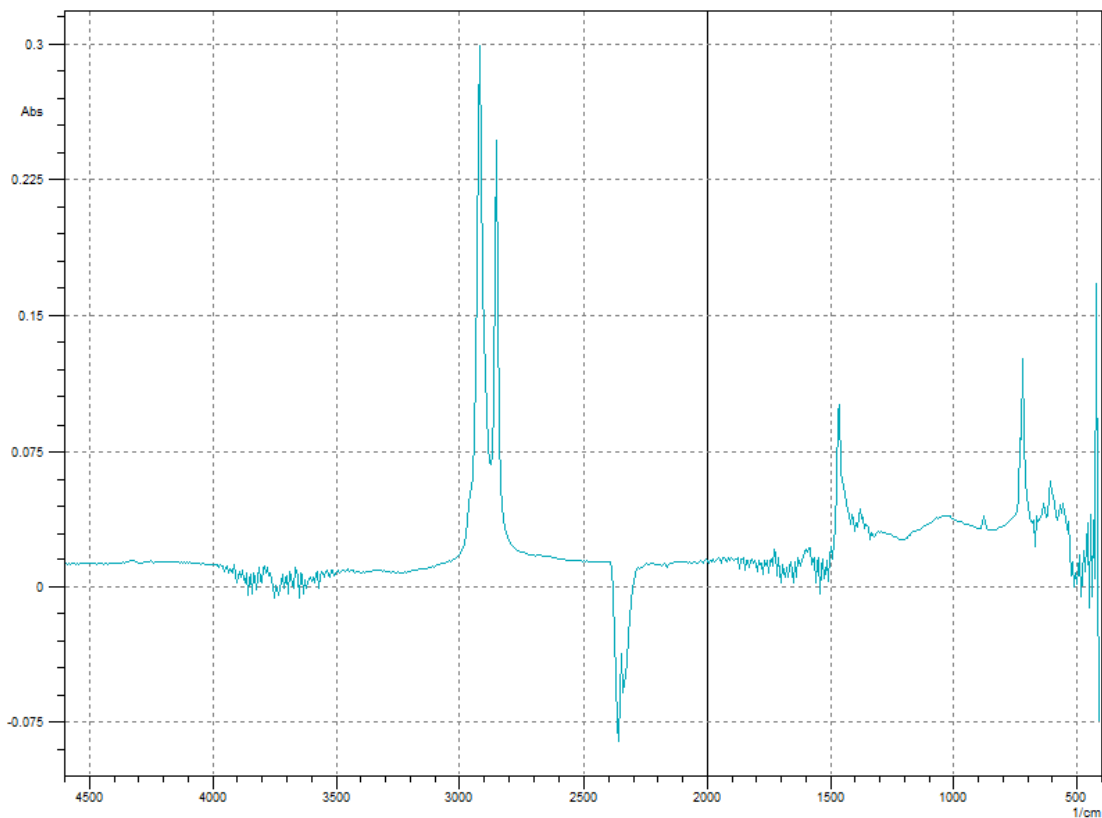
Termalnom desorpcijom polietilena niske gustoće pri temperaturi od 500 °C do 800 °C u inertnoj atmosferi dušika i pri masi uzorka od 1 mg polimera nastaju plinoviti produkti koji analizom plinskom kromatografijom jesu: etilen, propilen, izobutilen, 1-heksen i heptan. Nastali plinoviti produkti rezultat su cijepanja C-C veza. [21] U istraživanju termalne degradacije polietilena u kojem je temperatura procesa bila između 430 i 480 °C, a reakcijsko vrijeme između 20 min i 6 sati, degradacijom polietilena nastaju brojne parafinske i olefinske vrste. Analizom pirolitičkih produkata plinskom kromatografijom vezanom na maseni spektrometar identificirani su brojni *n*-alkani i *n*-alkeni. [19]

Analizom plinskom kromatografijom povezane s masenom spektroskopijom plinovitih produkata polietilena niske gustoće nastalih pirolizom na temperaturi 300 - 520 °C, u trajanju pirolize od 15 min do 60 min i uz mase uzoraka LDPE-a od 0.1 g do 1 g, dobiveni su kromatogrami i maseni spektri na kojima su uz pomoć NIST tablica identificirani: propan, 1-buten, 2-buten, ciklobutan čiji je reprezentativni spektar prikazan na slici 15.



**Slika 15.** Reprezentativni maseni spektar produkata pirolize polietilena niske gustoće.

FTIR analizom dobiveni su spektri koji prikazuju ovisnost apsorbancije o valnoj duljini zračenja. Zračenje koje apsorbira molekula funkcija je valne duljine. Pomoću infracrvene spektroskopije identificiraju se funkcionalne skupine koje sadrži ispitivani uzorak. Degradirani polietilen i ulje kao produkti nastali nakon pirolize LDPE-a pri temperaturama od 300 °C do 520 °C, vremenu od 15 min do 60 min i masama uzoraka od 0.1 g do 1 g, analizom na FTIR instrumentu daju spektar prikazan na slici 16. Na spektru se mogu uočiti pikovi različitih intenziteta pri različitim valnim duljinama. Vrijednosti valnih duljina i pripadajućih vrsta vibracija nalaze se u tablici 8. Tako pik najjačeg intenziteta nalazi između 2800 - 3000  $\text{cm}^{-1}$  koji je odgovor na C-H rastezanje (*eng. stretching*) i to C-H veza na  $sp^3$  centrima. Sljedeći pik nalazi se u intervalu od 1400  $\text{cm}^{-1}$  do 1500  $\text{cm}^{-1}$  i rezultat je  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  svijanja (*eng. bending*). Slabog je intenziteta kao i sljedeći pik na približno 750  $\text{cm}^{-1}$  čiji je odaziv rezultat vibracije dugačkog lanca polimera. [22]



**Slika 16.** Reprezentativni FTIR spektar degradiranih i uljastih produkta pirolize LDPE-a.

**Tablica 8.** Vrijednosti valnih duljina i pripadajućih vrsta vibracije za LDPE u području infracrvenog zračenja.

valna duljina/cm <sup>-1</sup>	vrsta vibracije	intenzitet
2800 - 3000	C-H <i>stretching</i>	jak
1400 - 1500	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> <i>bending</i>	slab
~750	<i>long-chain band</i>	slab

## 5. Zaključak

Ispitivanjem i promatranjem ponašanja polietilena niske gustoće (LDPE) u procesu pirolize pri različitim temperaturama 300 - 520 °C, različitom vremenskom trajanju termalne degradacije od 15 min do 60 min i različitoj masi uzorka 0.1-1 g, može se zaključiti kako je temperatura glavni parameter koji bitno utječe na odvijanje procesa pirolize. Povećanjem temperature dolazi do nastajanja povećane količine plina s kojom se usporedno smanjuje količina uljaste faze. Samo pri temperaturama većim od 500 °C nastaje treći pirolitički produkt, čađa.

Box-Behnkenovim modelom dizajnirani su procesi nastajanja pirolitičkih produkata i dobiveni optimalni uvjeti za njihovo maksimalno dobivanje. Tako su optimalni uvjeti za maksimalno dobivanje plina za prvi eksperiment, u kojem je temperatura 300 – 500 °C, temperatura 497.9 °C, vremensko trajanje pirolize 58.1 min, a početna masa LDPE-a 0.1627 g. Optimalni uvjeti za maksimalno dobivanje ulja su:  $T = 313.3$  °C,  $t = 40.5$  min i  $m = 0.94$  g, dok su optimalni uvjeti za maksimalno dobivanje čađe temperatura 499.6 °C, vremensko trajanje pirolize 57.4 min i masa uzorka 0.9889 g. Drugi eksperiment odvijao se pri temperaturama 400 – 520 °C. Optimalni uvjeti za maksimalno dobivanje plina za drugi eksperiment su: temperatura 519.7 °C, vremensko trajanje procesa 59.5 min i početna masa uzorka 0.2642 g, dok su optimalni uvjeti za maksimalno dobivanje ulja:  $T = 432.6$  °C,  $t = 17.7$  min i  $m = 0.4515$  g. Za maksimalno dobivanje čađe u drugom eksperimentu potrebni su optimalni uvjeti koji iznose:  $T = 519.4$  °C,  $t = 17.9$  min i  $m = 0.9942$  g.

Povezivanje analitičkih metoda omogućuje identifikaciju nastalih pirolitičkih produkata. GC/MS metodom kvalitativno su određeni plinoviti produkti pirolize. Očekivani su raznovrsni alkani, alkeni ili alkadieni, a identificirani su propan, 1-buten, 2-buten i ciklobutan. FTIR spektroskopijom analizirano je ulje kao jedno od produkata koje nastaje pirolizom. Valnim duljinama: 2800 - 3000  $\text{cm}^{-1}$ , 1400 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  i oko 750  $\text{cm}^{-1}$  te karakterističnim vibracijama koje odgovaraju navedenim valnim duljinama potvrđeno je da se radi o ugljikovodičnim lancima.

Polietilen, kao samo jedan u nizu polimera od kojih se sastoji mikroplastika, uz ostale svakodnevno i učestalo korištene polimere, trebao bi biti u središtu istraživanja zbog potencijalno lošeg i lošeg utjecaja na okoliš, a samim time i na žive organizme.

## 6. Literatura

1. A. K ppler, M. Fischer, B. M. Scholz-B ttcher, S. Oberbeckmann, M. Labrenz, D. Fischer, K. J. Eichhorn, B. Voit, Comparison of  $\mu$ -ATR-FTIR spectroscopy and py-GCMS as identification tools for microplastic particles and fibers isolated from river sediments, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410(21):5313-5327
2. E. Hendrickson, E. C. Minor, K. Schreiner, Microplastic Abundance and Composition in Western Lake Superior As Determined via Microscopy, Pyr-GC/MS, and FTIR, *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52, 1787–1796
3. M. Fischer, B. M. Scholz-B ttcher, Microplastics analysis in environmental samples – Recent pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry method improvements to increase the reliability of mass related data, *Anal. Methods*, 2019, 11, 2489-2497
4. C. M. Simonescu, Application of FTIR Spectroscopy in Environmental Studies, *Advanced Aspects of Spectroscopy*, Muhammad Akhyar Farrukh, IntechOpen, 2012, 51-64
5. I. Chubarenko, A. Bagaev, M. Zobkov, E. Esiukova, On some physical and dynamical properties of microplastic particles in marine environment, *Marine Pollution Bulletin* 108 (2016) 105–112
6. Y. Yu, D. Zhou, Z. Li, C. Zhu, Advancement and Challenges of Microplastic Pollution in the Aquatic Environment: a Review, *Water Air Soil Pollut* (2018) 229: 140
7. J. A. Ivar do Sul, M. F. Costa, The present and future of microplastic pollution in the marine environment, *Environmental Pollution* 185 (2014) 352-364
8. M. C. Rilling, Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil?, *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 6453–6454
9. J. Li, H. Liu, J. P. Chen, Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection, *Water Research* 137 (2018) 362-374
- 10.** E. Popek, *Sampling and Analysis of Environmental Chemical Pollutants: A Complete Guide*, Elsevier, 2018, 276-277



11. E. Stauffer, J. A. Dolan, R. Newman, *Fire Debris Analysis*, Academic Press, 2008, 235-293
12. M. Bergmann, L. Gutow, M. Klages, *Marine Anthropogenic Litter*, Springer, 2015, 212-214
13. C. Zarfl, Promising techniques and open challenges for microplastic identification and quantification in environmental matrices, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2019) 411:3743–3756
14. A. K ppler, D. Fischer, S. Oberbeckmann, G. Schernewski, M. Labrenz, K. J. Eichhorn, B. Voit, Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both?, *Anal Bioanal Chem* (2016) 408:8377–8391
15. H. J. H bschmann, *Handbook of GC-MS: Fundamentals and Applications*, 3<sup>rd</sup> Edition, Wiley-VCH, 2015, 26-212
16. S. D. A. Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. W. Daud, M. K. Aroua, A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Conversion and Management* 115 (2016) 308–326
17. A. B. Silva, A. S. Bastos, C. I.L. Justino, J. P. da Costa, A. C. Duarte, T. A.P. Rocha-Santos, Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review, *Analytica Chimica Acta* 1017 (2018) 1-19
18. S.L.C. Ferreira, R.E. Bruns, H.S. Ferreira, G.D. Matos, J.M. David, G.C. Brand o, E.G.P. da Silva, L.A. Portugal, P.S. dos Reis, A.S. Souza, W.N.L. dos Santos, Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods, *Analytica Chimica Acta* 597 (2007) 179–186
19. J. Nisar, M. Ali, I. A. Awan, Catalytic thermal decomposition of polyethylene by pyrolysis gas chromatography, *J. Chil. Chem. Soc.*, 56, N  2 (2011), 653 – 655
20. P. Kusch, Application of Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py-GC/MS), *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2017, Vol. 75. 169-207
21. H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller, Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 48 (1999) 93–109
22. J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise, L. Akcelrud, Polyethylene characterization by FTIR, *Polymer Testing* 21 (2002) 557–563

## Životopis

Helena Prskalo [REDACTED] Osnovnoškolsko i srednjoškolsko obrazovanje završava u rodnom gradu. Maturirala je 2015. godine završivši opći smjer u Gimnaziji A. G. Matoša. Iste godine upisuje preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Titulu prvostupnice primijenjene kemije steče u rujnu 2018. godine obranivši završni rad na temu *Utjecaj organske tvari na sorpciju memantina, cefdinira i prazikvantela* pod mentorstvom prof. dr. sc. Dragane Mutavdžić Pavlović. Nakon toga iste godine na matičnom fakultetu upisuje diplomski studij Primijenjene kemije, modul Specifični materijali i napredne tehnologije.