

Istraživanje i modifikacija biopolimera hitina

Maček, Lana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:149:330531>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-13**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lana Maček

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lana Maček

ISTRAŽIVANJE I MODIFIKACIJA BIOPOLIMERA HITINA

ZAVRŠNI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Zlata Hrnjak- Murčić, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Zagreb, srpanj 2020.

Zahvala

Zahvaljujem mentorici prof.dr.sc.Zlati Hrnjak-Murgić na odabiru teme, pomoći pri pisanju rada, korisnim savjetima i preporukama te na strpljenju i utrošenom vremenu.

Posebnu zahvalnost iskazujem svojim roditeljima i obitelji na svojoj ljubavi i podršci koju su mi pružali tijekom mog studija. Dodatno se želim zahvaliti sestri Dori za svu podršku i pomoć koju mi je davala. Zahvaljujem se i prijateljima koji su mi ovo studiranje učinili zabavnijim i opuštenijim.

SAŽETAK:

U ovom radu dan je literaturni pregled istraživanja iz kojeg je vidljivo kako je izdvajanje hitina te njegova modifikacija u kitozana značajna za primjenu u različitim područjima kao biopolimera, koji se uklapa u održivi razvoj. Rezultati modifikacije kitozana kolagenom pokazali su da mu se značajno povećava specifična površina koja je od iznimne važnosti za primjenu u procesima adsorpcije. [31].

Nadalje, dan je primjer iz literature, primjene kitozana u procesu pročišćavanja otpadnih voda kontaminiranim lijekovima. U radu [34] istraživana je modifikacija čestica gume kitozanom kako bi se povećala efikasnost procesa pročišćavanja otpadnih voda procesom adsorpcije. Rezultati su pokazali da je neophodno provesti modifikaciju čestica gume s nižim koncentracijama kitozana, približno 25% jer tada imaju najveću moć adsorpcije. Također, rezultati su pokazali da prevelika koncentracija kitozana uzrokuje agregiranje čestica gume što smanjuje adsorpciju. U radu je istraživan i utjecaj kiselosti medija na proces adsorpcije, a rezultati su pokazali da je povoljno područje od blago kiselog do blago lužnatog. No, s aspekta zaštite okoliša i s aspekta troškova procesa pročišćavanja najpovoljniji je neutralan medij pročišćavanja otpadnih voda.

Ključne riječ: biopolimeri, hitin, kitozan, onečišćenje okoliša, onečišćenje voda

RESEARCH AND MODIFICATION OF CHITINE BIOPOLYMERS

SUMMARY

In this paper, it is given a literature review of the research, which shows that the separation of chitin and its modification into chitosan is important for use in various fields as a biopolymer that supports the sustainable development. The results of the modification of chitosan with collagen have shown that its specific surface area significantly increase, which is extremely important for use in adsorption processes. [31].

Furthermore, it is given an example from the literature, the application of chitosan in the process of waste water treatment contaminated by drugs. The work [34], was investigated the modification of rubber particles with chitosan in order to increase the efficiency of the waste water treatment process by the adsorption process. The results showed that it is necessary to modify rubber particles with lower chitosan concentration, approximately 25%, because then, they have the highest adsorption capacity. As well, the results showed that too much chitosan concentration causes aggregation of rubber particles resulting in reduce of adsorption. This paper also investigated the influence of medium acidity on the adsorption process and the results showed that the favorable range is from slightly acidic to slightly alkaline. However, from the point of view of environment and from the aspect of process costs, a neutral waste water treatment medium is the most appreciated one.

Key words: biopolymers, chitin, chitosan, environmental pollution, water treatment

SADRŽAJ:

1.UVOD	1
2.OPĆI DIO	3
2.1. BIOPOLIMERI	3
2.2.1. Podjela bipolimera	5
2.2.3. Hitin	6
2.2.4. Kitozan	7
2.2 ONEČIŠĆENJE OKOLIŠA	10
2.2.1.Plastični i gumeni otpad.....	10
2.2.2. Onečišćenje voda	12
2.2.3. Pročišćavanje otpadnih voda.....	14
2.3. KARAKTERIZACIJA POLIMERA	17
2.3.1 FTIR spektroskopija.....	17
2.3.2. TG analiza	18
2.3.3. SEM analiza	20
2.3.4. UV/VIS spektroskopija	22
3. METODIKA	24
3.1. LITERATURNI PREGLED	24
4. REZULTATI I RASPRAVA	25
4.1. KARAKTERIZACIJA KITOZANA	25
4.1.1. FTIR analiza.....	25
4.1.2. SEM analiza	27
4.1.3 TGA analiza	28
4.2. PROČIŠĆAVANJE VODA	30
4.2.1. Analiza veličine čestica.....	30
4.2.2. SEM analiza	31
4.2.3. TG analiza:.....	32
4.2.4. Pročišćavanje otpadnih voda adsorpcijom.....	33
5. ZAKLJUČCI	36
6. LITERATURA	37
7. ŽIVOTOPIS:	40

1. UVOD

Biopolimeri su svi polimeri koji nastaju u prirodi ili iz prirodnih sirovina te oni petrokemijski koji su biorazgradljivi. Polimeri prirodnog porijekla dijele se na polimere biosnove, koji nastaju biosintezom u prirodi i polimere bioizvora, čiji monomeri nastaju iz obnovljenih izvora kao što su kukuruz ili šećerna trska. Biorazgradljivi polimeri su oni polimeri koji se razlažu pod utjecajem mikroorganizma (bakterija, gljivica, ...) na CO_2 i H_2O u relativno kratkom vremenu. Prednosti biopolimera su: biorazgradljivost, svojstva su im slična sintetskim polimerima, sirovina iz koje se dobivaju je biomasa, tj. obnovljiv izvor sirovina koji smanjuje emisiju CO_2 . Biopolimeri imaju i svoje nedostatke, kao što su: visoka cijena na tržištu, svojstva su im niža od sintetskih polimera, biorazgradnja se događa pri kontroliranim uvjetima, a tijekom razgradnje nastaje i metan (CH_4), koji je staklenički plin te značajno utječe na oštećenje atmosferskog omotača. Biopolimeri postoje oduvijek u prirodi i upotrebljavaju se za izradu odjeće, obuće, u kozmetici, za ambalažu za hranu te za mnoge druge namjene. Nakon celuloze, hitin je najrašireniji biopolimer u prirodi, jedan je od najbogatijih prirodnih polisaharida koji stvaraju mnogi živi organizmi. Glavni komercijalni izvori hitina su oklopi školjki, rakova, škampi, kozica i drugi. Izdvajanje hitina iz navedenih organizama može se izdvajati kemijskim ili biološkim metodama. Kemijska metoda izdvajanja hitina podrazumijeva dva koraka; demineralizaciju i deproteinizaciju uz upotrebu kiselina ili baza. Procesom deacetiliranja hitina omogućuje se modifikacija hitina u kitozan, koji je nešto izmijenjenih svojstva, a glavna mu je odlika da se može lako primijeniti otapanjem ili taljenjem. Kitozan je linearni polisaharid koji je karakteriziran kao biokompatibilan, biorazgradljiv i netoksičan. Isto tako njegova izuzetna biološka svojstva (antimikrobna, antibakterijska, koagulacijska aktivnost, bioadhezivnost) učinili su ga izvrsnim kandidatom za primjenu u kozmetici, medicini, agrikulturi, poljoprivredi, prehrambenoj industriji, u pročišćavanju otpadnih voda te mnogim drugim industrijskim granama.

Otpadne vode, predstavljaju veliko onečišćenje okoliša, koje utječe na zdravlje ljudi i živih organizama. Zato se istražuju procesi pročišćavanja otpadnih voda s ciljem dobivanja procesa velike efikasnosti i niske cijene. Postoji čitav spektar različitih tehnoloških procesa; mehaničkih, bioloških, fizikalnih, kemijskih. Proces adsorpcije onečišćavala na adsorbens je fizikalni proces pročišćavanja otpadnih voda. Tijekom procesa toksične tvari iz voda vežu se fizikalnim vezama; van der Waalsovim, polarnim i drugim vezama na površinu adsorbensa.

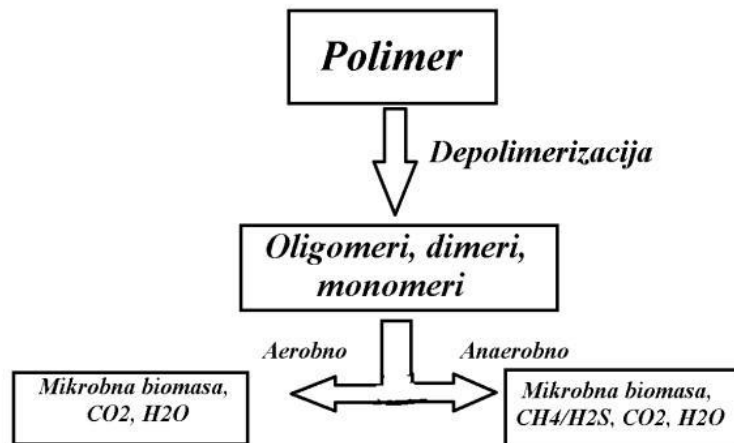
Uklanjanjem adsorbensa iz voda uklanja se i onečišćenje. Osnovno svojstvo dobrog adsorbensa je velika površina koja se postiže upotrebom sitnih čestica (praha). Poznato je da što su čestice manjih veličina njihova površina je veća jer imaju veliki omjer veličina-površina. Zato se u tu svrhu istražuje primjena mljevene otpadne gume, kako bi se koristila kao adsorbens. Naime, recikliranje otpadnih guma, osim spaljivanja kao energenta, je zahtjevno i skupo pa se ovakvom primjenom omogućuje njezino recikliranje. Time mljeveni prah otpadnih guma postaje novi proizvod (adsorbens) koji zbog svoje niske cijene snižava cijenu pročišćavanja otpadnih voda uz istovremeno recikliranje gume. To je dobar primjer uspješnog recikliranja gumenog otpada koji se u potpunosti uklapa u ciljeve cirkularne ekonomije. Kako bi se povećala efikasnost čestica gumenog praha u procesu pročišćavanja otpadnih voda istražuju se različiti procesi modifikacije površine gumenog praha. Jedan takav postupak je modifikacija gumenog otpadnog praha kitozanom.

Stoga, cilj ovoga rada bio je dati literaturni pregled istraživanja iz kojeg je vidljivo kako modifikacija čestica otpadnih guma kitozanom utječe na efikasnost procesa pročišćavanja otpadnih voda.

2. OPĆI DIO

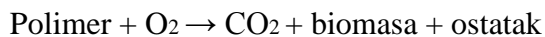
2.1. BIOPOLIMERI

Prirodni polimer i/ili biopolimeri postoje oduvijek u prirodi i oduvijek se upotrebljavaju za odjeću, obuću te druge namjene, a s industrijalizacijom započinje njihova industrijska proizvodnja. Prirodne polimere za razliku od sintetski polimera ne možemo proizvoditi, ali se za industrijsku upotrebu uzgajaju na plantažama. Prirodni polimeri od iznimne su važnosti za primjenu, a i zato jer su poslužili kao predložak za razvitak sintetskih polimera/ materijala. Po svojstvima se razlikuju od sintetskih uglavnom zato što ih je gotovo nemoguće proizvesti, a da imaju u potpunosti jednaku strukturu i identičan kemijski sastav. Prirodni polimer su vrsta polimera koja nastaje biosintezom u živim organizmima (škrob, proteini, peptidi, DNA i RNA) u kojima su monomerne jedinice; šećer, amino i nukleinske kiseline te se stoga nazivaju još i biopolimeri dok se svi biopolimeri ne mogu smatrati prirodnim polimerima. Jedan dio biopolimera kemijski se sintetiziraju iz bioloških sirovina (materijala) kao što su: šećer, škrob, prirodne masti i ulja ili se dobivaju u kombinaciji s sintetskim polimerima, a kako podliježu procesu razgradnje nakon odlaganja, tj. uklapaju se u prirodne tokove razgradnje pa se iz tog razloga nazivaju biopolimeri. Zbog svoje biorazgradljivosti, tj. zaštite okoliša biopolimeri danas se sve više istražuju, razvijaju i postaju sve važniji u primjeni.[1] Nova generacija biopolimera je bazirana na stvaranju održivih, ekoloških prihvatljivih proizvoda koji se mogu pojaviti na tržištima na kojima trenutno dominiraju proizvodi na bazi naftnih sirovina kao što su ambalaža, automobili, građevinski proizvodi, namještaj i proizvodi široke potrošnje.[2] Polimeri koji podliježu biodegradaciji u prihvatljivom vremenskom intervalu mogu se također nazvati, tj. kvalificirati kao biopolimeri. Biodegradacija je proces tijekom kojeg se organska tvar razlaže (raspada) uz pomoć živih organizma pri čemu se bitno mijenja njezina kemijska struktura. Uz biodegradaciju postoji i oksidacijska degradacija inicirana kisikom iz zraka te UV degradacija inicirana UV zračenjem dnevnog svjetla, također uz prisustvo kisika. Organski materijali mogu se razgraditi aerobno s kisikom ili anaerobno bez prisustva kisika. (Slika1.)

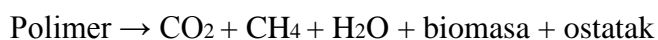


Slika 1. Shema razgradnje polimera pri aerobnim i anaerobnim uvjetima.[4]

Aerobna biorazgradnja:



Anaerobna biorazgradnja:

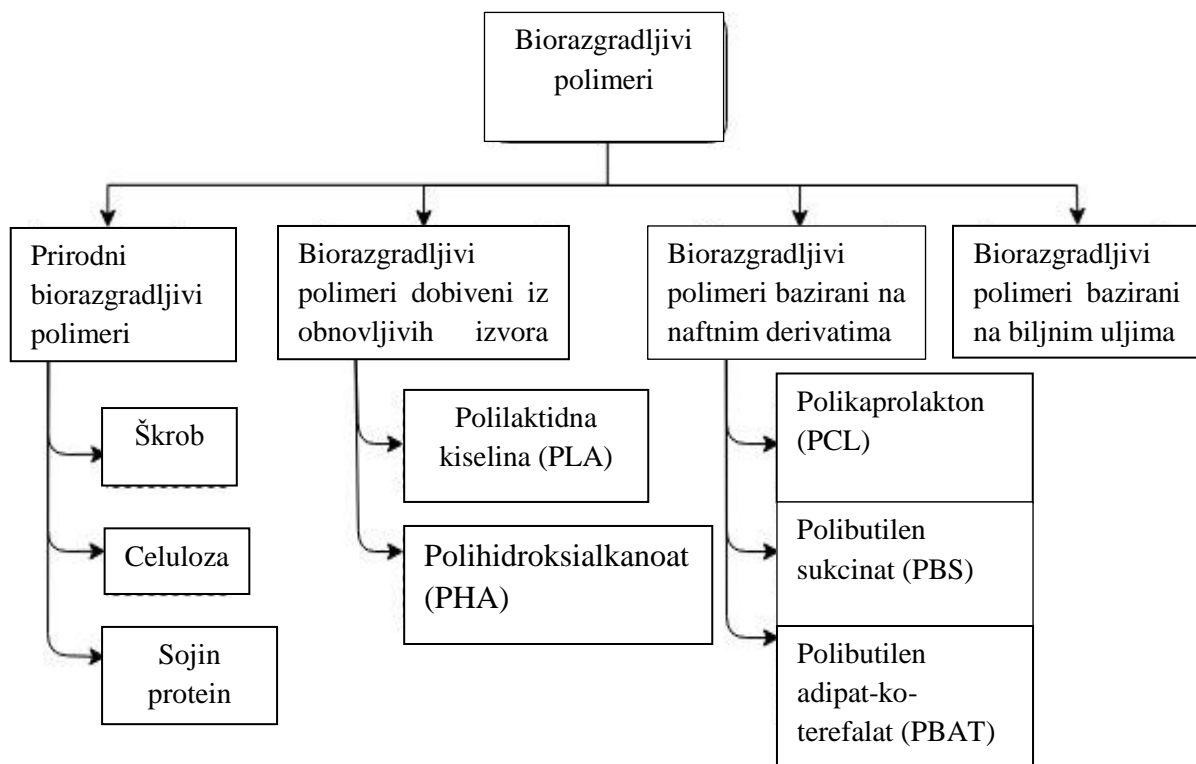


Biodegradacija polimera je značajna sa stajališta zaštite okoliša odnosno zbrinjavanja polimernih materijala. Poznato je da se sintetski polimeri ne uklapaju u prirodne tokove, tj. nisu biodegradabilni. Biopolimeri su obnovljivi jer nastaju iz biljaka koje se mogu uzgajati, a kao takvi omogućuju stvaranje industrije koja omogućuje održivi razvoj pri čemu se smanjuje emisija CO₂ u atmosferu jer CO₂ koji nastaje prilikom razlaganja kasnije se apsorbira za rast istih tih biljaka. Neki biopolimeri su biodegradabilni jer se razlažu na vodu i CO₂ uz pomoć mikroorganizama, a neki su kompostabilni što znači da se kompostiraju i razlažu se do 90% u roku od šest mjeseci na kompost, CO₂ i vodu. Takvi biopolimeri označavaju se kao «kompostabilni» simbolom koji je definiran Europskim standardom EN 13432 (2000). Biodegradacija se može mjeriti na više načina. Aktivnost aerobnih mikroba može se mjeriti prema količini kisika kojeg konzumiraju ili prema količini CO₂ kojeg proizvode, dok aktivnost anaerobnih mikroba se mjeri njihovom količinom ili količinom metana (CH₄) koji pritom nastaje. Aerobno razlaganje (dekompozicija) mjeri se DR4 testom odnosno to je 4-dnevnim dinamički respiracijski indeks gdje se mjeri biodegradacija tvari za četiri dana uz propuhivanje zraka. Anaerobno razlaganje mjeri se BMP100 testom, to je 100 dnevni

biogeni metan potencijal test gdje se mjeri proizvodnja bioplina. Svi prirodni polimeri nisu biodegradabilni, neki postaju nedegradabilni nakon modifikacija, a neki sintetski se modificiraju da bi postali biodegradabilni, stoga se svi polimeri moraju podvrći procjeni biodegradacije da bi se mogli kvalificirati kao biopolimeri.[1]

2.2.1. Podjela bipolimera

Biorazgradljive polimere može se podijeliti u skladu s njihovim kemijskim sastavom, podrijetlom i načinom dobivanja, metodama prerade, primjeni, ekonomskoj važnosti itd. Obzirom na podrijetlo biorazgradljivi polimeri dijele se u tri skupine: biorazgradljivi polimeri koje možemo pronaći u prirodi, polimeri dobiveni iz obnovljivih izvora te sintetske polimere koji su bazirani na nafti i biljnim uljima prikazano na slici 2.[3]

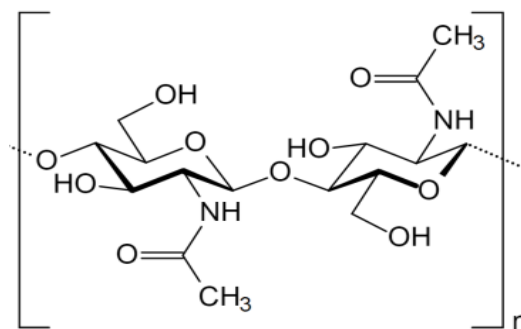


Slika 2. Shematski prikaz podjele biorazgradljivih polimera obzirom na podrijetlo

Razvojem modernih tehnologija dobiva se novi uvid u sintezu, strukturu i svojstva prirodnih polimera. Novonastala otkrića nam omogućuju razvoj prirodnih polimera s unapređenjem svojstva koja se mogu koristiti u mnogim drugim primjenama. Kao najvažnije polimere koje možemo pronaći u okolišu su; škrob, celuloza i sojin protein. Korišteni su kao dio ljudske i životinjske prehrane. Razvoj im je omogućio da postanu jedna od komponenta polimernih smjesa i kompozita kako bi se proizveli biorazgradljivi proizvodi. [4]

2.2.3. Hitin

Hitin ili poli (β - (1,4) -N-acetil-D-glukozamin) prirodni je polisaharid velikog značaja, prvi put identificiran 1884. godine. Nalazi se u velikom broju živih organizama. [6]



Slika 3. Strukturna formula hitina

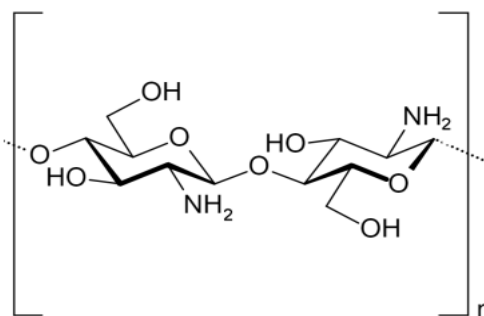
Hitin ima širok raspon primjene; u kozmetici, poljoprivredi, proizvodnji hrane, biomedicinskih proizvoda, tekstila, za pročišćavanje industrijskih otpadnih voda. Široku primjenu nalazi zbog iznimnih fizikalno-kemijskih i bioloških svojstava. Tvrd je netopljiv, ali i fleksibilan te do danas nije pronađen način da se sličan spoj sintetizira, a koji bi imao slična svojstva. Dobiva se biosintezom iz nekoliko grupa spojeva, a biosinteza se odvija u više koraka. Hitin se izdvaja iz oklopa rakova, školjki-škampi i iz micelija gljiva. Osim kitozana, glavnog derivata hitina, preostali polisaharidi koji nastaju imaju nešto manje raširenu primjeru, a to su: alginska kiselina, agar-agar te pektin. Alginska kiselina se dobiva iz različitih velikih smeđih morskih algi i sastavni je dio stanične membrane. Kao amonijeve i metalne soli primjenjuju se u industriji bojila, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji te kao emulgatori. Agar-agar se dobiva iz crvenih algi te se koristi u prehrambenoj industriji kod

konzerviranja hrane i pekarskih proizvoda. Pektini se nalaze u voću: jabukama, dunjama, narančama, limunu i upotrebljava se kao sredstvo za želiranje.

Hitin je dobio posebnu pozornost u bimedicijskom području zbog svoje biorazgradljivosti, biokompatibilnosti i netoksičnosti. Javlja se u dvije alotropske modifikacije: α -hitin i β -hitin. α -hitin je daleko zastupljeniji u prirodi, nalazi se u stanicama gljivica, kvasca, krilima, jastozima, rakovima te u školjkama, škampima, kao i u kutikulama kukaca. Zbog visoke termodinamičke stabilnosti nastaje prekrizacijom iz otopine hitina, in vitro biosintezom ili enzimskom polimerizacijom. Rjeđe zastupljen β -hitin povezan je s proteinima lignji te se može naći u epruvtama koje sintetiraju pogonoforanski i vestimetiferanski crvi. Na temelju strukture može se zaključiti da u α -hitinu postoje dvije paralelene molekule po jedinici stanice, a kod β -hitina samo jedna što mu daje sposobnost veće reaktivnosti i većeg afiniteta prema drugim otapalima. U ove dvije strukture lanci su povezani u listove pomoću unutarvodikovih veza. [7] Glavni nedostatak koji se javlja kod ove strukture hitina je njegova netopljivost u većini otapala, zato ga je potrebno kemijski modificirati kako bi se mogao lakše preraditi.

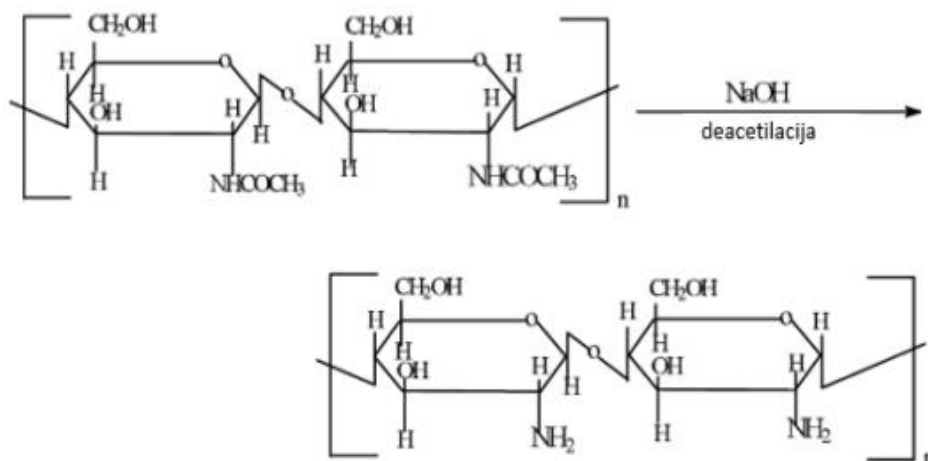
2.2.4. Kitozan

Kitozan je biopolimer koji se prvenstveno dobiva iz alkalne deacetilacije (40–50% NaOH) hitina, gdje ta N-deacetilacija gotovo nikada nije dovršena. Kitozan se smatra dijelom N-deacetiliranim derivatom hitina. Riječ je o obilnom prirodnom biopolimeru dobivenom iz egzoskeleta rakova i člankonožaca, koji je netoksični kopolimer i sastoji se od β - (1,4)-N-acetil -D-glukozamina i β - (1,4)-D-glukozamina, slika 4.



Slika 4. Strukturna formula kitozana

Postupak dobivanja kitozana iz hitina procesom deacetiliranja prikazan je na slici 5.



Slika 5. Deacetilacija hitina u kitozan natrijevom lužinom

Svaka jedinica glukozamina sadrži slobodnu amino skupinu, a ove skupine mogu poprimiti pozitivan naboj koji daje iznimna svojstva kitozana. Ta svojstva korisna su u širokoj primjeni u raznim industrijama kao što su: farmaceutska, biokemijska, kozmetička, biomedicina, papirnoj industriji, prehrambenoj i tekstilnoj industrija te drugima. Postrojenja za pročišćavanje vode širom svijet koriste kitozan za uklanjanje ulja, masti, teških metala i sitne čestice koje uzrokuju zamućenost u otpadnim vodama. [10] Isto tako ovaj biopolimer nudi široki spektar jedinstvenih primjena, uključujući biokonverziju za proizvodnju prehrambenih proizvoda s dodanom vrijednošću, očuvanje hrane od propadanja mikroba, stvaranje biorazgradljivih filmova, oporavak otpadnog materijala iz odlaganja hrane, pročišćavanje vode i pročišćavanje i razgrađivanje voćnih sokova. [11] Danas, kitozan se sve više koristi zbog svoje, biorazgradljivosti, antimikrobnih i antioksidacijskih svojstva i jer nije toksičan.

Kitozan ima veliku sposobnost kemijskog vezanja s drugim molekulama poput proteina, masti i mineralnih iona zbog pozitivnog naboja amino skupine koji se veže s negativnim nabojem ovih skupina. Isto tako amino skupine u kitozanu čine dobar kelatni ligand koji je sposoban za čvrsto vezanje na različite metalne katione i usamljene parove elektrona na atomima kisika i dušika koji se doniraju metalnom ionu radi formiranja koordinatnih veza. Budući da je nekoliko amino i hidroksilnih skupina prisutnih na dugačkom polimernom lancu, lanac se može omotati oko metala iona i usvajati različite konfiguracije. Ovaj tip relacije dovodi do stvaranja vrlo stabilnih metalnih kompleksa, a ovo svojstvo čini ih korisnim za uklanjanje metala, radioaktivnih spojeva i drugih teških toksičnih metala iz otpadnih voda.[12]

Uz navedena svojstva molekule kitozana imaju i sposobnost za interakciju s površinom bakterija. One se adsorbiraju na površini stanica i na površini mikrobnih stanica i formiraju neprobojni sloj oko stanice, koji vodi do bloka kanala. Kitozan je topiv u razrijeđenim otopinama mnogih organskih i anorganskih kiselina ($\text{pH} < 6$), zahvaljujući protoniranju svojih amino skupina. Svojim polikationskim karakterom omogućava interakciju s polianionima stvarajući polielektrolitne komplekse [13]. Ima izvrsnu sposobnost oblikovanja filmova, a može biti i pripremljen u filmovima, vlaknima, hidrogenima i mikro / nanočesticama . Prisustvo OH i NH_2 skupina u molekuli kitozana omogućuje pripremu različitih derivata s poboljšanim svojstvima za specifične aplikacije.

2.2 ONEČIŠĆENJE OKOLIŠA

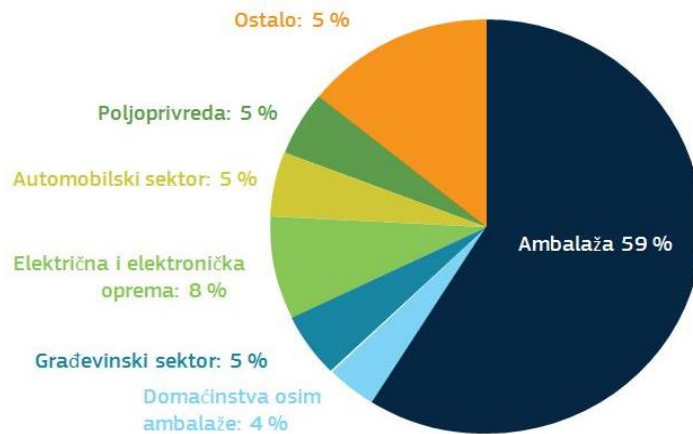
Kada se govori o onečišćenju okoliša tada se govori o onečišćenju vode, zraka i tla jer je okoliš prirodno okruženje kojeg čine zrak, voda i tlo. Treba naglasiti da onečišćenje jednog dijela ili jedne sastavnice okoliša neminovno utječe na onečišćenje ostalih sastavnica okoliša. Pokretači onečišćenja su ljudske aktivnosti kojom se zadovoljavaju životne potrebe. Kao posljedica zadovoljavanja životnih potreba javlja se emisija štetnih plinova što stvara veliki pritisak na okoliš. Stanje okoliša ovisi o koncentraciji štetnih tvari u stratosferi i prizemnom sloju. Povećanje koncentracije štetnih tvari neželjeno djeluje na ljudsko zdravlje i dovodi do poremećaja u ekosustavu.

Tehnološki razvoj uvelike je utjecao na onečišćenje okoliša i stvaranja velikih količina otpada. Svaka tvar ili predmet koju osoba odbacuje, namjerava odbaciti ili mora odbaciti smatra se otpad. Ovisno o svojstvima otpada, otpad se može podijeliti na opasni i inertni otpad, po mjestu nastanka razlikujemo komunalni i tehnološki, prema konzistenciji razlikujemo kruti, tekući i plinoviti otpad. Da bi se smanjilo onečišćenje okoliša otpadom nužno je gospodarenje otpadom jer se time nekorisni otpad pretvara u korisni resurs / sirovinu/ novi materijal.

2.2.1. Plastični i gumeni otpad

U polimerne otpade ubrajaju se plastika i guma, prednosti polimernih otpada su: pogodni su za recikliranje, čuvanje prirodnih resursa, smanjenje količine otpada te smanjenje emisije ugljikovog dioksida što doprinosi očuvanju okoliša. Polimerni otpad ima i svoje nedostatke; koristi neobnovljive izvore sirovina, voluminozan je i ne uklapa se u prirodne tokove. Proizvodnja plastike te plastičnih i gumenih proizvoda jedno je od najdinamičnijih područja ljudske djelatnosti. One su važne industrijske grane koje opskrbljuju tržište proizvodima koji obilježavaju moderan način života – ambalažom koja čuva proizvode i pojednostavljuje njihov transport na globalnom tržištu. U Hrvatskoj je od 1950. do 2008. trajno rasla proizvodnja plastike, kaučuka i proizvoda od tih materijala. Godine 2007. proizvodnja plastike dostigla je 260 milijuna tona, što je ekvivalent dvije milijarde tona čelika [14] U

Europi svake godine nastane oko 25,8 milijuna plastičnog otpada. Za recikliranje se prikupi manje od 30% takvog otpada.



Slika 6. Stvaranja plastičnog otpada u EU-u 2015.

Plastični materijali su uobičajeni u našem svakodnevnom životu i trgovini. Često se pogrešno shvaća da plastični materijali predstavljaju ozbiljan problem za uklanjanje, što ipak nije tako. Primjerice, miješani komunalni kruti otpad, se može lako spaliti iako su pomiješane znatne količine plastičnih materijala pa čak i uključujući i klorirane vrste plastičnih materijala. Plastični materijali se uglavnom baziraju na ugljikovodicima i trebali bi biti reciklirani kao plastika ili kao gorivo za uštedu energije. Otpad dolazi iz trgovina, industrije, domaćinstva, građevinarstva ali i posebnih izvora – radioaktivni i medicinski otpad. Mnogi industrijski plastični otpad koji nastaje tijekom prerade se reciklira. Zbog bitnih ograničenja u svojstvima plastičnih materijala međutim neki otpad je teško ili nemoguće reciklirati zbog toga se kombinira sa srodnim neplastičnim materijalom. Porastom primjene plastičnih materijala porasle su i količine plastičnog otpada, a time i problem njegovog zbrinjavanja.[1] Neodgovorno odbačena plastika vidljivo i dugotrajno onečišćuje okoliš jer nije biorazgradljiva. Čovjek je najveći i glavni krivac za onečišćenje okoliša plastičnim otpadom. Odlaganje otpada predstavlja veliki problem, a rješenje se nalazi u maksimalnom iskorištavanju korisnih svojstva otpada. Činjenica je da se do nedavno pridavalo premalo pozornosti plastičnom otpadu. Stoga su potrebni veliki naponi kako bi u budućnosti što manje

plastičnog otpada završilo na mjestima gdje im nije mjesto – u okolišu, a posebno u morima i oceanima. [26]

Guma je materijal dobiven vulkanizacijom kaučuka kod kojeg dolazi do kemijskog povezivanja polimernih lanaca pri čemu nastaje umreženje. Recikliranje gume zahtjevnije je nego što je to slučaj kod plastike jer gumu nije moguće taljenjem prevesti u novi proizvod budući da se ne može rastaliti i jer se umreženi polimeri (gume) ne mogu otapati. Velike količine gumenog otpada iz godine u godinu raste što stavlja veliki pritisak na okoliš. U sklopu gospodarenja otpadnim gumama otpadne gume se recikliraju te se od recikliranog materijala proizvode gumene podloge za dječja igrališta, sportske terene i terase, namještaj, gumene cijevi kao i mnoštvo drugih proizvoda. Obzirom na to da se od rabljenih guma dobivaju vrijedne sirovine i novi proizvodi proces recikliranja gume ubraja se u djelatnost održivog razvoja. Gume su otporne na razvoj bakterija i plijesni, toplinu i vlagu, svjetlost, UV zračenje, kao i na razne vrste mineralnih ulja, većinu razrjeđivača, kiselina ili drugih kemikalija. Nadalje, nisu toksične, a njihov oblik, masa i elastičnost čine ih upotrebljivim za dobivanje novih proizvoda. [15]

2.2.2. Onečišćenje voda

Onečišćenje vodenog okoliša predstavlja smanjenje kakvoće voda uslijed dotoka otpadnih tvari što predstavlja ozbiljan svjetski problem, koji zahtjeva praćenje intenziteta onečišćenja i provedbu uklanjanja onečišćenja. Svaki dan se oko 2 milijuna tona kanalizacije, industrijskog i poljoprivrednog otpada ispusti u svjetske vode. Nedostatak adekvatne kanalizacije uzrokuje onečišćenje izvora vode diljem svijeta bez koje je oko 2,5 milijarde ljudi diljem svijeta, prema procjeni UN-a. Bez adekvatne kanalizacije je oko 1/3 svjetske populacije, što znači da se velike količine otpadne vode ispuštaju u svjetski vodeni okoliš bez ikakve obrade. To uzrokuje širenje bolesti i djeluje nepovoljno na sve ekosustave, ponajviše na vodene, jer ima sve više mrtvih zona bez kisika. Otpadna voda sadrži mnoga onečišćivala, poput biljnih hranjiva, patogenih mikroorganizama, teških metala, organskih spojeva (poliklorirani bifenili, pesticidi) i mikroonečišćivala. Prema hrvatskom Zakonu o vodama, otpadne vode su sve potencijalno onečišćene tehnološke, sanitarne, oborinske i druge vode. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) (2007) objavila je da 1,1 milijardi ljudi nema pristup poboljšanoj opskrbi

pitkom vodom, a 88% od četiri milijarde slučajeva dijareje godišnje se pripisuju nesigurnoj vodi i neadekvatnoj higijeni, a isto tako i 1,8 milijuna ljudi umire od dijarejskih bolesti svake godine.[16]



Slika 7. Onečišćenje voda plastičnim otpadom

Onečišćenje voda ima ogromne posljedice za današnje društvo. Posebno značenje problemu onečišćenja voda daje činjenica da je vjerojatnost onečišćenja najveća upravo tamo gdje su potrebe za pitkom i industrijskom vodom najveće. Onečišćenje voda općenito je prilično širok pojam, a pod njime se obično podrazumijeva smanjivanje kvalitete vode zbog naknadno primljenih primjesa.[17] Onečišćenje vode je svaka fizikalna, kemijska ili biološka promjena kakvoća vode koja štetno djeluje na žive organizme ili vodu te ju čini neupotrebljivom za određenu namjenu. Vode mogu biti onečišćene na različite načine i zbog toga imati različit utjecaj na biološko-ekološke značajke vodnog sustava. Voda tako može postati ograničavajući čimbenik razvoja te prijetnja ljudskom zdravlju i održivosti prirodnih ekosustava. Glavni izvori onečišćenja voda su štetne tvari iz industrije, nepročišćene otpadne vode iz kućanstava, prekomjerno korištenje otrova i gnojiva u poljoprivredi, betoniranje i asfaltiranje krajolika zbog izgradnje cestovne infrastrukture, sječa šuma, kisele kiše, nemar i nepotrebni gubici u vodoopskrbnom sustavu. Sve te tvari koje se ispuštaju u prirodne vodotoke su potencijalni izvor onečišćenja. One se kao zagađivači vode mogu pojaviti kao netopive tvari, topive tvari, organske tvari, otrovne tvari, radioaktivne tvari, kao mikroorganizmi te kao toplinska i fizikalna onečišćenja. U netopive tvari ubrajamo suspenzije, taložive tvari, koloidno raspršene i plivajuće tvar, njihova prednost je što nisu podložne daljnjoj razgradnji i što nisu otrovne. Onečišćuju otpadne vode indirektno tako što onemogućuje prodor svjetla. To smanjuje

proizvodnju u ekosustavu a time i količinu kisika. Pod pojmom topivih tvari koje isto tako doprinose onečišćenju otpadnih voda podrazumijevaju se anorganske tvari. One su rijetko zastupljene u visokim koncentracijama jer ni organizmi ni ekosustavi nisu prilagođeni na njih, odnosno topive tvari uništavaju život. Određeni broj organizama u vodama priviknuo se na četiri anorganske tvari pa njihova zastupljenost u većim koncentracijama neće štetiti ekosustavu. To su sol (kalcijev klorid), željezo, sumpor (sumporna voda) i karbonati (karakteriziraju tvrdoću vode). Od organskih tvari na onečišćenje voda utječu visoko molekularni organski spojevi koji potječu od ljudi, biljaka i životinja. To su ugljikohidrati, bjelančevine i masti. Izvori onečišćenja tim tvarima su u gradskoj otpadnoj vodi, u industrijskim otpadnim vodama i iz prirodnog okoliša. Kod fizikalnog onečišćenja dolazi do ispuštanja toplih voda, najčešće rashladnih voda iz industrijskih ili energetske objekata. Slično kao i svjetlo, temperatura utječe na sve značajke ekosustava i to tako što ubrzava sve ekološke procese. Od otrovnih tvari onečišćenju voda najviše doprinose teške kovine: Hg, Cu, Pb, Cd, Zn. U prirodne vode dospijevaju zbog ispiranja zemljišta i otapanja minerala, ali najviše iz industrijskih otpadnih voda. Otrovnost tvari i u malim količinama znače opasnost za ljudsko zdravlje. Zbog kemijskih i biokemijskih procesa, radioaktivne tvari dolaze u vodu i ugrađuju se u biomasu hranidbenog lanca, a posljedica toga jesu mutagena i genetska oštećenja. Isto tako u prirodnim vodama nalaze se i mikroorganizmi koji dolaze u otpadnim vodama i hrane se organskim tvarima iz njih. Brojne organske i anorganske tvari koje se nalaze u mnogim heterotrofnim mikroorganizmima imaju i određene prednosti jer su dobar izvor ugljika i energije koje doprinose otpadnim vodama.[21]

2.2.3. Pročišćavanje otpadnih voda

Metode obrade otpadnih voda dijele na biološke, kemijske, fizikalne i fizikalno-kemijske metode obrade. Biološke metode uključuju procese u kojima mikroorganizmi kao izvor hranjivih tvari koriste organske tvari koje se nalaze u otpadnoj vodi, čime dolazi do razgradnje otpadnih tvari. [19] To je najčešće korištena metoda za obradu otpadnih voda te se dijeli na aerobnu i anaerobnu razgradnju. Anaerobna razgradnja se provodi bez prisustva kisika, a provode ju anaerobni mikroorganizmi, uglavnom bakterijske vrste koje imaju nižu stopu rasta u odnosu na aerobne mikroorganizme. Iako, postoje određene varijacije, glavni

stupnjevi u procesu anaerobne obrade su hidroliza, acidogeneza i metanogeneza, pri čemu ova posljednja ima najznačajniju ulogu. Visok udio organskog opterećenja u otpadnim vodama čini anaerobnu obradu prihvatljivijim rješenjem u odnosu na ostale biološke metode. Za razliku od anaerobne razgradnje aerobna razgradnja provodi se u prisutnosti kisika, no metoda nije ekonomski isplativa za obradu otpadnih voda obzirom na visoku potrošnju energije za potrebe aeracije, hlađenja te aerobnom razgradnjom nastaje velika količina mulja koji zahtijeva daljnju obradu prije konačnog odlaganja ili ponovne upotrebe.[20]

U kemijske metode obrade spadaju procesi oksidacije i redukcije organskih tvari, tj. degradacije organskih tvari. Ograničavajući faktor je cijena potrebnih kemikalija, a nedostatak je da su produkti ovih procesa često toksične tvari koje se ne mogu ispustiti u vodotok bez prethodnog uklanjanja. Fotokemijska razgradnja je vrlo spor proces, a često i neučinkovit, jer se u otpadnim vodama najčešće nalaze tvari otporne na fotorazgradnju. Također, u obradi otpadnih voda koriste se i elektrokemijske metode (elektroliza, elektrokoagulacija/elektroflokulacija). Kao posebna skupina kemijskih procesa obrade industrijskih otpadnih voda danas se sve više istražuju i komercijalno primjenjuju napredni oksidacijski procesi (AOPs). U odnosu na klasične kemijske procese obrade voda njihova prednost je mogućnost potpune razgradnje organske tvari i to do vode, ugljikovog dioksida, nitrata, sulfata, klorida, kad su onečišćenja prisutna u niskim koncentracijama. [19]

Fizikalno-kemijskom obradom se uz dodatak odgovarajućih kemijskih spojeva postižu različiti učinci kao što su mogućnost podešavanja pH-vrijednosti vode (neutralizacija), koagulacija, adsorpcija, flokulacija, oksidacija i/ili redukcija tvari u sustavu, uklanjanje različitih mikroorganizama (dezinfekcija) i slično.[18] Tu se ubrajaju membranski procesi, uporaba aktivnog ugljena, kloriranje. Glavni nedostatak kod primjene ove metode u industriji su troškovi kemijskih sredstava i energije koja se troši u procesu. Obnovljivi izvori energije i uporaba Sunčeve energije kao izvora zračenja mogu smanjiti troškove samog procesa. [27]

Adsorpcija je fizikalna metoda obrade voda uzrokovana privlačnim silama između adsorbensa i molekula u plinu ili otopini koje se adsorbiraju. Adsorbensi su krutine koje na svoju površinu mogu vezati molekule plina ili otopljene tvari. To je svojstvo najviše izraženo kod poroznih tvari čija je specifična aktivna površina velika; znatno veća od geometrijske površine. Najčešće upotrebljeni adsorbensi su: aktivni ugljen, zeoliti, silikagel. Ovisno o privlačnim silama razlikuju se: kemisorpcija, ionska adsorpcija i fizikalna adsorpcija. Ova

metoda je jako pogodna npr. za obradu otpadnih voda, prije svega kao predtretman ili posttretman .

Fotokataliza je proces u kojima se reakcije iniciraju svjetlom u prisutstvu tvari koje se nazivaju fotokatalizatori. Fotokatalizatori su tvari koje apsorbirajući svjetlost postaju aktivne i iniciraju i/ili ubrzavaju reakcije u nekom procesu. U ovom procesu svjetlost služi kao izvor energije koji aktivira katalizator. U najvažnije fotokatalizatore ubrajaju su poluvodiči. Fotokatalizator uzrokuje oksidativnu razgradnju tvari na površini pa može razgraditi organske tvari i mirise koje se nalaze na površini. Međutim kako fotokatalizator djeluje samo na površini, ne može razgraditi tvari koje nisu u blizini površine. Fotokataliza može biti heterogena ili homogena, a u zadnjih par godina heterogena fotokataliza se počela sve više proučavati. Svoju popularnost zahvaljuje potencijalu koji se koristi u okolišu i energetskim aplikacijama te isto tako u organskim sintezama. U heterogenoj fotokatalizi reakcijska shema podrazumijeva prethodno formiranje sučelja između čvrstog fotokatalizatora i tekućine koju sadrži reakcije.[26]

2.3. KARAKTERIZACIJA POLIMERA

Karakterizacija polimera opisuje polimere i polimerne molekule tako da dobivamo informacije o kemijskom sastavu, strukturnoj građi, veličini i raspodjeli molekulskih masa, amorfности, kristalnosti, topljivosti i morfologiji pojedinih faza u masi polimera. Načini pripreme uzorka za pojedinu metodu karakterizacije kojom se dobiva informacija o molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi polimernih materijala ovisi o vrsti polimernog materijala. Uzorci moraju biti točno zadanih dimenzija i odgovarajućeg oblika. Ukoliko se karakterizira čisti polimer nakon polimerizacije, uzorak se priprema prema zahtjevu metode kojom se karakterizira, npr. pripremi se otopina polimera za NMR, FTIR, GPC; prešaju se «epruvete» za mehanička svojstva i za DMA kruti uzorak može se analizirati sa DSC, DTA metodom, određivanjem viskoznosti (MFR), snimanjem na FTIR spektrofotometru dok se morfologija snima na mikroskopu (TEM, SEM). Ako se karakterizira gotov proizvod dobiven iz polimernih materijala za identifikaciju polimera potrebno je izdvojiti polimer iz proizvoda. Polimer se iz proizvoda isto tako može izdvojiti otapanjem u «dobrom» otapalu za polimer; tokom tog otapanja potrebno je stalno miješanje i zagrijavanje jer je ponekad dugotrajno, ukoliko se polimer otapa u vrućem otapalu tada se to izdvajanje (ekstrakcija) provodi na tzv. Soxhletu. Nakon otapanja polimera izdvoji se otapalo te iz dobivenog polimera dalje pripremi uzorak za karakterizaciju [22]. Spektroskopske i toplinske instrumentalne metode najčešće se koriste prilikom karakterizacije fotokatalizatora. Toplinske metode koje se koriste su: termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC). Od spektroskopskih metoda koriste se: UV/VIS spektroskopija, nuklearna magnetska rezonancija (NMR), infracrvena spektrofotometrija (IR) te Fourier infracrvena spektroskopija (FTIR).

2.3.1 FTIR spektroskopija

Spektroskopskim metodama određuju se strukturne formule organskih spojeva. *Spektroskopija infracrvenog zračenja (IR spektroskopija) ili Fourier (FTIR)* koristi infracrveno zračenje kao medij proučavanja. Infracrveno zračenje ili infracrvena svjetlost (lat. infra = "ispod"; kratica IR od eng. infrared) obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama većim od valne

duljine vidljive crvene svjetlosti, a manjim od valne duljine radiovalova. To je raspon od približno 620 nm do 780 nm. Apsorpcija elektromagnetske energije različitih valnih duljina izaziva u molekuli različita uzbuđenja pa molekule počinju jače vibrirati. Zbog toga se infracrvena spektroskopija zajedno s Ramanovom spektroskopijom zove i vibracijska spektroskopija. Infracrveno zračenje odgovara energijama vibracija u molekuli. Uzorak se postavi u crveni spektrofotometar i izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, on će jedino apsorbirati svjetlo kad upadno zračenje odgovara energiji neke molekulske vibracije. Tipični infracrveni spektrofotometar bilježi područja koja odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja u molekuli. Infracrveni spektrofotometar sastoji se od izvora zračenja, optičkih elemenata, monokromatora i detektora. Apsorpcija zračenja bilježi se i tako dobivamo infracrveni spektar uzorka. Slobodni atomi ne emitiraju infracrveno zračenje, a za molekule vrijedi da svaka ima karakteristične vibracije koje ovise o čvrstoćama veza i masama dijelova molekula koje vibriraju. Vibracije koje se javljaju mogu biti vibracije savijanja ili vibracija istezanja. Infracrvena spektrofotometrija daje informacije o kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama. Ova tehnika omogućuje karakterizaciju polimera u tekućem i krutom stanju uzoraka pripremljenih pirolizom.

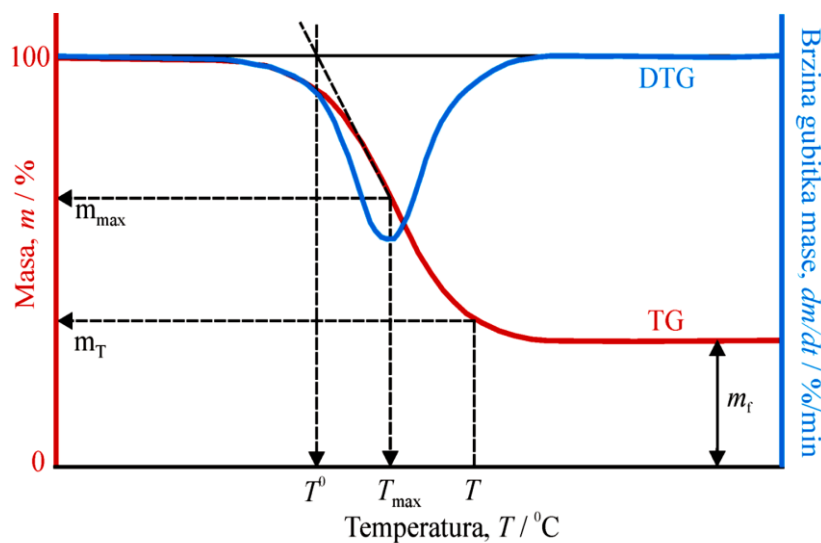
Prednosti FT-IR-tehnike:

- kratkoća postupka (cijeli IR-spektar simultano prolazi kroz uzorak)
- visoka rezolucija $\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$
- odlični spektri (s nekoliko skeniranja izbjegavaju se slučajne apsorpcije)
- mala količina uzorka (kombinacija s GC, HPLC)
- računalo pohranjuje spektre čistih uzoraka i otapala (analiza smjesa)
- moguća je linearnost u λ ili ν , odnosno računalna obrada spektra (povećanje i izdvajanje pojedinih dijelova, itd.)

2.3.2. TG analiza

Termogravimetrijskom analizom (TGA) mjeri se promjena mase uzorka tijekom programiranog zagrijavanja definiranom brzinom (linearni temperaturni program). U svrhu termogravimetrijskih mjerenja koristi se uređaj nazvan termovaga. Osim mjerenja promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (dinamička termogravimetrija) ili u ovisnosti o

vremenu (izotermna termogravimetrija) uređaj bilježi i prvu derivaciju mase uzorka po temperaturi dm/dT , odnosno po vremenu dm/dt (diferencijalna dinamička odnosno izotermna krivulja). Termogravimetrijska krivulja pokazuje seriju manje ili više oštih gubitka mase koji su međusobno odijeljenih platoima konstantne mase. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase koji je nastao toplinskom obradom ,npr. sadržaj pojedine komponente u ispitnom materijalu (hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo, nesagorivi materijal, pepeo ,anorgansko punilo i sl.) ili npr. udio toplinske razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena. Diferencijalna krivulja pokazuje seriju maksimuma, koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitka mase tvari. Termogravimetrijskom analizom moguće je i iz gubitka mase pratiti i fizikalne pojave, kao što su fazni prijelazi, adsorpcija, apsorpcija i desorpcija te kemijskih pojava kao što su kemisorpcija, termička razgradnja i reakcije u stanju kruto-plinovito. Karakterizacija polimera termogravimetrijskom analizom uključuje kvantitativnu i kvalitativnu analizu polimera, mješavina polimera, polimernih smjesa i niskomolekulnih komponenata te praćenje i kinetičku analizu kemijskih procesa u prvom redu toplinske obrade termooksidacijske razgradnje. [24]

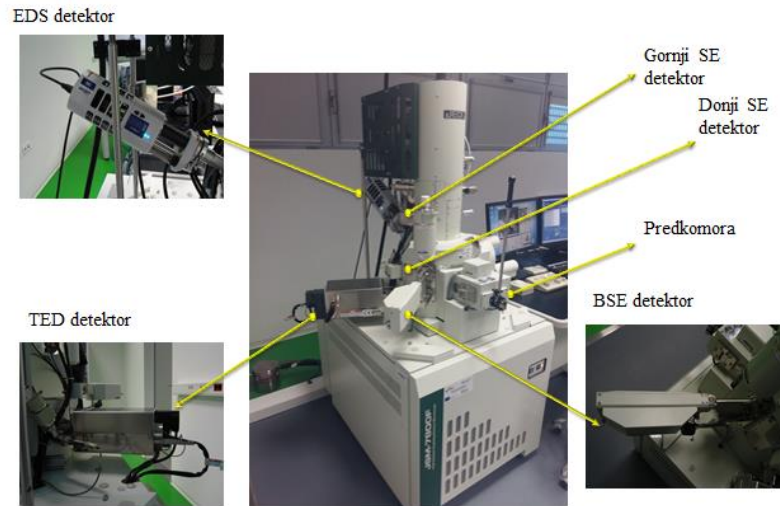


Slika 8. Termogravimetrijske krivulje (TG i DTG)

2.3.3. SEM analiza

Današnji elektronski mikroskopi postižu moć razlučivanja od 0,1 nm (nm - nanometar; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) i povećanje od čak 1.000.000 puta. Razlikujemo dva osnovna tipa elektronskih mikroskopa - transmisijski elektronski mikroskop (TEM) i pretražni elektronski mikroskop (engl. scanning electron microscope, SEM). Skenirajući elektronski mikroskopi zbog svojih prednosti vrlo brzo su postali nezamjenjiv alat u širokom opsegu znanstvenih i tehnoloških operacija. Radi na principu skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Snop elektrona pobuđuje (izbijaju) elektrone u sastavu atoma uzorka, a energija elektrona iz snopa u izravnoj je proporciji s interaktivno pobuđenim elektronima iz uzorka. Energije proizašlih elektrona iz uzorka skupljaju se i mjere specijalnim detektorima i uz pomoć mikroprocesora stvara se pseudotrodimenzijska slika. SEM ima prednost nad drugim mikroskopima zbog: rezolucije – sposobnost da se "vide" veoma mali objekti, dubine polja – sposobnost da objekti različite "visine" na uzorkovanoj površini ostanu u fokusu, te mikroanalize – sposobnost da se analizira sastav uzorka. SEM uređaji sastoje se od elektronske kolone koja stvara snop elektrona; komore za uzorke, gdje snop elektrona "pada" na uzorak; detektore koji promatraju varijabilnost signala koji dolaze od interakcije uzorka i snopa te sustava za gledanje koji pretvara signale i vidljivu sliku. Komora elektronskog topa u kojoj se stvara snop elektrona nalazi se na vrhu kolone. U njoj elektrostatsko polje usmjerava elektrone koji se emitiraju iz vrlo malog dijela površine elektrode, kroz mali otvor na Wehnelt-ovom cilindru. Nakon toga elektronski top ubrzava elektrone niz kolonu prema uzorku s energijama koje se kreću u rasponu od nekoliko stotina do nekoliko desetaka tisuća volti. Ima nekoliko vrsta elektronskih topova – wolfram, LaB6 (lantan heksaborid) i emisija kroz polje. Obje koriste različite materijale za elektrode i fizičke principe, ali zajedničko im je stvaranje usmjerene zrake elektrona koja je stabilna, dovoljno snažna pri najmanjoj mogućoj površini. Elektroni se emitiraju iz elektronskog topa kao divergentna zraka. Skup magnetskih leća i otvora unutar kolone rekonvergiraju i fokusiraju snop u umanjenju sliku sjecišta zraka. Blizu samog dna kolone nalazi se set skenirajućih elektromagneta koji na specifičan način deflektiraju zraku prema zadnjoj leći, koja fokusira snop u što manju točku na površini uzorka. Snop elektrona izlazi iz kolone u komoru s uzorcima. U komori se nalazi ploča (stage) koja omogućuje manipulaciju s uzorkom, vrata, odnosno ladica, koja je ujedno i hermetički zabrtvljena, a služi za umetanje i uklanjanje uzorka, ulazni konektori za umetanje raznih detektora signala i ostalih dodatnih uređaja. Kako elektroni iz snopa prodiru na uzorak, tako

predaju energiju, koja se emitira iz uzorka na nekoliko načina. Svako emitiranje znači i potencijalni signal za detektore, koji iz njih mogu kreirati odgovarajuću sliku. Različito od svjetlosti u optičkom mikroskopu, elektroni u SEM uređaju nikad ne formiraju stvarnu sliku uzorka. Umjesto toga, SEM konstruira virtualnu sliku iz signala koji su emitirani iz uzorka.

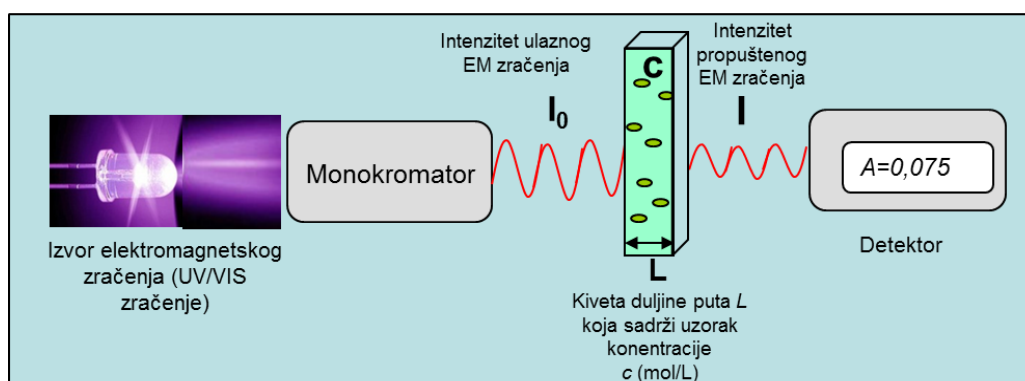


Slika 9. Prikaz dijelova pretražnog elektronskog mikroskopa

Uređaj radi na način da elektronskim snopom skenira liniju po liniju preko kvadratnog predloška na površini uzorka. Oblik predloška skeniranja definira površinu koja će biti prikazana na slici. U svakom trenutku procesa snop elektrona osvjetljava samo jednu točku na predlošku. Kako se snop elektrona pomiče od točke do točke, signali koji se stvaraju variraju snagom, reflektirajući na taj način različitosti u uzorku. Izlazni signal je stoga periodički tok podataka. Moderni uređaji imaju mogućnost digitalne obrade, odnosno pretvaranje analognih signala iz detektora u skup numeričkih vrijednosti, s kojima se naknadno može manipulirati na željeni način. Uobičajeno svi SEM uređaji koriste jednostavan prikaz slike temeljen na katodnoj cijevi (Cathode Ray Tube - CRT). CRT se sastoji od vakuumske cijevi koja na jednom kraju posjeduje fosforni premaz koji pobuđen elektronima emitira svjetlost, a na drugom kraju izvor elektrona i skup deflektirajućih elektromagneta. Slično kao u SEM uređaju, formira se snop elektrona i ubrzava se prema fosforu. Skup elektromagneta skeniraju snop prema rasterskom predlošku, a fosforni premaz, pobuđen elektronima pretvara energiju elektrona u vidljivu svjetlost. Intenzitet svjetla ovisi o intenzitetu snopa elektrona u katodnoj cijevi. Usklađivanjem CRT skeniranja i SEM skeniranja te moduliranjem CRT elektronskog snopa sa signalom slike, sustav prikazuje točku na CRT, prikazujući sliku skenirane točke na površini uzorka. [25]

2.3.4. UV/VIS spektroskopija

Ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija se najviše koristi za detektiranje konjugiranih sustava koji imaju snažne apsorpcije, a važni su prijelazi koji uključuju p orbitale i njihove nepopunjene parove ($n = \text{nevezujuće}$). UV-VIS spektroskopija istražuje elektronske prijelaze molekule koje ovise o vrsti veza u molekuli. Molekula mora imati naizmjenični niz dvostrukih i jednostrukih veza, nazvanih istegnuti sustav, jer molekulske orbitale predstavljaju naizmjenične dvostruke i jednostruke veze. Ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija odgovara pobuđivanju elektrona između energijskih nivoa koji odgovaraju molekulskim orbitalama sustava. Nastaje bilježenjem intenziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao ovisno o valnoj duljini. Ultraljubičasto (200-400 nm) i vidljivo (400-800 nm) zračenje pojavljuju se kod kraćih valnih duljina i viših frekvencija elektromagnetskog spektra. UV-VIS spektroskopijom je ograničena identifikacija spojeva, ali je tehnika pogodna za kvantitativnu analizu otopina. UV-VIS apsorpcija pojavljuje se kao rezultat elektronske apsorpcije, te zatim pobuđivanja u orbitalu više energije. Spektrofotometar se sastoji od izvora svjetlosti, držača uzorka, monokromatora i detektora, a mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz uzorak smješten u kvarcnoj kiveti te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla. Ovom metodom najčešće se analiziraju tekući uzorci iako se mogu analizirati i kruti i plinoviti uzorci. Uzorci apsorbiraju svjetlost u vidljivom i UV dijelu spektra. Intenzitet elektromagnetskog zračenja, I_0 , smanjuje se prolazom kroz otopinu koja može apsorbirati zračenje. Odnosno mjeri se intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak, I , te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla, I_0 .



Slika 10. Princip rada UV/VIS spektroskopa

Smanjenje intenziteta ovisi o koncentraciji tvari koja apsorbira zračenje, debljini sloja, svjetlosnom putu kroz uzorak, molarnom apsorpcijskom koeficijentu, specifičnom za svaku tvar. Odnos intenziteta prije i poslije prolaza kroz uzorak, odnosno koncentracija analizirane vrste određuje se preko Beer-Lambertovog zakona :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon cL \quad (1)$$

gdje je A apsorbanacija na danoj valnoj duljini svjetlosti, ϵ je molarni apsorpcijski koeficijent ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), b je duljina puta svjetlosti kroz uzorak (cm), a c je koncentracija tvari u otopini (mol L^{-1}).

3. METODIKA

3.1. LITERATURNI PREGLED

Pregled i analiza rezultata dobivanja kitozana iz hitina, kao i primjer primjene kitozana u procesu pročišćavanja otpadnih voda dani su iz sljedećih znanstvenih radova:

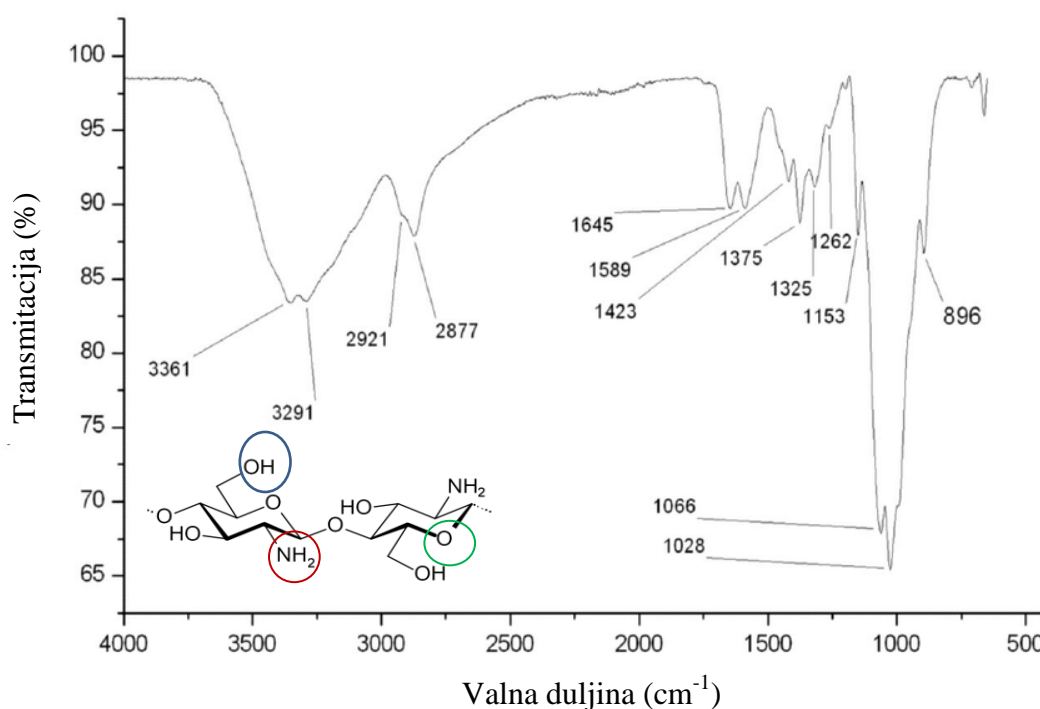
1. Ligia L. Fernandes, Cristiane X. Resende, Débora S. Tavares, Gloria A. Soares, Letícia O. Castro, Jose M. Granjeiro, Cytocompatibility of Chitosan and Collagen-Chitosan Scaffolds for Tissue Engineering, *Polímeros*, 21, (2011) 1-6.
2. Warintorn Phasuphan, Narong Praphairaksit, Apichat Imyim, Removal of ibuprofen, diclofenac, and naproxen from water using chitosan-modified waste tire crumb rubber, *Journal of Molecular Liquids* 294 (2019) 111554.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. KARAKTERIZACIJA KITOZANA

4.1.1. FTIR analiza

U radu autora Ligia i suradnici, FTIR analiza korištena je za identifikaciju kitozana, kako bi se potvrdio proces modifikacije hitina koji se provodi postupkom deacetiliranja. Na slici 4.1 dan je FTIR spektar kitozana gdje su vidljive vibracijske vrpce veza između pojedinih atoma iz karakterističnih funkcionalnih skupina. Tako, u području valnih duljina $3361 - 3291\text{cm}^{-1}$ vidljive su vrpce karakteristične za amino i hidroksi skupine, tj. za N – H i O – H veze u navedenim skupinama. U području apsorpcije oko 2921 i 2877cm^{-1} javlja se vrpca s dva pika za simetrične i asimetrične vibracije C – H veza, karakteristična za ugljikovodike, tj. vibracije veza iz CH_2 skupine.

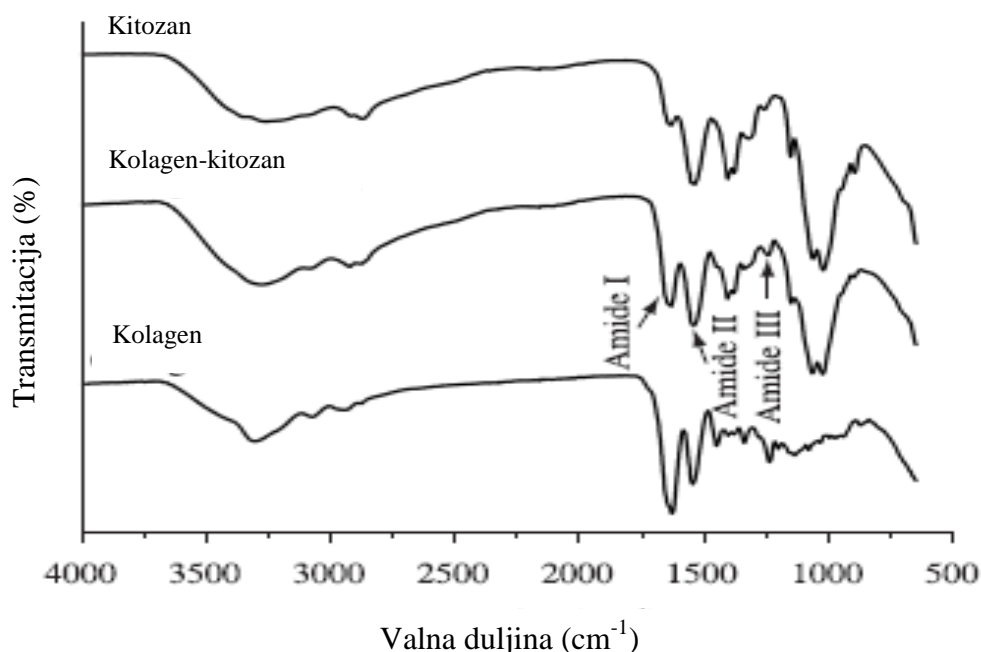


Slika 4.1. FTIR spektar biopolimera kitozana

Prisutnost zaostalih N-acetilnih skupina ($\text{CH}_3\text{C}=\text{ONH}-$), kao i novonastalih amidnih skupina potvrđena je pikovima na $1645, 1589\text{cm}^{-1}$ koji su karakteristični za vibracije N – H i C = O veza (amid I) i pikovi od 1423cm^{-1} do 1262cm^{-1} odgovaraju vibracijama veza C – N u molekuli kitozana i nalaze se u području vibracija amida II i amida III. Snažan pik vibracija veza u područje od 1066cm^{-1} do 1028cm^{-1} odgovara esterskim vezama (C – O – C) i eterskim

vezama (C – O i C – O – N), koje su također prisutne u molekuli kitozana i to u visokoj koncentraciji što je vidljivo iz intenziteta pika. [31]

Na slici 4.2 dan je FTIR spektar kitozana, kolagena i kitozana modificiranog kolagenom gdje su vidljive vibracijske veza za njihove karakteristične skupine. Za kitozan su vidljive vibracijske vrpce u području oko 3352 cm^{-1} za N–H i O–H skupine, na 2921 cm^{-1} i 2877 cm^{-1} za C–H veze, vrpce na 1560 cm^{-1} , 1404 cm^{-1} i na 1320 cm^{-1} odgovaraju N – H, C = O i C – N vezama, dok vrpca na približno 1077 cm^{-1} odgovara esterskim i eterskim vezama.

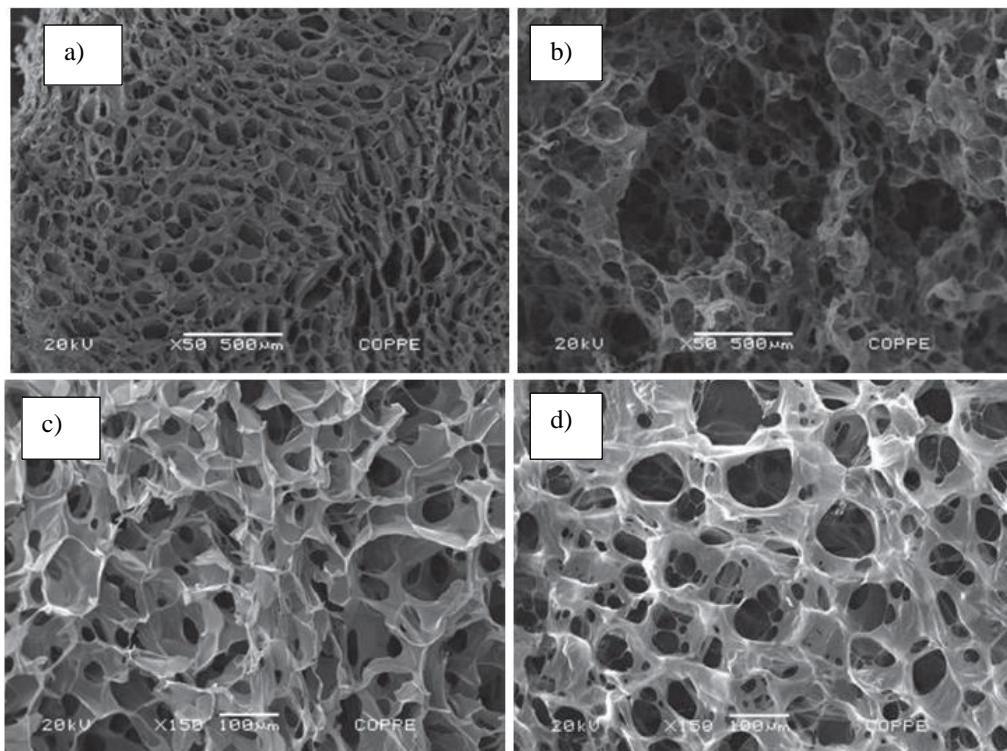


Slika 4.2. FTIR spektri čistog kitozana i kolagena te kitozana modificiranog kolagenom

Kolagen pokazuje snažne vibracijske vrpce na 1650 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} i na 1235 cm^{-1} , a to su ujedno i karakteristične skupine za amide I, II i III. Za amide I karakteristična je vibracija veza C = O vezan iz proteina, za amide II su karakteristične vibracije veza savijanja N–H i vibracije veza istezanja za C – N veze. Za amide III karakteristične su vibracije veza u području 1200 cm^{-1} , a odgovaraju C –N i N–H vezama. Također, vidljive su nešto slabije vibracijske vrpce za C–H veze iz CH_2 skupine (2921 cm^{-1} i 2877 cm^{-1}) kao i za N–H veze na cca 3450 cm^{-1} . [32] FTIR spektri su dokazali uspješnost istraživanja, odnosno modifikacije kitozana.

4.1.2. SEM analiza

Na slici 4.3. prikazani su mikrografi kitozana, kolagena i kitozana modificiranog kolagenom. Na mikrografima može se vidjeti porozna struktura s većim ili manjim udjelom međupovezanosti. Iz analize pora određena je srednja veličina pora za kitozan modificiran kolagenom, 2b) i ona je 35 μm , a interval pora se kreće od 4 μm pa do 800 μm . Utvrđeno je da je poroznost uzorka iznosila 60%. Za kitozan prosječna veličina pora bila je 16 μm , a poroznost je iznosi oko 50%. Stoga, zaključeno je da modifikacija kitozana kolagenom povećava veličinu pora kao i udio poroznosti u uzorku. Do istog zaključka došlo se do i u drugim istraživanjima. [35,36,38]

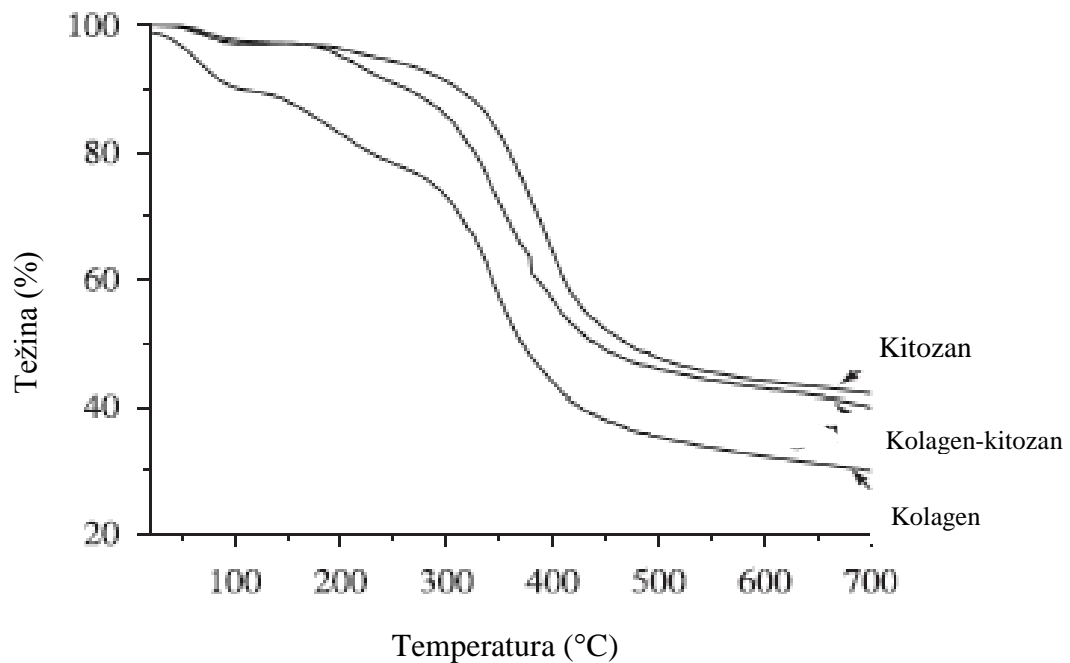


Slika 4.3. SEM mikrografi a) i c) kitozana, b) i d) kitozan modificiran kolagenom pri različitim povećanjima

Veličina pora kao i udio poroznosti u uzorku značajno utječu na veličinu specifične površine uzorka, koja je nakon procesa modifikacije kitozana kolagenom značajno povećana. Povećanje specifične površine značajno utječe na adsorpcijsku moć uzorka, a to je i bio cilj modifikacije kitozana, povećanje specifične površine.

4.1.3 TGA analiza

Isti uzorci kitozana, kolagena i kitozana modificiranog kolegenom karakterizirani su TG analizom, a TG krivulje prikazane su na slici 4.4 dok su vrijednost temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}), dobivene iz dTG krivulja, dane su u tablici 4.1. Iz TG krivulja može se vidjeti da je toplinska razgradnja kitozana dvostupanjska u području od 200 do 700 °C odvija se razgradnja polimera, a manji postotak gubitka vode (cca 3%) primijećen je na približno 100°C.



Slika 4.4. Termogravimetrijske krivulje čistog kitozana i kolagena te kitozana modificiranog kolegenom

S druge strane, razgradnja kolagena odvija se u tri stupnja gdje prvi stupanj predstavlja gubitak adsorbirane vode na površini uzorka pri približno 100°C, drugi stupanj razgradnje odvija se u temperaturnom području od 150 do 300 °C, koji se pripisuje gubitku vode koja je vezana u samoj strukturi polimera [33] i treći stupanj predstavlja razgradnju molekule polimera. Nadalje, iz TG krivulja vidljivo je da uzorak kitozana modificiran kolagenom ima nešto izmijenjeni oblik krivulje u odnosu na čiste komponente, a temperature razgradnje nalaze se između vrijednosti za čiste uzorake. Time se dokazuje da je u modificiranom uzorku došlo do međusobnih interakcija i uspostave fizikalnih veza u uzorku, u suprotnom, da je došlo do razdvajanja čistih komponenti u uzorku postojale bi krivulje jednake onima za čiste komponente.

Iz vrijednosti T_{\max} , tablica 4.1, vidljivo je da najveću toplinsku postojanost ima uzorak kolagena ($T_{\max} = 400$ °C), najnižu postojanost ima kitozan jer je njegova $T_{\max} = 340$ °C, a modificirani kitozan ima $T_{\max} = 370 - 390$ °C neznatno nižu od čistog kitozana.

Tablica 4.1. Maksimalna temperatura degradacije vrha dobivena DTG

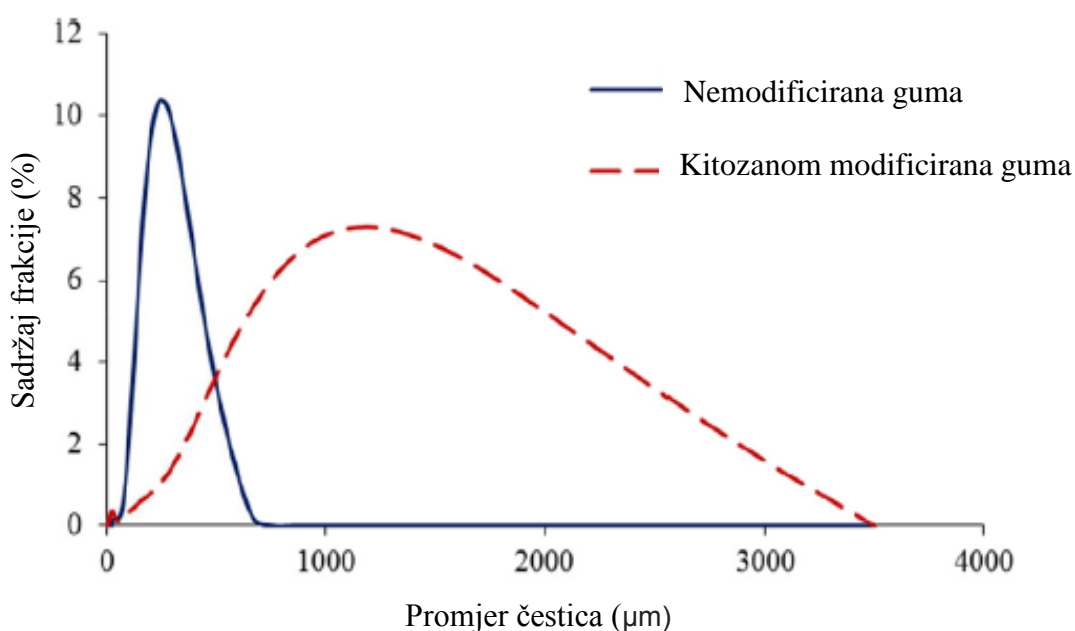
Strukture	Temperatura (°C)
Kolagen	400
Kolagen:kitozan (1:1)	370-390
Kitozan	340

Drugim riječima, kitozanu nakon modifikacije nije značajno smanjena toplinska postojanost, dakle nije mu značajno narušeno svojstvo toplinske postojanosti. Budući da je cilj svake modifikacije pospješiti jedno ili više svojstvo, a ostala svojstva materijala zadržati na istoj početnoj razini. Može se zaključiti da je modifikacija kitozana kolagenom uspješno provedena.

4.2. PROČIŠĆAVANJE VODA

4.2.1. Analiza veličine čestica

U radu autora Phasuphan i suradnici, provedeno je istraživanje pročišćavanja otpadnih voda upotrebom gumenog praha, dobiveno mljevenjem otpadnih guma, kao adsorbensa. Nadalje, istraživana je mogućnost modifikacije gumenog praha kitozanom kako bi im se povećala adsorpcijska moć, a onda i efikasnost pročišćavanja otpadnih voda. Osnovno svojstvo adsorbensa je velika specifična površina, stoga je prvo provedena karakterizacija gumenog praha prije i nakon modifikacije kitozanom određivanjem raspodjele veličine čestica gumenog praha, krivulje su prikazane na slici 4.5.

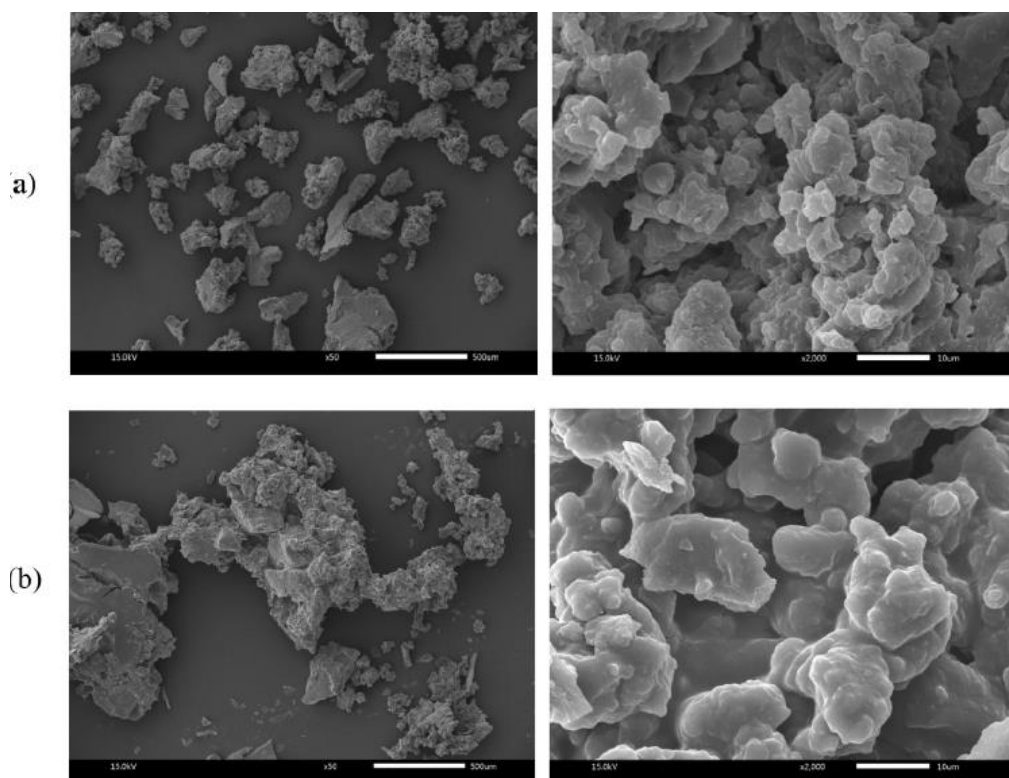


Slika 4.5. Raspodjela veličine nemodificiranih i kitozanom modificiranih gumenih čestica

Iz oblika krivulja vidljivo je da veličina čestica čiste nemodificirane gume je uska i nalazi se u području od 20 do 670 µm s prosječnim promjerom čestica od 270 µm. S druge strane, raspodjela veličine čestica gume modificirane kitozanom ima značajno širi, izmijenjen oblik, raspodjela se kreće od 60–3000 µm s prosječnim promjerom čestica od čak 1170 µm. Iz ovih rezultata zaključuje se da je nakon modifikacije gumenih čestica došlo do njihovog agregiranja, tj. veličina čestica se značajno povećala, a time im se istovremeno smanjila specifična površina.

4.2.2. SEM analiza

Veličina čestica analizirana je i SEM mikroskopom, a mikrografi za ispitivane uzorke prikazani su na slici 4.6. Iz rezultata SEM analize vidljivo je da je došlo do značajnog povećanja veličine čestica gumenog praha nakon modifikacije kitozanom. Pretpostavilo se da je došlo do interakcija gume i kitozan te je došlo do povezivanja čestica, fizikalnim vezama, kitozana na površini s gumenim česticama. Kako se na površini čestica nalazi uglavnom kitozan to je uzrokovalo daljnje međusobno povezivanje čestica u veće aglomerate.

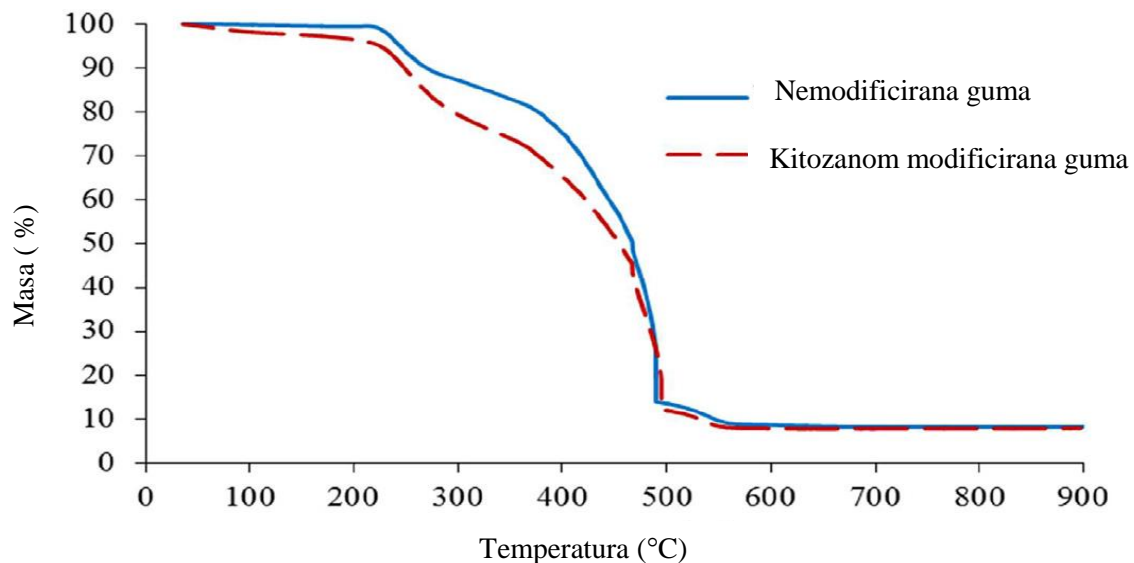


Slika 4.6. SEM mikrografi: a) čestica gume i b) čestica gume modificirane kitozanom

Povećanje veličine čestica smanjuje specifičnu površinu adsorbensa i smanjuje mu je moć adsorpcije.

4.2.3. TG analiza:

Termogravimetrijski karakterizirane su gumene čestice prije i nakon modifikacije kitozanom kako bi se utvrdila njihova toplinska postojanost. TG krivulje dane su na slici 4.6. gdje je vidljivo da je toplinska postojanost gume neznatno narušena nakon modifikacije kitozanom. Drugim riječima, kitozan je inicirao toplinsku razgradnju gume na nešto nižim početnim temperatura, naročito je to vidljivo u temperaturnom području od 200 do 350 °C.



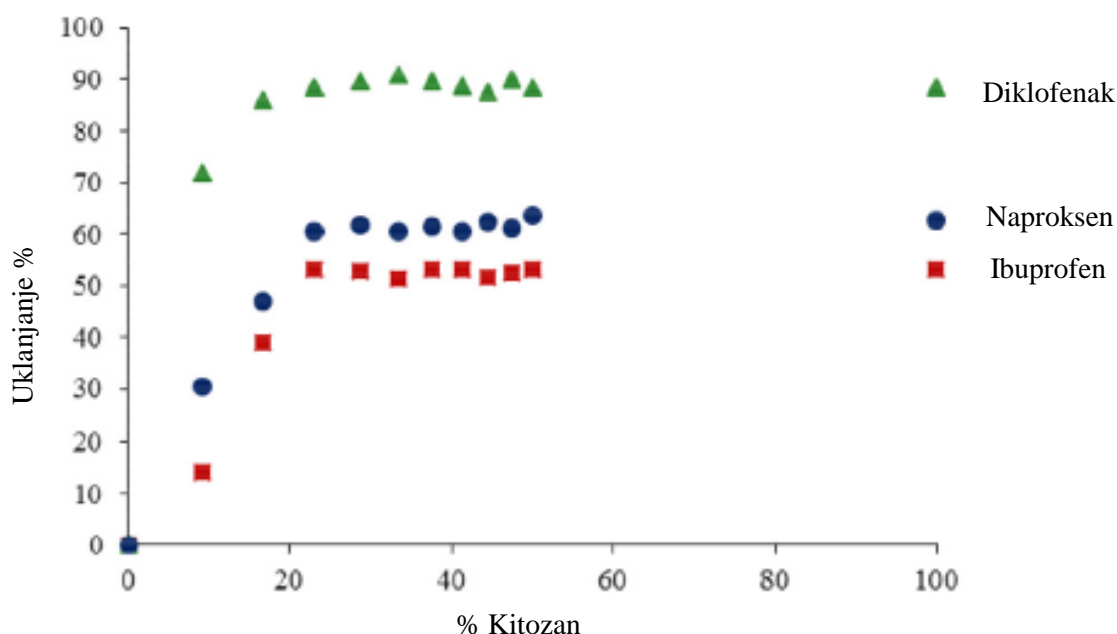
Slika 4.7. TG krivulje gumenog praha prije i nakon modifikacije kitozanom

Također, vidljiv je mali početni gubitak mase (2 do 5%) između temperatura 30°C i 100°C zbog gubitka vlage i očekivan je na oba uzorka. Guma modificirana kitozanom imala je puno veći gubitak mase i to za 22% na temperaturi između 217°C - 350°C pa se pretpostavlja da je došlo prvo do razlaganja površinski vezanog kitozana. Konačni gubitak mase koji je vidljiv za oba uzorka odvijao se na u području temperatura između 350°C - 575°C, a prepisuje se toplinskoj razgradnji same gume. [34]

4.2.4. Pročišćavanje otpadnih voda adsorpcijom

U radu je istraživana učinkovitost uklanjanja lijekova iz otpadnih voda adsorpcijskim postupkom gdje je kao adsorbens korišten gumeni prah dobiven mljevenjem otpadnih guma. Radi povećanja efikasnosti uklanjanja onečišćenja iz voda istraživana je utjecaj modifikacije gumenih čestica kitozanom.

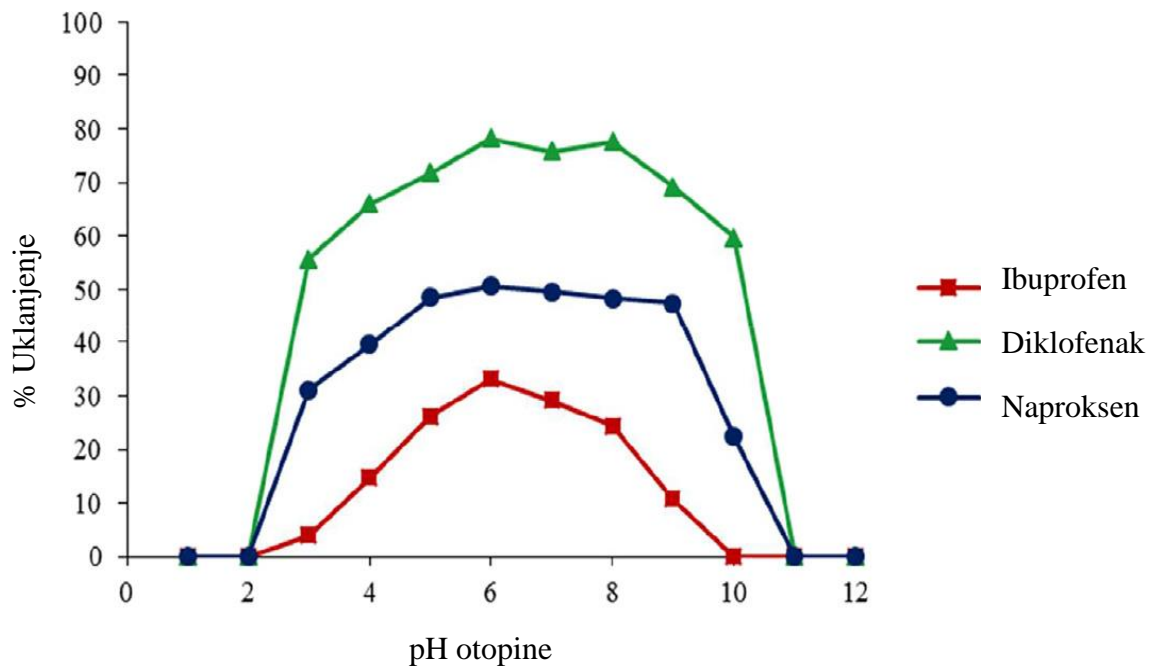
No, kako je karakterizacijom utvrđeno došlo je do agregiranja modificiranih čestica gume i smanjenja specifične površine adsorbensa, dakle sniženja svojstva adsorpcije. To je utjecalo na daljnje istraživanje i određivanje optimalne koncentracije kitozana za modifikaciju. Efikasnost uklanjanja pojedinih lijekova iz vode s obzirom na udio kitozana na gumenim česticama dan je na slici 4.8.



Slika 4.8. Postotak uklanjanja ibuprofena, diklofenaka i naproksena iz otpadnih voda ovisno o koncentraciji kitozana na gumenim česticama

Iz rezultata uklanjanja lijekova iz voda vidljivo je da niže koncentracije kitozana koje su korištene za modifikaciju gumenih čestica (gumenog praha) pokazuju povećano uklanjanje lijekova. Zaključeno je da je optimalna koncentracija kitozana cca 25% budući da je kod te koncentracije uklonjeno čak 90% diklofenaka, 60% naproksena i 50% ibuprofena. Pretpostavlja se da kitozan dodan u toj koncentraciji u potpunosti ne prekriva površinu gumenih čestica već samo djelomično što utječe na smanjenje agregiranja čestica. Zatim, vidljivo je da s istim adsorbensom su uklonjene različite koncentracije različitih lijekova, što ukazuje da su

uspostavljene različite interakcije lijek - adsorbens. Ukoliko su interakcije veće efikasnost uklanjanja je veća. Interakcije su posljedica sekundarnih (fizikalnih) veza koje se uspostavljaju uslijed slične strukture, kemijskog sastav, pH medija u kojem se interakcije odvijaju. Za interakcije lijek – adsorbens, između ostalog, važno je da li je medij procesa adsorpcije kiseli, neutralan ili lužnat. Stoga je u radu ispitan utjecaj pH medija na efikasnost procesa pročišćavanja voda adsorpcijom, a rezultati su dani na slici 4.9.



Slika 4.9. Utjecaj pH vrijednosti otpadnih voda na proces adsorpcije ibuprofena, diklofenaka i naproksena

Efikasnost uklanjanja pojedinog lijeka iz voda s promjenom pH medija pokazuje da je dobra u području od blago kiselog do blago lužnatog, tj. od 4,5 do 8,5. Najveća efikasnost uklanjanja primijećena je za diklofenak za bilo koji pH što dokazuje uspostavljanje dobrih međusobnih interakcija neovisnih o kiselosti medija, a ibuprofen pokazuje značajno niže interakcije također, neovisno o pH medija. S aspekta zaštite okoliša, ali i s financijskog aspekta najpovoljniji pH medij procesa adsorpcije je neutralan jer ne zahtijeva dodatni tretman voda nakon uklanjanja onečišćenja, u ovom slučaju lijekova.

Iz rezultata istraživanja može se zaključiti da na efikasnost pročišćavanja otpadnih voda adsorpcijom utječe veličina čestica adsorbensa, kiselost medija u kojem se proces odvija, ali i koncentracija kitozana kojim se gumene čestice modificiraju.

5. ZAKLJUČCI

Iz literaturnih rezultata o istraživanju kitozana, njegovoj modifikaciji kolagenom te o upotrebi kitozana u procesu pripreme adsorbensa za pročišćavanje otpadnih voda može se zaključiti da:

- izdvajanjem hitina / kitozan iz otpadnih ljuški škampi i dobivanje biopolimera ima veliko značenje za primjenu i razvoj novih materijala.
- modifikacija kitozana s kolagenom značajno povećava specifičnu površinu biopolimera što je od iznimne važnosti za njegovu primjenu u procesima adsorpcije.
- iz istraživanja se može zaključiti da se kitozan može koristiti za povećanje adsorpcijskih kapaciteta drugih vrsta adsorbensa, kao što je to gumeni prah dobiven iz otpadnih guma.
- za efikasnost procesa adsorpcije vrlo je važan i pH medij procesa, a najpovoljnije je ako se uspostavljaju povećane interakcije onečišćenje-adsorbens u neutralnom mediju.

6. LITERATURA

- [1] Z. Hrnjak-Murđić, *Prirodni i sintetski polimeri*, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
- [2] A. K. Mohanty, M. Misra, T. Lawrence Drzal, *Natural Fibres Biopolymers and Biocomposites*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, (2005) 2-4
- [3] I. Zvonar, *Utjecaj ugljikovih punila na toplinska svojstva polilaktida pri simuliranim uvjetima prerade*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.
- [4] K. Leja, G. Lewandowicz., *Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers*, Polish Journal of Environmental Studies, **19** (2) (2010) 255-266.
- [5] L. Jiang, J. Zhang, *Biodegradable and biobased polymers*; *Plastics engineering handbook*, **7** (2017) 127-143.
- [6] M. Rinaudo, *Chitin and chitosan: Properties and applications*, *Progress in Polymer Science*, **31** (2006) 603–632.
- [7] J. E. Persson, A. Domard, H. Chanzy, *Single crystals of α -chitin*, *International Journal of Biological Macromolecules*, **13** (1990) 221–224.
- [8] J. Blackwell, K. D Parker , K. M Rudall, *Chitin in pogonophore tubes*, *Journal of Marine Biological Association of the United Kingdom*, **45** (1965) 659–661.
- [9] I. Younes, M. Rinaudo, *Chitin and Chitosan preparation from Marine Sources, Structure, Properties and Applications*, *Marine Drugs*, **13** (2015) 1133-1174.
- [10] R. A. A Muzzarelli, *Chitin*, *The Polysaccharides*, **3** (1985) 417–450.
- [11] F. Shahidi, J .K. V. Arachchi, Y. Jeon, *Food applications of chitin and chitosans*, *Trends in Food Science and Technology*, **10** (2) (1999) 37–51.
- [12] R. Bassi, S. O. Prasher, B. K Simpson, *Removal of selected metal ions from aqueous solutions using chitosan flakes*, *Sep. Sci. Technol.* **35** (2000) 547–560.
- [13] C. Peniche; W. Argüelles-Monal, *Chitosan Based Polyelectrolyte Complexes*, In *Natural and Synthetic Polymers: Challenges and Perspectives*, **168** (2001) 103–116.
- [14] G. Barić, *Proizvodnja plastike te preradba plastike i kaučuka u Hrvatskoj u 2009.*, *Iz svijeta plastike i gume*, **31** (2010) 86-88.
- [15] A. Ptiček Siročić, F. Florijanić, M. Šokman, D. Dogančić, *Recikliranje otpadne gume devulkanizacijom*, *Kem. Ind.*, **68** (2019) 189–195.
- [16] M. Vurovec, *Fotooksidativna razgradnja pesticida u vodi*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.

- [17] N. Črnek, *Onečišćenje i zaštita voda*, Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Stručni studij sigurnosti i zaštite, Karlovac, 2018.
- [18] B. Tušar, *Pročišćavanje otpadnih voda*, Kigen d.o.o, Zagreb, 2009.
- [19] H. Zaninović, *Utjecaj UV zračenja na Fenton i Fenton-like procese pri razgradnji sulfanilne kiseline*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2005.
- [20] V. Oreščanin, *Karakterizacija i postupci obrade otpadne vode nastale tijekom proizvodnje etanola iz melase*, Časopis Hrvatske vode, **25** (2017) 81-92
- [21] B. Tušar, *Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode*, Croatia Knjiga, Zagreb, 2004.
- [22] Z. Hrnjak - Murgić, *Karakterizacija materijala*, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [23] N. Stipanelov, *Prilog poznavanju procesa toplinske razgradnje mješavina poli(vinil klorid)/ klorirani polietilen*, Magistarski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.
- [24] T. Kovačić, B. Andričić, *Struktura i svojstva polimera*, Interna skripta za vježbe, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.
- [25] G. Mršić, S. Žugaj, *Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX)*, Policija i sigurnost, **16** (2007) 179-200.
- [26] M. Serpone, E. Pelizzeti, *Photocatalysis: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [27] A. M. Deegan, B. Shaik, K. Nolan, K. Urell, M. Oelgemöller, J. Tobin & A. Morrissey, *Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies*, International Journal of Environmental Science & Technology, **8** (2011) 649-666.
- [28] M. Rujnić-Sokele, *Plastični otpad – globalni ekološki problem*, Časopis za plastiku i gumu, **36** (2015) 34-37.
- [29] K. Aoudia, S. Azem, N. A. Hocine, M. Gratton, V. Pettarin, S. Seghar, *Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin*, Waste Manage, **60** (2017) 471–481.
- [30] <https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni>(pristup 21.04.2020.)
- [31] L. L. Fernandes, C. X. Resende, D. S. Tavares, G. A. Soares, L. O. Castro, J. M. Granjeiro, *Cytocompatibility of Chitosan and Collagen-Chitosan Scaffolds for Tissue Engineering*, Polímeros, **21** (2011) 1-6.
- [32] A. Sionkowska, .; M. Wisniewski; J. Skopinska; C. J. Kennedy & Wess, T.J., *Molecular Interactions in Collagen and Chitosan Bends*, Biomaterials, **25** (2004) 795-801

- [33] M. Horn, M. Martins, V.C.A. & Plepis, A. M. G., *Interaction of anionic collagen with chitosan:effect on thermal and morphological characteristics*, Carbohydr. Polym.,**77** (2009) 239-243.
- [34] W. Phasuphan, N. Praphairaksit, A. Imyim, *Removal of ibuprofen, diclofenac, and naproxen from water using chitosan-modified waste tire crumb rubber*, Journal of Molecular Liquids, **294** (2019) 111554.

7. ŽIVOTOPIS:

Osobni podaci:

Ime i prezime: Lana Maček

██

██

██

Obrazovanje:

- 2016.-2020. Preddiplomski studij: Kemija i inženjerstvo materijala
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

- 2013.-2016. III. gimnazija, Zagreb
Smjer: opća gimnazija

- 2012.-2013. II. gimnazija, Zagreba
Smjer: opća gimnazija

- 2004.-2012. Osnovna škola Dr. Ivan Merz, Zagreb

Tijekom 2020.godine odradila sam studentsku praksu u trajanju od mjesec dana u firmi Prime aesthetics d.o.o.