

# Utjecaj višestrukih ciklusa mehaničkog recikliranja na otpuštanje aditiva iz polipropilenske mikroplastike

---

**Soldo, Petra**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*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:149:263102>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-31**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Petra Soldo

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Petra Soldo**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 23. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Dr. sc. Josipa Papac Zjačić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 26. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Petra Soldo

**UTJECAJ VIŠESTRUKIH CIKLUSA MEHANIČKOG RECIKLIRANJA  
NA OTPUŠTANJE ADITIVA IZ POLIPROPILENSKE MIKROPLASTIKE**  
DIPLOMSKI RAD

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić

**Članovi ispitnog povjerenstva:** izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić  
doc. dr. sc. Matija Cvetnić  
dr. sc. Josipa Papac Zjačić

Zagreb, rujan 2024.

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	3
2.1. Polimeri .....	3
2.1.1. Podjela polimera.....	4
2.2. Polipropilen .....	6
2.3. Polimerni aditivi .....	7
2.3.1. Plastifikatori .....	8
2.3.1.1. Acetilercbutil citrat.....	8
2.3.2. Antioksidansi .....	9
2.3.2.1. Oktadecil 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroksifenil) propionat.....	10
2.3.2.2. Pentaeritritol bis(2,4-di-terc-butilfenil fosfit).....	11
2.4. Recikliranje.....	12
2.4.1. Mehaničko recikliranje.....	14
2.5. Mikroplastika.....	15
2.5.1. Utjecaj mikroplastike na okoliš.....	17
2.6. Metode karakterizacije .....	18
2.6.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) .....	19
2.6.2. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	20
2.6.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	21
2.6.4. Akutna toksičnost.....	23
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	25
3.1. Materijali i kemikalije .....	25
3.2. Mehaničko recikliranje.....	25
3.3. Metode karakterizacije .....	27
3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) .....	27
3.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	28
3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	28
3.4. Test ispiranja .....	29
3.4.1. Test toksičnosti na bakterijsku kulturu <i>Vibrio fischeri</i> .....	29
3.4.2. Ukupni organski ugljik (TOC) .....	30
3.4.3. Određivanje biorazgradivosti .....	31

<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	34
4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) .....	34
4.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	36
4.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	39
4.4. Određivanje biorazgradivosti i toksičnosti uzoraka nakon testa ispiranja.....	43
4.4.1. Ukupni organski ugljik (TOC) .....	43
4.4.2. Biorazgradivost .....	45
4.4.3. Test toksičnosti na bakterijsku kulturu <i>Vibrio fischeri</i> .....	48
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	51
<b>LITERATURA</b> .....	53

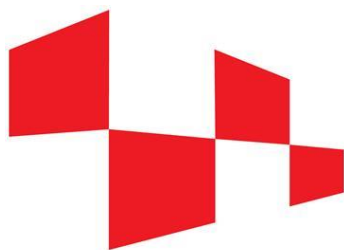
## *Zahvala*

*Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Zvonimiru Katančiću na predloženoj temi, uloženom vremenu, te stručnim i korisnim savjetima tijekom izrade ovog diplomskog rada.*

*Zahvaljujem se asistentici dr. sc. Josipi Papac Zjačić na trudu, pomoći i strpljenju tijekom provedbe eksperimentalnog dijela rada, kao i kod interpretacije dobivenih rezultata.*

*Hvala mojim prijateljima koji su mi uljepšali studentsko razdoblje.*

*Najveće hvala mojim roditeljima Anti i Dijani, sestri Katarini i bratu Antoniu na bezuvjetnoj podršci, ljubavi i razumijevanju. Hvala vam što ste uvijek vjerovali u mene.*



**HRZZ**

Hrvatska zaklada  
za znanost

*Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2020-02-6033*

# Utjecaj višestrukih ciklusa mehaničkog recikliranja na otpuštanje aditiva iz polipropilenske mikroplastike

## SAŽETAK

Polimeri su temeljni materijali modernog društva, s polipropilenom (PP) kao jednim od najčešće korištenih termoplastičnih polimera zbog svoje fleksibilnosti, izdržljivosti i prilagodljivosti različitim primjenama. Dodavanje aditiva ključno je za poboljšanje mehaničkih svojstava polimernih materijala. Međutim, s porastom svjetske proizvodnje i upotrebe polimera raste i količina plastičnog otpada, što predstavlja veliki ekološki izazov. Mehaničko recikliranje često se promovira kao održivo rješenje za smanjenje plastičnog otpada. Iako termoplasti teoretski mogu izdržati više ciklusa recikliranja bez značajnog gubitka svojstava, malo je istraživanja posvećeno proučavanju utjecaja ovih procesa na otpuštanje aditiva, koji u obliku mikroplastike mogu dospjeti u okoliš.

Cilj ovog rada je bio analizirati utjecaj višestrukog mehaničkog recikliranja na otpuštanje aditiva iz polipropilenske mikroplastike.

U tu svrhu pripremljena su dva uzorka. Prvi uzorak je se sastojao od polipropilena (PP) s dodanim antioksidansima i plastifikatorom, dok su drugom uzorku polipropilena (PP) dodani antioksidansi. Nakon pripreme, provedena je simulacija pet ciklusa mehaničkog recikliranja u laboratorijskom ekstruderu. Nakon svakog ciklusa recikliranja, uzorci su usitnjeni na veličinu mikroplastike.

Karakterizacija uzoraka provedena je nakon 1., 3. i 5. ciklusa, kako bi se odredile promjene svojstava polipropilena uzrokovane migracijom aditiva. Metode karakterizacije uključivale su infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom (FTIR), termogravimetrijsku analizu (TGA) i diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (DSC). Ove metode omogućile su praćenje promjena u kemijskoj strukturi, toplinskim svojstvima i stupnju kristalnosti uzoraka polipropilena. Također praćene su i migracije aditiva iz mikroplastike u vodu, te je određena toksičnost vodenih uzoraka prema bakterijskoj kulturi *Vibrio fischeri*, omjer biorazgradivosti i sadržaj ukupnog organskog ugljika.

**Ključne riječi:** polimeri, mikroplastika, polipropilen, aditivi, mehaničko recikliranje



# **Effect of multiple mechanical recycling process on release of additives from polypropylene microplastics**

## **ABSTRACT**

Polymers are fundamental materials in modern society, with polypropylene (PP) being one of the most widely used thermoplastic polymers due to its flexibility, durability and adaptability to various applications. The addition of additives is essential for improving the mechanical properties of polymer materials. However, with the increasing global production and use of polymers, the amount of plastic waste is also increasing, which represents a major environmental challenge. Mechanical recycling is often promoted as a sustainable solution to reducing plastic waste. Although thermoplastics can theoretically withstand multiple recycling cycles without significant loss of properties, little research has been devoted to studying the impact of these processes on the release of additives, which can end up in the environment in the form as microplastics.

The aim of this work was to analyze the effects of multiple mechanical recycling processes on release of additives from polypropylene microplastic. Two samples were prepared for this purpose. The first sample consisted of polypropylene with added antioxidants and plasticizer, while the second sample contained polypropylene with only antioxidant. After preparation, a simulation of five cycles of mechanical recycling were simulated in a laboratory extruder. After each recycling cycle, the samples were ground to microplastic size.

Characterization of the samples was conducted after the 1<sup>st</sup>, 3<sup>rd</sup> and 5<sup>th</sup> cycles to determine changes in the properties of polypropylene caused by the migration of additives. Characterization methods included Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). These methods allowed monitoring changes in the chemical structure, thermal properties, and crystallinity of the polypropylene samples. The migration of additives from microplastics into water was also monitored, and the toxicity of water samples according to *Vibrio fischeri* bacterial culture, biodegradability ratio and total organic carbon content were determined.

**Keywords:** polymer, microplastics, polypropylene, additives, mechanical recycling

# 1. UVOD

Napredak ljudske civilizacije neodvojivo je povezan s otkrićem i razvojem novih materijala koji su revolucionirali način na koji živimo i radimo. Jedan od ključnih materijala u tom smislu je plastika. Život bez plastike danas je nezamisliv. Proizvodnja plastike počela je cvjetati na industrijskoj razini 1940 -ih i 1950-ih godina, a tijekom posljednjih petnaest godina globalna godišnja proizvodnja plastike je se udvostručila, dosegnuvši približno 350 milijuna tona godišnje. Najveći udio u globalnoj potražnji za plastikom imaju termoplastični polimeri poput polipropilena (PP), polietilena niske gustoće (LDPE), polietilena visoke gustoće (HDPE) i polivinil klorida (PVC). [1]

Plastika nije ključna samo za potrošačke potrebe već se koristi i za izradu sintetičkih vlakana, pjena, premaza, ljepila i brtvila. U Europi je njena upotreba najviše dominira u ambalažnoj industriji (38%), građevinarstvu (2 %) i automobilske industriji (7%). Međutim, masovna upotreba plastike rezultira velikim količinama otpada. Procjenjuje se da približno 40 % plastičnih proizvoda ima vijek trajanja kraći od jednoga mjeseca, što stvara ozbiljne ekološke probleme.[1] Mehaničko recikliranje pokazalo se kao učinkovita metoda za smanjenje negativnih utjecaja plastičnog otpada, omogućujući ponovnu uporabu plastike kroz proces razgradnje i prerade materijala u nove proizvode. Time se smanjuje potreba za proizvodnjom novih sirovina, štedi energija i smanjuje emisija stakleničkih plinova.[2]

U literaturi postoji mnogo istraživanja koji proučavaju reakcije razgradnje polimera s ciljem pronalazanja učinkovitih metoda reciklaže. Međutim, većina tih istraživanja koristi relativno jednostavne polimerne sustave, dok je komercijalna plastika često daleko složenija. Većina komercijalnih polimera sadrži niz aditiva potrebnih za postizanje zahtjeva njihove namjene, poput primarnih i sekundarnih antioksidansa, UV stabilizatora, bojila te premaza. [3] Stoga, je cilj ovog rada bio istražiti utjecaj višestrukog mehaničkog recikliranja na otpuštanje aditiva iz polipropilenske mikroplastike. Polipropilen (PP) je jedan od najčešće korištenih materijala s velikom primjenom u industriji. Dodatak različitih aditiva poboljšava njegova mehanička svojstva, ali istovremeno postavlja pitanja o migraciji tih aditiva tijekom procesa recikliranja. Kroz eksperimentalni dio ovog rada provedena je simulacija višestrukog mehaničkog recikliranja polipropilenske mikoplastike, koja sadrži primarne i sekundarne antioksidanse. Nakon svakog ciklusa recikliranja, uzorci su usitnjeni na veličinu mikroplastike te karakterizirani sljedećim

analizama: Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), termogravimetrijska analiza (TGA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), kako bi se pratile promjene u svojstvima mikroplastike i otpuštanju aditiva. Osim toga, ispitana je i migracija dodanih aditiva iz mikroplastike u vodeni medij te je na takvim uzorcima proveden test akutne toksičnosti s bakterijama *Vibrio fischeri*, kao i test biorazgradivosti.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Polimeri

Polimeri su velike molekule, odnosno makromolekule, koje nastaju spajanjem mnogo manjih molekula nazvanih monomerima. Riječ „polimer“ je izvedena iz grčkog jezika i znači „mnogo dijelova“. Prirodni polimeri su prisutni na Zemlji još od ranih vremena, a život je izravno povezan s njima. U devetnaestom stoljeću, prirodni polimeri počeli su se kemijski modificirati kako bi se proizveli materijali poput vulkanizirane gume, pamuka baruta i celuloida. Međutim, iako su prirodni polimeri vrlo važni, danas su u fokusu moderne tehnologije sintetski polimeri. Sintetski polimeri su relativno moderni materijali, zato što su postali značajni tek u prvim desetljećima dvadesetog stoljeća.[4]

Polimerizacija je kemijska reakcija kojom se polimeri sintetiziraju od monomera. Broj ponavljajućih jedinica ( $n$ ) u lancu koji je formiran naziva se stupanj polimerizacije (DP), (eng. *degree of polymerization*). Molekulska masa polimerne molekule ( $M_n$ ) može se izračunati kao umnožak stupnja polimerizacije i molekulske mase ponavljane jedinice ( $M_0$ ):

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

Polimeri u užem smislu odnose se na molekule s visokim stupnjem polimerizacije, koje se često nazivaju polimernim molekulama ili makromolekulama. Minimalni broj ponavljajućih jedinica potreban kako bi se molekula smatrala polimernom molekulom nije strogo definiran. Kriterij za taj minimalni broj je sposobnost iskazivanja karakterističnih polimernih svojstava. Za većinu polimera, minimalni broj ponavljajućih jedinica je oko sto. Maksimalni broj ponavljajućih jedinica može doseći tisuće ili stotine tisuća. Na primjer, poliamid 66 s molekulskom masom 10 000 već je viskoelastičan, dok polistiren pokazuje takva svojstva kod molekulske mase veće od 250 000. Biopolimeri često zahtijevaju još veće molekulske mase za iskazivanje viskoelastičnih svojstava.[5]

### 2.1.1. Podjela polimera

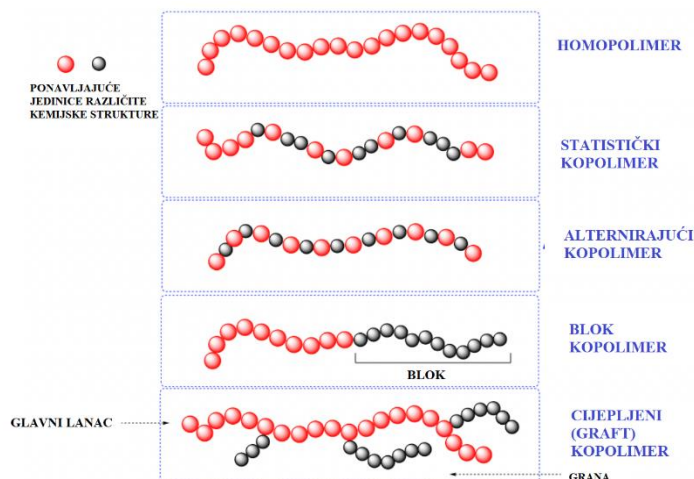
Općenito se prema podrijetlu polimeri dijele na prirodne i sintetske polimere.

Prirodni polimeri, odnosno biopolimeri, su makromolekulski spojevi, koji se nalaze u prirodi kao dijelovi biljnih ili životinjskih tkiva, te potječu iz obnovljivih izvora. DNA, RNA, proteini, enzimi, celuloza i škrob klasificiraju se kao prirodne makromolekule. Ovi polimeri su biološki razgradivi, što znači da se mogu razgraditi djelovanjem mikroorganizama, a često se modificiraju ili im se dodaju aditivi kako bi se dobili korisni materijali poput prirodne gume i celuloznih derivata.[5]

Sintetski polimeri su važan materijal modernog doba. Oni se dijele na organske i anorganske polimere, ovisno o kemijskoj strukturi njihovog osnovnog lanca. Organski polimeri, poput polietilena, polistirena, polipropilena, dobivaju se iz naftnih derivata te se koriste u različitim industrijama kao što su proizvodnja plastike, vlakana i ljepila. S druge strane, anorganski polimeri, kao što su silikoni i polisilani, imaju osnovni lanac koji sadrži elemente poput silicija i fosfora te se koriste zbog svojih dobrih toplinskih i električnih svojstava.[6]

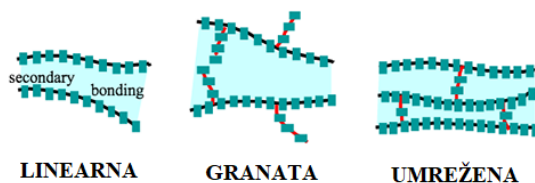
Prema broju tipova ponavljajućih jedinica razlikujemo dvije vrste polimera: homopolimeri i kopolimeri (slika 1.).

Homopolimeri su polimeri sastavljeni isključivo od jednog tipa ponavljajućih jedinica, dok kopolimeri sadrže različite tipove ponavljajućih jedinica. Redoslijed ponavljanja monomera u makromolekuli može biti različit, pa kopolimeri mogu biti statistički, alternirajući, blok i cijepljeni kopolimeri. Kod statističkih kopolimera, ponavljajuće jedinice u makromolekuli pojavljuju se slučajnim redoslijedom, dok se kod alternirajućih kopolimera ponavljajuće jedinice javljaju u pravilnom redoslijedu. Blok kopolimeri sadrže polimerne lance s dužim odsječcima jedne ili druge vrste monomera koji se međusobno izmjenjuju. Cijepljeni (graft) kopolimeri imaju glavni lanac jednog tipa monomera na koji su kemijski vezani kraći lanci drugog tipa monomera.[5]



**Slika 1.** Podjela polimera s obzirom na vrstu monomera u makromolekuli.[7]

Polimeri se, prema građi molekula, mogu podijeliti na linearne, granate i umrežene, kao što je prikazano na slici 2. U linearnim makromolekulama ponavljajuće jedinice su povezane u kontinuiranom nizu, gdje je svaki monomer vezan za dva susjedna monomera, a molekula ima samo dvije krajnje skupine. Granate makromolekule imaju kraće bočne lance povezane na glavni lanac. Veličina i raspodjela bočnih lanaca određuje svojstva makromolekule. Ako su bočni lanci relativno kratki u odnosu na glavni lanac, makromolekula zadržava većinu svojstava linearne makromolekule. Umrežene makromolekule imaju bočne lance povezane kovalentnim vezama, tvoreći trodimenzionalnu mrežu. [5]



**Slika 2.** Podjela polimera s obzirom na građu molekula. [7]

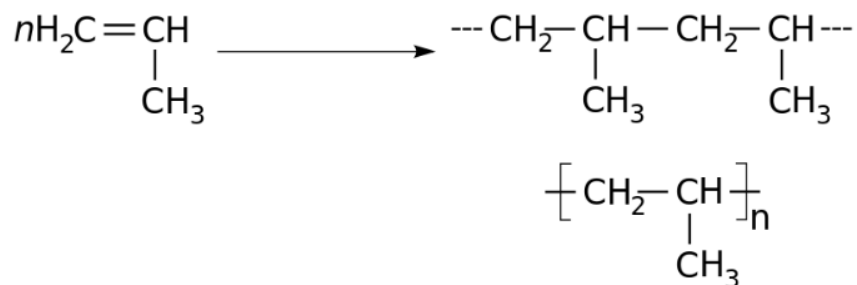
S obzirom na termomehaničko ponašanje, polimeri se mogu podijeliti u dvije glavne skupine: poliplasti i elastomeri. Poliplasti su zajednički nazivi za plastomere i duromere, te oni imaju plastična svojstva, dok elastomeri imaju elastična svojstva. Plastomeri ili termoplasti su polimeri koji omekšavaju pri zagrijavanju do određene temperature, a zatim mogu ponovno otvrdnuti hlađenjem bez gubitka svojstava. Ovi materijali su fleksibilni i mogu se oblikovati više puta, što ih čini pogodnim za različite vrste prerade. Duromeri ili termoseti su polimeri koji ne omekšavaju

pri zagrijavanju, već zadržavaju svoju strukturu i čvrstoću čak i pri visokim temperaturama. Elastomeri su polimeri koji se pri sobnoj temperaturi nalaze u gumastom stanju i imaju izrazito elastična svojstva. Oni se mogu istežati do značajnog stupnja bez trajnog oštećenja, a nakon prestanka djelovanja sile vraćaju se u svoj početni oblik. Elastomeri su često korišteni u proizvodnji guma i drugih fleksibilnih proizvoda. [5]

## 2.2. Polipropilen

U proteklim desetljećima, polipropilen je se pojavio kao jedan od najčešće korištenih termoplastičnih polimera zbog svojih iznimnih svojstava, ekonomske isplativosti i jednostavnosti obrade. Svestranost polipropilena proizlazi iz njegove jedinstvene molekulske strukture, koja se sastoji od monomera propilena koji su povezani u nezakrivljeni lanac. Ovakva linearna konfiguracija donosi brojne prednosti, uključujući povećanu kristalnost, izuzetnu kemijsku otpornost, nisku gustoću i zadovoljavajuću mehaničku čvrstoću. [8]

Polipropilen se dobiva polimerizacijom propilena uz Zigler – Nata ili metalocetanske katalizatore, a na slici 3. prikazana je strukturna formula propilena i polipropilena.



**Slika 3.** Shematski prikaz polimerizacije polipropilena iz propena.

Prema raspodijeli metilnih skupina duž polimernog lanca, polipropilen se dijeli na tri glavne vrste: izotaktni, ataktni i sindotaktni. Izotaktni polipropilen, kod kojeg su sve metilne skupine raspoređene na istoj strani polimernog lanca, ima najbolja mehanička svojstva i najčešće se koristi u industriji. [6]

Industrijska proizvodnja polipropilena započela je 1957. godine u Montecatiniju, Italija, korištenjem klasičnog slurry procesa. Ovaj proces zahtijevao je znatno pročišćavanje polipropilena nakon polimerizacije, što je rezultiralo visokim troškovima energije. Kako bi se smanjili ti troškovi

i poboljšala efikasnost proizvodnje, razvijeni su novi procesi kao što u Novolen proces u plinskoj fazi od strane BADF-a 1960. godine, te procesi u tekućoj fazi kao što su Montedisa proces 1975. godine i El Paso proces. [6]

### 2.3. Polimerni aditivi

Polimeri i plastični materijali danas su neizostavan dio svakodnevnog života. Dodavanjem aditiva u njihove formulacije, svojstva im se mogu značajno poboljšati, kako bi se poboljšala njihova obradivost i krajnja upotreba.

Povijesno gledano, prirodna guma, ekstrahirana iz stabla *Hevea*, koristila je se u doba Maja za izradu lopti i vodootporne odjeće i obuće. Godine 1755., francuski inženjer i botaničar Francois Fresneau objavio je prvi rad o gumi, u kojem je naveo njezina svojstva poput elastičnosti, plastičnosti, čvrstoće, trajnosti, električne nevodljivosti i otpornosti na vodu. Međutim, prirodna guma imala je nekoliko nedostataka: stvrdnjavala se zimi, postajala je ljepljiva ljeti, nije bila otporna na otpala i imala je neugodan miris. Revolucija je se dogodila kada je Charles Goodyear otkrio da dodavanje sumpora gumi, tijekom proces vulkanizacije, značajno poboljšava njezina svojstva. Ovo je bio prvi primjer kako aditivi mogu značajno poboljšati svojstva polimera.

Kako se istraživanje i razvoj polimera nastavljaju, tako se razvija i tehnologija aditiva, posebno s obzirom na sve sofisticiranije primjene plastike. Prema definiciji Europske zajednice, aditiv je „tvar koja se ugrađuje u plastiku kako bi se postigao tehnički učinak u gotovom proizvodu, te je namijenjena da bude dio gotovog proizvoda“.[9] Učinkovitost polimernih aditiva ovisi o njihovim fizikalnim svojstvima, masenim udjelima u polimeru, ali i o stupnju raspodjele unutar polimerne matrice. Za postizanje maksimalne učinkovitosti, važno je postići homogenu raspodjelu aditiva u polimernoj matrici. Stupanj raspodjele ovisi o raznim čimbenicima, kao što su kemijska postojanost aditiva i polimera, proces umješavanja i homogenizacije.[10] Šest kategorija polimernih aditiva s najvećom tržišnom potražnjom čine: plastifikatori, usporivači gorenja, antioksidansi, antimikrobni aditivi, modifikatori udara i UV stabilizatori.[9]



### 2.3.1. Plastifikatori

Plastifikatori su organski spojevi niske hlapljivosti koji se dodaju polimernim materijalima kako bi povećali njihovu fleksibilnost, rastezljivost i olakšali proces obrade. Djeluju tako da smanjuju viskoznost polimernih taljevina, temperature staklastog prijelaza ( $T_g$ ), temperature taljenja ( $T_m$ ) te modula elastičnosti gotovih proizvoda.

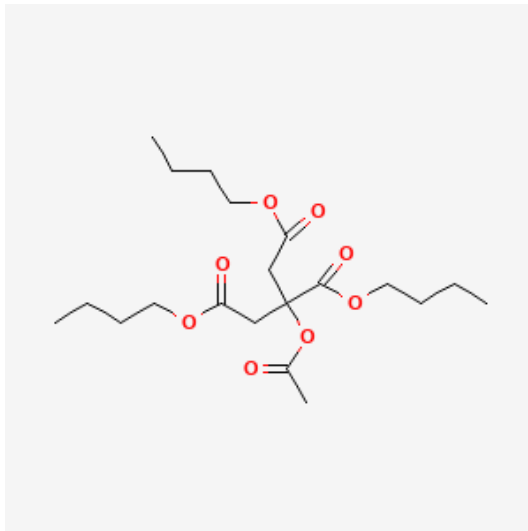
Jedan od važnih kriterija pri izboru plastifikatora za određeni polimer je njegova kompatibilnost. Plastifikatori se u praksi biraju prema važnim svojstvima, kao što su sposobnost stvaranja plastifikata s polimerom, niska izlučivost iz polimera, te snižavanje temperature staklastog prijelaza. Kako bi plastifikator bio učinkovit, potrebno je osigurati odgovarajuću kompatibilnost s polimerom, unutar tzv. granice podnošljivosti, koja se odnosi na sposobnost plastifikatora i polimera da tvore homogene sustave. Idealna situacija podrazumijeva njihovu potpunu topljivost.[10] Primarni plastifikatori su oni koji mogu stvoriti jednoličnu smjesu s polimerom, brzo ga zgušnjavati tijekom obrade i ostati unutar materijala, osiguravajući mu stabilnost i trajnost. Sekundarni plastifikatori, s druge strane, imaju niži kapacitet zgušnjavanja i manju kompatibilnost s polimera. Kod njih plastificiranje rezultira dvjema fazama: jednim dijelom materijala koji je samo djelomično plastificiran i drugim koji je potpuno plastificiran. To dovodi do neujednačene deformacije, koja se javlja samo u fazama bogatijim plastifikatorom, što rezultira lošijim mehaničkim karakteristikama materijala.

#### 2.3.1.1. Acetilercbutil citrat

Acetilercbutil citrat, poznat kao ATBC, je ester koji se koristi kao ekološki prihvatljiv plastifikator. Njegova strukturna formula prikazana je na slici 4.. Dobiva se reakcijom limunske kiseline i tercbutil alkohola. Molekulska formula ATBC-a je  $C_{20}H_{34}O_8$ , a molekulska masa iznosi 402,48 g/mol. Acetilercbutil citrat dolazi u obliku bezbojne tekućine ili prozirnih kristala. Spoj je netopljiv u vodi, ali je lako topljiv u mnogim organskim otapalima poput etanola, acetona i diklormetana.

Acetilercbutil citrat se najčešće koristi kao plastifikator u proizvodnji polimernih materijala, osobito polivinil klorida (PVC). Zbog svoje niske toksičnosti i biorazgradivosti pogodan je za proizvode koji dolaze u kontakt s hranom, medicinske uređaje i igračke. Najvažnije prednosti

ATBC-a su njegova sposobnost pružanja visoke fleksibilnosti, otpornosti na migracije i niska toksičnost, čime zadovoljava sigurnosne standarde.



**Slika 4.** Strukturna formula acetiltercbutil citrata

### 2.3.2. Antioksidansi

Antioksidansi su polimerni aditivi koji imaju važnu ulogu u zaštiti polimernih materijala od oksidativne degradacije uzrokovane djelovanjem slobodnih radikala, koji mogu uzrokovati kidanje polimernih lanaca. Antioksidansi se mogu podijeliti na primarne i sekundarne, pri čemu svaki tip ima specifičnu ulogu u stabilizaciji polimera. [11]

**Primarni antioksidansi** imaju ulogu u zaštiti polimera od štetnih učinaka slobodnih radikala i degradacije tijekom dugoročne primjene. Njihova funkcija je stabilizacija slobodnih radikala doniranjem atoma vodika, čime se prekida lančana reakcija autooksidacije, koja bi mogla dovesti do slabljenja polimernih svojstava.

Najpopularniji primarni antioksidansi su fenoli. Ovi spojevi nazivaju se još „ometači“ zato što je hidroksilna skupina (OH) svake molekule vezana za fenolni prsten na način da je sterički zaštićena hidrokarbonskim jedinicama povezanim s susjednim ugljikovim atomima u prstenu. Ovakva struktura omogućuje molekuli da donira vodikov atom iz svoje OH skupine, transformirajući se u

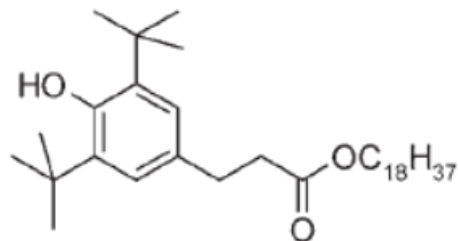
stabilan, neaktivni fenoksi radikal. Fenoksi radikal sprječava daljnju inicijaciju novih radikala u polimeru, pružajući tako dugotrajnu toplinsku stabilnost.[11]

**Sekundarni antioksidansi** imaju važnu ulogu u zaštiti polimera od štetnih učinaka hiperperoksida (ROOH), nestabilnih spojeva nastalih tijekom autooksidacije. Najčešći oblici sekundarnih antioksidansa su fosfiti i tioesteri, koji djeluju kao sinergisti u kombinaciji s primarnim antioksidansima. Sekundarni antioksidansi funkcioniraju tako da se sami oksidiraju, preuzimajući kisik iz hiperperoksida pretvarajući se u stabilne fosfate ( u slučaju fosfita) ili alkohola (u slučaju tioestera). Kada se koriste u kombinaciji s primarnim antioksidansima, sekundarni antioksidansi se nazivaju „sinergistima“ zato što njihova interakcija s primarnim antioksidansima značajno poboljšava zaštitu koju polimer dobiva. Sekundarni antioksidansi postaju isplativi kada mogu smanjiti potrebnu količinu skupljih primarnih antioksidansa.

Iako su fosfiti i tioesteri učinkoviti u zaštiti polimera, postoji i razmatranje njihove upotrebe zbog potencijalnih utjecaja na zdravlje i okoliš. Na primjer, fosfiti mogu hidrolizirati u prisutnosti vlage, što uzrokuje probleme u rukovanju i moguće crne mrlje u smoli. Stoga se razvijaju novi fosfiti koji se oglašavaju kao 100 % bez fenola kako bi se smanjili ekološki utjecaji.[11]

#### 2.3.2.1. Oktadecil 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroksifenil) propionat

Oktadecil 3-(3,5-ditert-butil-4-hidroksifenil) propionat, poznatiji pod komercijalnim imenom Irganox 1076, složeni je ester koji se koristi kao primarni fenolni antioksidans u različitim industrijama. Strukturna formula ovog primarnog antioksidansa prikazana je na slici 5. Možemo uočiti prisutnost fenolnog prstena koji sadrži hidroksilnu skupinu (-OH) na položaju 4, te dvije tert-butilne skupine na položajima 3 i 5. Propionatna skupina je povezana s oktadecilnim lancem, što doprinosi hidrofobnim svojstvima spoja. Molekulska formula Irganox 1076 je  $C_{35}H_{62}O_3$ , s molekulskom masom od 531 g/mol, dok je njegov CAS broj 2082-79-3.



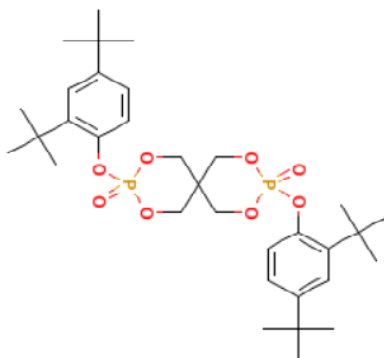
**Slika 5.** Strukturna formula oktadecil 3-(3,5-ditert-butil-4-hidroksifenil) propionata.

Irganox 1076 dolazi u obliku bijelog praha ili finih granula. Ima talište u rasponu 50-55 °C, te gustoću od 1,02 g/cm<sup>3</sup> pri temperaturi od 20 °C. Što se tiče topljivosti, spoj je netopljiv u vodi (<0,1 %), ali pokazuje različitu topljivost u organskim otapalima kao što su butanol, metoksiopropanol, butildiglikol i ksilol.

Irganox 1076 je visoko učinkoviti primarni antioksidans koji se koristi za zaštitu organskih supstrata kao što su premazi, plastika, elastomeri i ljepila od termo-oksidativne degradacije. Ključne prednosti ovog spoja su činjenica da ne izaziva promjenu boje, nema miris, niska hlapljivost i dobra kompatibilnost s drugima aditivima poput svjetlosnih stabilizatora. Primjena Irganox 1076 obuhvaća premaze koji su izloženi visokim temperaturama tijekom obrade, kao što je ekstruzija. Za primjene koje zahtijevaju dugotrajnu toplinsku stabilizaciju, preporučeni raspon koncentracije Irganox 1076 je 1-2 % na ukupnoj masi čvrste tvari. U sustavima gdje su polimeri skloni oksidaciji tijekom obrade, djelovanje antioksidansa se može poboljšati u kombinaciji s sekundarnim antioksidansima fosfitne strukture.[11,12]

### 2.3.2.2. Pentaeritritol bis(2,4-di-tert-butilfenil fosfit)

Pentaeritritol bis(2,4-di-tert-butilfenil fosfit), poznat i pod kraticom PEPQ, je sekundarni antioksidans s fosfitnom strukturom. Pentaeritritol bis(2,4-di-tert-butilfenilfosfit) ima složenu kemijsku strukturu (slika 6.) koja se sastoji od tetrahidroksimetanskog osnovnog kostura (pentaeritritol) i dvije fosfitne (PO<sub>3</sub>) skupine vezane na fenilne prstene supstituirane tert-butilnim skupinama na položajima 2 i 4. Molekulska formula ovog antioksidansa je C<sub>33</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>, s molekulskom formulom od 604,7 g/mol i CAS brojem 26741-53-7.



**Slika 6.** Strukturna formula pentaeritritol bis(2,4-di-tert-butilfenil fosfit-a).

Pentaeritritol bis(2,4-di-tert-butilfenilfosfit) je bijeli do svijetložuti prah s talištem u rasponu od 180 do 190 °C. Njegova gustoća je približno 1,10 g/cm<sup>3</sup> pri sobnoj temperaturi. Netopljiv je u vodi, ali pokazuje dobru topljivost u mnogim organskim otapalima kao što su toluen, kloroform i benzol.

Pentaeritritol bis(2,4-di-tert-butilfenilfosfit) zbog svoje strukture je vrlo učinkovit sekundarni antioksidans. Njegova glavna funkcija je zaštita polimera od degradacije uzrokovane toplinom i oksidacijom. Fosfitne skupine djeluju kao peroksidni razgrađivači, neutralizirajući hidroperokside koji nastaju tijekom oksidacijskih procesa u polimerima. Mehanizam djelovanja temelji se na razgradnji hiperperoksida u bezopasne alkohole i vodu, čime se prekida lančana reakcija oksidacije. U kombinaciji s primarnim antioksidansima, kao što su fenolni antioksidansi, Pentaeritritol bis(2,4-di-tert-butilfenilfosfit) pokazuje sinergijski učinak, pružajući sveobuhvatnu zaštitu od oksidacije.[11,13]

## 2.4. Recikliranje

Plastični otpad predstavlja veliki ekološki izazov zbog svoje sveprisutnosti i dugotrajnosti u okolišu. Sa godišnjom proizvodnjom od preko 350 milijuna tona, od kojih većina potječe iz petrokemijskih izvora, plastika je postala ključni materijal u modernom društvu, sa širokom primjenom u ambalažnoj industriji, građevinskim materijalima, elektronici i mnogim drugim sektorima.[14]

Jedan od glavnih problema s kojim se suočavamo je nedovoljna reciklaža i ponovna upotreba plastike, što dovodi do nakupljanja velike količine otpadne plastike u prirodi kao i na deponijima, gdje se plastika raspada na manje komade, ali ostaje prisutna u okolišu desetljećima, pa čak i stoljećima. [15,16]

Reciklaža se ističe kao ključna strategija upravljanja plastičnim otpadom, s ciljem smanjenja potrošnje resursa i negativnih utjecaja na okoliš. Međutim, izazovi poput kontaminacije materijala i kompleksnosti različitih polimernih aditiva otežavaju postizanje visokih stopa reciklaže, pogotovo kada je riječ o materijalu koji sadrži mješavinu materijala.

Zbrinjavanje plastičnog otpada sastoji se od nekoliko faza, počevši od prikupljanja i sortiranja otpada, preko pripreme za recikliranje pa sve do konačnog odlaganja otpada. Uspješno zbrinjavanje otpada započinje dobro organiziranim prikupljanjem i razvrstavanjem. Razvrstavanje otpada je važan korak u procesu recikliranja, posebno zbog raznolikosti materijala koji je često nekompatibilan. Nakon sortiranja, potrebno je pripremiti plastiku za recikliranje, čišćenjem i usitnjavanjem materijala.

Recikliranje je proces kojim se otpad pretvara u nove proizvode, čime se smanjuje potreba za korištenjem sirovih materijala, štedi energija i smanjuje zagađenje okoliša. Međutim, važno je osigurati da troškovi recikliranja, uključujući energiju potrebnu za prikupljanje i transport otpada, ne nadmaše one primarne proizvodnje.

S obzirom na način oporavka razlikujemo tri vrste recikliranja: mehaničko, kemijsko i energetsko recikliranje.

**Mehaničko recikliranje** polimera kroz taljenje ili ekstrudiranje doprinosi smanjenju upotrebe prirodnih resursa i zaštiti okoliša, omogućujući ponovnu upotrebu otpadnih materijala u proizvodnji novih polimernih proizvoda. Mehaničko recikliranje se može podijeliti na dva tipa recikliranja: primarno i sekundarno. Primarno mehaničko recikliranje se odnosi na recikliranje čistog plastičnog otpada, dok se sekundarno odnosi na recikliranje postojećih proizvoda radi dobivanja novih materijala.

**Kemijsko recikliranje** je proces u kojem se polimerni otpad transformira u početnu sirovinu, monomere ili sirovine za dobivanje drugih kemikalija. Razgradnjom plastomeri, duromeri i elastomeri se razlažu na niskomolekularne produkte koji se mogu dalje koristiti u rafinerijama ili

kemijskim postrojenjima. Glavni postupci kemijskog recikliranja su hidriranje, piroliza i rasplinjavanje plastičnog otpada.

**Energetski oporavak** ili spaljivanje polimernog otpada ima važnu ulogu u zbrinjavanju otpada, zbog iskorištavanja visoke energetske vrijednosti plastike. Ovaj postupak pomaže u smanjenju potrošnje neobnovljivih resursa te značajno može doprinijeti energetskej održivosti. Iako postoji rizik od emisija štetnih spojeva poput dioksina i furana, kontrolirani procesi spaljivanja s visokim temperaturama mogu značajno smanjiti njihovu emisiju, što čini energetski oporavak sigurnijim načinom uklanjanja polimernog otpada iz okoliša.

Svaka od ovih metoda ima svoje prednosti i nedostatke, ali zajedno doprinose održivom upravljanju otpadom i zaštitom okoliša.[6,14,17]

#### 2.4.1. Mehaničko recikliranje

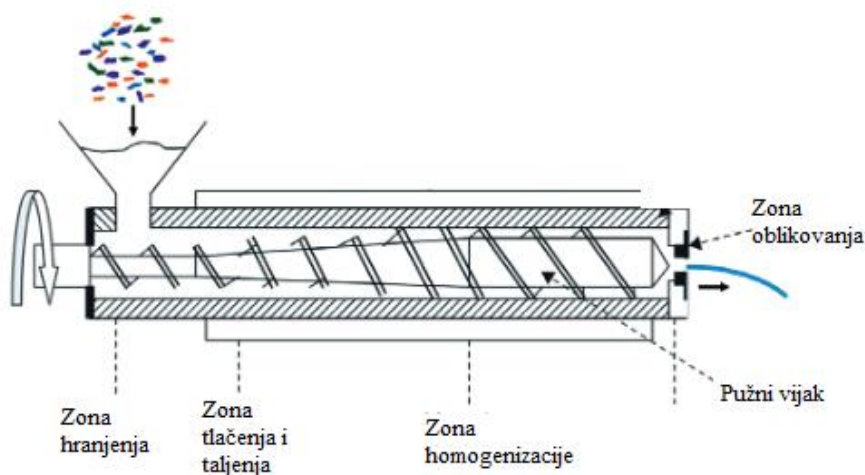
Mehaničko recikliranje polimera predstavlja važnu metodu smanjenja upotrebe prirodnih resursa i otpada, čime doprinosi očuvanju okoliša. Ovaj proces uključuje toplinsku preradu otpadnih polimernih materijala taljenjem i ekstrudiranjem, kako bi se dobili novi polimerni proizvodi. Reciklirani termoplasti najčešće se koriste u smjesi s originalnim polimerima, zato što otpadni polimeri često ne bi zadovoljili mehaničke zahtjeve te estetski izgled konačnih proizvoda. [14]

S obzirom na vrstu otpada koji se reciklira mehaničko recikliranje dijeli se na primarno i sekundarno. Primarno recikliranje obuhvaća čisti plastični otpad i otpad s proizvodne linije, dok sekundarno recikliranje obuhvaća homogeni i heterogeni otpad, koji nastaje nakon uporabnog vijeka proizvoda. Također procesi recikliranja se razlikuju ovisno radi li se o homogenom i heterogenom polimernom otpadu. Homogeni polimerni otpad se sastoji od samo jedne vrste polimera, te se reciklira procesima mljevenja, pranja i ekstruzije. S druge strane heterogeni otpad sadrži više različitih vrsta polimera, te se često javlja problem međusobne nekompatibilnosti, odnosno nasmješljivosti polimera. Kako bi se riješio ovaj problem prilikom recikliranja heterogenog otpada često se dodaje treći polimer u malim količinama, kako bi se poboljšala mješljivost. [14]

Ekstruzija je kontinuirani proces oblikovanja u kojem se taljevina polimera potiskuje kroz mlaznicu (dizu). Ovaj proces se koristi za obradu plastomera i duromera te rezultira raznolikim

proizvodima poput cijevi, štapova, filmova, folija, ploča i vlakana. Ovisno o vrsti polimera koji se ekstrudira, proces stvrdnjavanja ekstrudata odvija se hlađenjem kod plastomera, odnosno kemijskim reakcijama polimerizacije ili umrežavanja kod duromera.[2]

Ekstruder se sastoji od tri glavne zone: zona punjenja, zona stlačivanja i istisna zona. Shematski prikaz ekstrudera prikazan je na slici 7. Ekstrudiranje počinje u lijevku za doziranje materijala, odnosno hranilici, gdje se smjesa polimera i aditiva uvodi u cilindar obložen grijačima. Unutar cilindra, pužni vijak rotira kontinuirano i homogenizira materijal, koji se postupno topi i pretvara u viskoznu taljevinu. Zatim se taljevina pod odgovarajućim tlakom gura kroz sito prema mlaznici, kroz koju se ekstrudira u željeni oblik. Nakon prolaska kroz mlaznicu, ekstrudat se hladi i suši kako bi postigao željenu čvrstoću i stabilnost oblika. [2]



**Slika 7.** Shematski prikaz ekstrudera. [15]

## 2.5. Mikroplastika

Plastika je postala neizostavan dio svakodnevnog života zbog svoje široke primjene u raznim industrijama. Godišnja proizvodnja plastike svake godine raste, a u 2022. godini je iznosila 400,3 milijuna tona. S obzirom na sve veću proizvodnju upravljanje plastičnim otpadom predstavlja sve veći problem. Velika količina plastičnog otpada ulazi u okoliš zbog nepravilnog odlaganja, uzrokujući ozbiljne probleme onečišćenja okoliša. Jednom kada dospije u okoliš, plastični otpad se može razgraditi u male plastične krhotine djelovanjem fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa.



Te čestice se nazivaju mikroplastikom, a zagađenje mikroplastikom postaje globalni problem od rastuće važnosti.

Klasifikacija plastičnog otpada prema veličini prikazana je na slici 8.. Makroplastika predstavlja komadiće plastike veće od 20 mm mezoplastika između 5 i 20 mm, a megaplastika komadiće plastike veće od 100 mm duž jedne dimenzije. Makroplastika obično postoji u obliku manjih fragmenata koji su lako vidljivi golim okom. Dok s druge strane mikroplastika, predstavlja male plastične fragmente, granule i vlakna.



**Slika 8.** Klasifikacija plastike na osnovu veličine čestica: mikroplastika, makroplastika, mezoplastika i megaplastika.

Klasifikacija mikroplastike može biti problematična zbog nedosljednosti između različitih studija. Prema Mooreu, plastični otpad se dijeli na makroplastiku (veću od 5 mm) i mikroplastiku (manju od 5 mm). Graham i Thompson definiraju mikročestice kao čestice promjera manjeg od 10 mm, dok Barnes i Betts definiraju mikroplastiku kao čestice manje od 5 mm. Derraik predlaže veličinu između 2 i 6 mm, Ryan i suradnici predlažu promjere manje od 2 mm, dok nekoliko radova sugerira da ove čestice trebaju biti manje od 1 mm. [18] Prema najnovijem ISO standardu mikroplastika se definira kao bilo koja plastična čestica netopljiva u vodi s dimenzijama između 1  $\mu\text{m}$  i 1 mm. [19]

Mikroplastika se prema podrijetlu može podijeliti na primarnu i sekundarnu.

**Primarna mikroplastika** može se definirati kao plastika male veličine koja je dizajnirana da bude mikroplastika. Ova vrsta mikroplastike direktno se proizvodi iz potrošačkih proizvoda kao što su

kozmetika ili indirektno tijekom proizvodnje plastike. Mikrogranule koje se koriste u kozmetici ili otpadna voda iz uređaja za pranje rublja koja sadrži akrilna tekstilna vlakna iz odjeće predstavlja direktne izvore primarne mikroplastike. Emisija primarne mikroplastike u pojedinim zemljama ovisi o populaciji i ekonomiji nacije. Wang i suradnici procjenjuju da je Kina najveći akumulator primarne mikroplastike, s procjenom da svaki pojedinac u Kini godišnje koristi 538 g mikroplastike. [19,20]

**Sekundarna mikroplastika** predstavlja sitne komadiće plastike koji nastaju razgradnjom ili lomljenjem većih plastičnih predmeta, kako na kopnu tako i u moru. Veliki komadi plastike s vremenom se raspadaju i fragmentiraju na mikroplastiku zbog ultraljubičastog zračenja sunca i mehaničkog djelovanja, poput plimnih valova, stvarajući čestice sve do mikroskopske veličine. [20]

Mikroplastika se može razlikovati prema svojim karakteristikama, poput veličine, oblika i boje. Primarna mikroplastika često ima sferni oblik, dok je sekundarna mikroplastika nepravilnog oblika. Čestice mikroplastike mogu se pojavljivati kao fragmenti, peleti, vlakna, folije ili pjene.

Također, mikroplastika ima manju gustoću od vode, te obično tone na dno vode, gdje se nakuplja u sedimentu. S obzirom da se mikroplastika ne razgrađuje biološki, može predstavljati ozbiljan rizik za ekosustave vodenih i kopnenih područja. [20]

### 2.5.1. Utjecaj mikroplastike na okoliš

Mikroplastika je prisutna gotovo u svim dijelovima okoliša, te ju pronalazimo u vodenim sustavima, zraku i tlu. Ona predstavlja značajan problem zbog svoje male veličine, koja omogućuje njezin ulazak u hranidbeni ciklus morskih organizama. Dokazano je da mikroplastika ulazi u organe i tkiva riba, školjkaša i drugih vodenih organizama, te stvara osjećaj lažne sitosti, zapetljava crijeva, ali u konačnici postaje djelom ljudskog hranidbenog ciklusa.[21]

Mikroplastika ima veliku specifičnu površinu koja omogućava adsorpciju različitih organskih onečišćivala, poput pesticida i farmaceutika. Na ovaj način mikroplastika postaje „vektor“ za daljnji transport ovih toksičnih spojeva u okoliš. Osim toga, mikroplastika često sadrži i različite aditive koji mogu migrirati iz njezine strukture pod utjecajem okolišnih procesa poput fotolize, biološke razgradnje i drugih kemijskih reakcija. Na primjer, nonilfenol, koji se koristi kao

antioksidans i plastifikator, može se oslobađati iz plastičnih boca u vodu, dok ftaladni esteri mogu migrirati iz plastike prisutne u sedimentu tla.[21] Također u plastičnom otpadu iz mora, Ludovico i sur. (2017.) pokazali su osim polipropilena i polietilena prisutnost kemikalija poput bisfenola A, ftalata, kao i Iragnox 1076. Prisustvo tih kemikalija ukazuje na potencijalnu toksičnost za morske ekosustave.[22]

Na kraju je važno istaknuti da postoje pristupi za određivanje toksičnosti mikroplastike, uključujući standardizirane laboratorijske testove na raznim organizmima, kao što su ribe, rakovi i mikroorganizmi. Ovi testovi omogućuju uvid u potencijalne štetne učinke mikroplastike i njezinih aditiva, ali je ključno usporediti rezultate ovih testova kako bi se dobila cjelovita procjena rizika koje ova onečišćenja predstavljaju za ekosustave.

Iako su već provedene mnoga ekotoksična istraživanja, stvarni ekološki rizici prisutnosti mikroplastike u okolišu još uvijek su predmet rasprava zbog nepodudaranja koncentracija i karakteristika mikroplastike korištene u laboratorijskim istraživanjima s onima na terenu. Mikroplastika iz okoliša javlja se u različitim oblicima, veličinama i sastavu, što se smatra povezanim s njezinom toksičnošću.[21]

## 2.6. Metode karakterizacije

Karakterizacija materijala nam omogućuje proučavanje svojstava i strukture materijala. Različite metode karakterizacije, koje su normirane i detaljno opisane u standardima poput ISO normi, omogućuju precizno praćenje procesa proizvodnje i istraživanja novih materijala.

Metode karakterizacije mogu se podijeliti u nekoliko glavnih kategorija: spektroskopske, toplinske, mikroskopske i mehaničke metode.

Spektroskopske metode koriste se za analizu kemijskog sastava polimera. Najvažnije spektroskopske metode su : infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), nuklearna magnetska rezonancija (NMR), te UV/VIS spektroskopija.

Toplinske metode karakterizacije materijala, kao što su termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) i dinamičko mehanička analiza (DMA), važne su tehnike za proučavanje toplinskih svojstava i ponašanja materijala.

Za određivanje morfologije i topologije polimera koriste se mikroskopske metode. Dvije osnovne vrste elektronske mikroskopije su pretražni elektronski mikroskop (SEM) i transmisijski elektronski mikroskop (TEM).

Mehaničke metode koriste se za određivanje mehanički svojstava pod različitim opterećenjima. Ove tehnike omogućuju mjerenje otpornosti materijala na deformaciju, lom i trošenje materijala.

U ovom radu korištene su spektroskopske i toplinske metode karakterizacije uzoraka čistog polipropilena i polipropilena s dodanima aditivima, a tehnike koje su se upotrebljavale su:

1. Infracrvena spektrofotometrija s Fourierovom transformacijom (FTIR)
2. Termogravimetrijska analiza (TGA)
3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

### 2.6.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

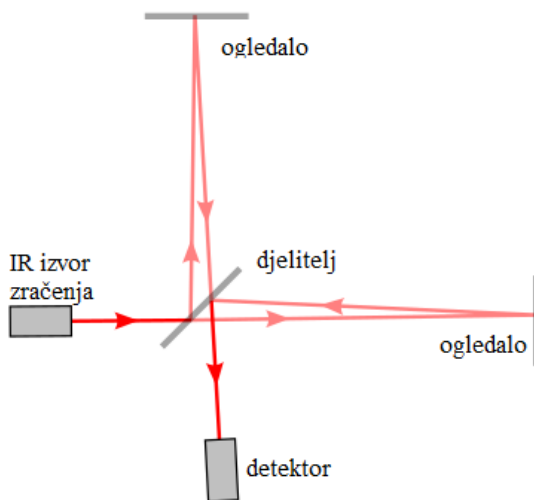
Infracrvena (IR) spektroskopija je popularna spektroskopska metoda zbog svoje jednostavnosti, brzine i osjetljivosti. Ova metoda se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu različitih uzoraka.

Kada molekule apsorbiraju infracrveno zračenje, prelaze u stanje više energije. Proces apsorpcije je kvantitiziran, što znači da molekule apsorbiraju samo određene frekvencije infracrvenog zračenja. Apsorpcija infracrvenog zračenja odgovara energijama između 80 kJ/mol i 40 kJ/mol, što obuhvaća frekvencije vibracija istezanja i savijanja veza kod kovalentnih molekula. Molekule apsorbiraju frekvencije infracrvenog zračenja koje odgovara njihovim prirodnim frekvencijama vibracija u molekuli. Apsorpcija infracrvenog zračenja ograničena je samo na molekule s dipolnim momentom.

Osnovne vibracije i rotacije različitih funkcionalnih skupina u molekuli, kao i njihove interakcije s drugim atomima, daju jedinstveni IR spektar za svaku funkcionalnu skupinu. Položaj apsorpcijskih vrpci ovisi o jačini veze, masi atoma u vezi i vrsti vibracije. Moguće je predvidjeti frekvencije vibracija, pa tako lakši atomi u vezi vibriraju brže od težih atoma. Zatim, jače trostruke veze vibriraju na višim frekvencijama od dvostrukih, dok dvostruke veze vibriraju na višim frekvencijama od jednostrukih veza. Područje od  $1500\text{ cm}^{-1}$  do  $500\text{ cm}^{-1}$  naziva se područje „otiska

prsta“ (eng. *fingerprint region*) zato što omogućuje razlikovanje dviju molekula usporedbom njihovih IR spektara. Na temelju valnih brojeva apsorpcijskih vrpca može se odrediti tip molekule i vrsta veze, no potpuna struktura zahtijeva kombinaciju s drugim analitičkim metodama.

Osnovni dijelovi IR spektrometra su izvor zračenja, interferometar i detektor. Izvor zračenja je najčešće silicijev karbid zagrijan na oko 1500 K. Interferometar dijeli upadno zračenje u dva snopa koja prolaze različite optičke putove, a zatim se sastaju i prolaze kroz uzorak (slika 9.). Detektor pretvara optičke signale u električne. [24,25]



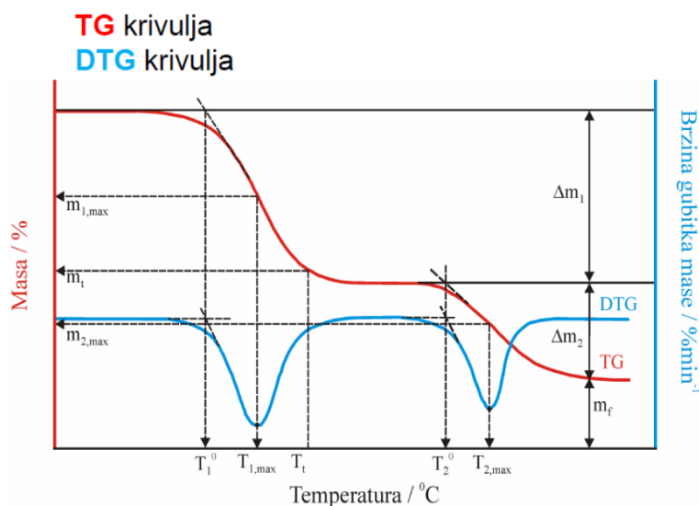
### 2.6.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda koja prati promjenu mase uzorka pod utjecajem temperature ili vremena. Uređaj koji se koristi za ovu analizu zove se termovaga. Termogravimetrijskom analizom možemo dobiti informacije o procesima koji dovode do promjene mase uzorka, kao što su toplinska razgradnja, oksidacija metala i sadržaj vlage. Na primjer, TGA možemo identificirati temperaturu na kojoj započinje toplinska razgradnja, kao i količinu mase izgubljene tijekom procesa. Derivacijska termogravimetrija (DTG) predstavlja prvu derivaciju TGA krivulje u odnosu na vrijeme. Nekada je DTG bila zasebna metoda, međutim danas se koristi kao dio TGA zbog tehnologije koja omogućuje derivaciju mjernih podataka.

Princip rada termovage je relativno jednostavan. Uzorak se stavlja na zdjelicu koja se uvlači u peć gdje se kontrolirano zagrijava. Termovaga je izuzetno precizna, s granicom detekcije manjom od

0,1 mg. Kako bi se osigurala preciznost, termovaga je opremljena toplinskim štitovima i sustavom za propuhivanje inertnog plina, dok se stalna temperatura održava termostatiranjem. Atmosfera u peći može se regulirati, što omogućuje provođenje reakcija u inertnoj atmosferi, reaktivnoj atmosferi ili u vakuumu. [27]

TGA krivulje često prikazuju nekoliko faza gubitaka mase koje se mogu kvantificirati. Tipična termogravimetrijska krivulja pokazuje niz oštih gubitaka mase odvojenih platoima konstantne mase. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta, uključujući brzinu zagrijavanja, oblik i masu uzorka te vrstu plina koji prolazi kroz peć. Iz ove krivulje može se kvantitativno odrediti gubitak mase uzorkovan toplinskom obradom, kao i sadržaj pojedinih komponenti u uzorku, te raspon temperatura unutar kojih se odvija toplinska promjena. DTG krivulja prikazuje niz maksimuma koji odgovaraju pojedinim fazama gubitka mase tvari. mjerenjem relativnih površina ispod tih maksimuma moguće je procijeniti relativni gubitak mase za svaku komponentu. Tipične TG I DTG krivulje prikazane su na slici 10. [5,27,28]



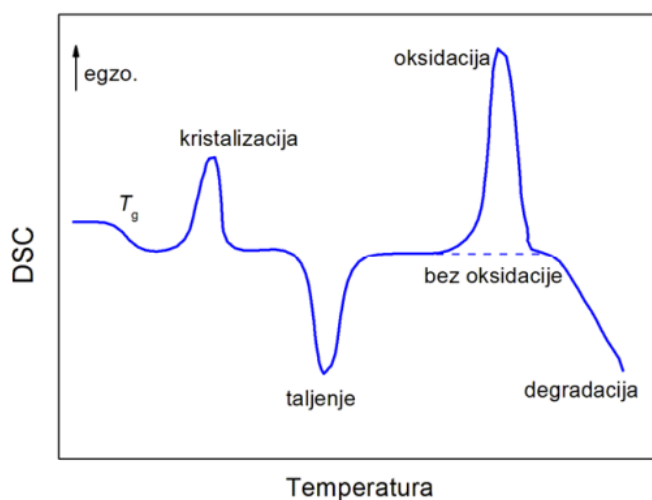
**Slika 10.** Prikaz karakterističnih TG I DTG krivulja.

### 2.6.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je toplinska tehnika koja prati toplinski tok ili snagu koja je potrebna da se ispitivani i referentni uzorak održavaju na istoj temperaturi, unatoč promjenama u ispitivanom uzorku.

Princip rada DSC -a temelji se na dva osnovna pristupa: instrumenti s toplinskim tokom (HF( eng. *heat flux*) - DSC) i instrumenti s kompenzacijom snage (PC (eng. *power compensation* -DSC). Instrumenti s toplinskim tokom mjere toplinski tok između ispitivanog i referentnog uzorka uzrokovanog temperaturnom razlikom. S druge strane, instrumenti s kompenzacijom snage izravno mjere razliku u snazi mikrogrijača koji održavaju uzorke na istoj temperaturi.

DSC krivulje prikazuju promjene toplinskog toka u funkciji temperature ili vremena, kao što je prikazano na slici 11. Na DSC krivuljama, egzotermne reakcije se prikazuju kao pikovi iznad bazne linije, dok se endotermne reakcije pojavljuju kao pikovi ispod bazne linije.



**Slika 11.** Prikaz karakterističnih faznih prijelaza tijekom DSC analize.

Temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ) je temperatura specifična za amorfne polimere koji tijekom zagrijavanja prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje. Ovaj fazni prijelaz drugog reda očituje se kao odstupanje od bazne linije na DSC termogramu. Temperatura staklastog prijelaza definira se kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovici ukupne promjene u područje staklastog prijelaza. Temperatura taljenja ( $T_m$ ) predstavlja temperaturu pri kojoj kristalasti polimer prelazi iz čvrstog u tekuće stanje. Na DSC termogramu predstavlja maksimum krivulje taljenja. Temperatura taljenja je fazni prijelaz prvog reda. Površina ispod pika taljenja izravna je mjera topline taljenja ( $\Delta H_m$ ). Na osnovu vrijednosti topline taljenja možemo odrediti udio kristalne faze u uzorku. Stupanj kristalnosti (2) predstavlja omjer količine topline potrebne za taljenje određenog polimera i toplina potrebne za taljenje 100 % kristalnog polimera. [5,27]

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m100}}$$

#### 2.6.4. Akutna toksičnost

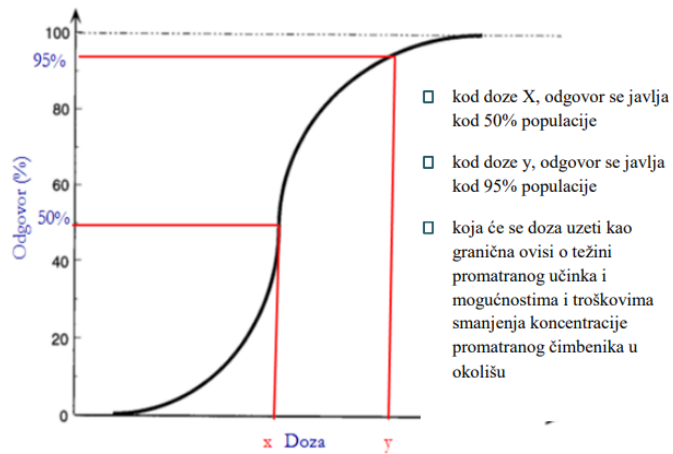
Pojam toksičnosti se odnosi na sposobnost tvari da izazovu štetne učinke na žive organizme. U svrhu ocjenjivanja potencijalnih opasnosti za okoliš i ljudsko zdravlje, koriste se testovi toksičnosti koji omogućuju kvantitativno mjerenje reakcije organizama na različite koncentracije toksičnih tvari.

Akutni testovi predstavljaju standardne metode za procjenu brzog i kratkotrajnog učinka kemikalija na testne organizme pod kontroliranim uvjetima. Ovi testovi za cilj imaju odrediti koncentraciju tvari koja uzrokuje negativne efekte na testnu skupinu organizama. Parametri koji se prate uključuju letalnost, inhibiciju rasta populacije te specifične biokemijske efekte kao što su fotosinteza ili metabolizam. [29]

U ovom radu za određivanje toksičnosti korištena je metoda pomoću bakterijske kulture *Vibrio fischeri*. *Vibrio fischeri* je gram-negativna bakterija koja je poznata po svojoj sposobnosti bioluminiscencije, što znači da emitira svjetlost kao rezultat biokemijske reakcije unutar svojih stanica. [30]

Grafički prikaz toksičnosti (slika 12.) obično prikazuje sigmoidnu ovisnost između doze (koncentracija tvari) i odgovara organizma. Prilikom određivanja toksičnosti mjeri se početna luminiscencija bakterijske suspenzije, a zatim se prati kako otopina ispitivane potencijalno toksične tvari djeluje na bakterijsku kulturu, što se očituje u promjenama mjerne luminiscencije. Na krivulji toksičnosti, postotak inhibirane kulture prikazuje se na osi ordinata, dok se logaritam koncentracije ispitivane otopine prikazuje na apscisi. Iz grafa mogu se očitati vrijednosti EC<sub>20</sub> i EC<sub>50</sub>, koje predstavljaju koncentracije koje uzrokuju inhibiciju 20 % odnosno 50 % ispitivane bakterijske kulture. [31]





**Slika 12.** Opći izgled krivulje toksičnosti.[31]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali i kemikalije

Za pripremu uzoraka eksperimentalnog dijela ovog rada korišteni su:

- Polipropilen (PP-H7058-25 R), MFR = 25 g/10 min, Braskem
- Plastifikator: Acetilercbutil citrat, Merck
- Antioksidans 1.: Oktadecil 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroksifenil) propionat (BASF Irganox 1076), molekulska formula:  $C_{35}H_{62}O_3$ ,  $M_r = 531$  g/mol,  $\rho = 1,02$  g/cm<sup>3</sup>
- Antioksidans 2: Pentaeritritol bis(2,4-di-tert-butilfenilfosfit) (TCI), molekulska formula:  $C_{33}H_{50}O_6P_2$ ,  $M_r = 604,7$  g/mol,  $\rho = 1,10$  g/cm<sup>3</sup>

Za određivanje biorazgradivosti vodenih uzoraka korišteni su:

- ultra čista voda, pH 7,  $\sigma < 0,1$   $\mu$ S/cm, VWR, Francuska
- set reagensa za kemijsku potrošnju kisika (KPK), LCK 314, Lange
- set reagensa za biokemijsku potrošnju kisika (BPK<sub>5</sub>), LCK 554, Lange

Za određivanje akutne toksičnosti pomoću bakterijske kulture *V. fischeri* korišteni su:

- Bio Fix Lumi otopina za oživljavanje liofiziranih bakterija
- Bio Fix Lumi medij za provedbu testa

#### 3.2. Mehaničko recikliranje

Za provođenje eksperimentalnog dijela ovog rada pripremljena su dva uzorka. Sastav uzoraka prikazan je u tablici 1. Granule čistog polipropilena (PP0), plastifikatora, primarnog i sekundarnog antioksidansa pomiješane su i homogenizirane u vrećici na suho. Oba uzorka su zatim dodatno homogenizirani ekstrudiranjem u taljevini.

**Tablica 1.** Sastav početnih uzoraka

UZORAK	ČISTI POLIPROPILEN (PP0)	ANTIOKSIDANS 1	ANTIOKSIDANS 2	PLASTIFIKATOR
PP (A+P)	542,4 g	6 g	6 g	45,6 ml
PP (A)	686 g	7 g	7 g	/

Mehaničko recikliranje provedeno je u dvopužnom ekstruderu RONDOL Bench Top 21 mm, Velika Britanija prikazanom na slici 13. Temperaturni profil postavljen je sa šest temperaturnih zona: 160 °C (1. zona), 180 °C (2. zona), 180 °C (3. zona), 185 °C (4. zona), 190 °C (5. zona) i 190 °C (izlaz iz dizne). Ekstrudiranje je izvedeno pri brzini vrtnje pužnog vijka od 60 okretaja u minuti. Na izlazu iz dizne, ekstrudirani polipropilen u obliku niti ohlađen je u vodi i potom usitnjen u granulatu. Dobivene granule korištene su kao materijal u daljnjem procesu mehaničkog recikliranja. Recikliranje je provedeno u pet ciklusa, a uzorci su odvojeni nakon 1., 3. i 5. ciklusa ekstrudiranja.

**Nazivi uzoraka:**

**PP0:** čisti polipropilen Braskem bez dodanih aditiva

**PP(A+P):** polipropilen Braskem s dodanim plastifikatorom i antioksidansima

**PP(A+P)-R1:** polipropilen Braskem s dodanim plastifikatorom i antioksidansima nakon 1. ciklusa recikliranja

**PP(A+P)-R3:** polipropilen Braskem s dodanim plastifikatorom i antioksidansima nakon 3. ciklusa recikliranja

**PP(A+P)-R5:** polipropilen Braskem s dodanim plastifikatorom i antioksidansima nakon 5. ciklusa recikliranja

**PP(A) :** polipropilen Braskem s dodanim antioksidansima

**PP(A) –R1 :** polipropilen Braskem s dodanim antioksidansima nakon 1. ciklusa recikliranja

**PP(A) –R3 :** polipropilen Braskem s dodanim antioksidansima nakon 3. ciklusa recikliranja

**PP(A) –R5 :** polipropilen Braskem s dodanim antioksidansima nakon 5. ciklusa recikliranja

Uzorci su zatim prosijani sitima na frakciju veličine 1,25-4 mm.



**Slika 13.** Laboratorijski dvopužni ekstruder RONDOL BenchTop.

### 3.3. Metode karakterizacije

#### 3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

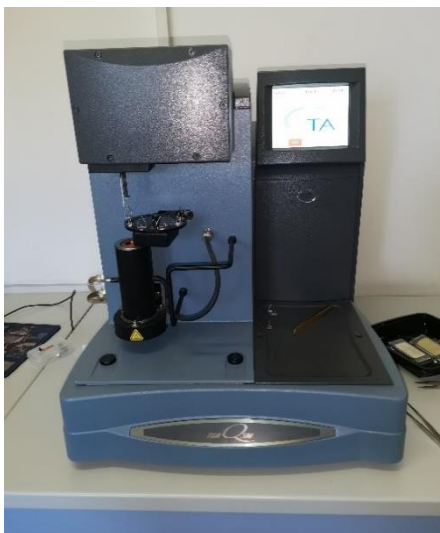
Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) provedena je za sintetizirane uzorke pomoću Perkin-Elmer Spectrum One spektrometra u rasponu od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $600\text{ cm}^{-1}$ . Spektrometar koristi ATR (engl. *Attenuated Total Reflectance*) komoru s ZnSe kristalom s rezolucijom  $4\text{ cm}^{-1}$ . Uzorci su snimani bez prethodne pripreme, a radi uklanjanja šuma rezultati su prosjek četiri skeniranja.



**Slika 14.** Spektrofotometar FT-IR Spectrum One, Perkin Elmer, SAD.

### 3.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijskom analizom (TGA) određena je toplinska stabilnost uzoraka. Masa uzorka bila je oko 5 mg. Mjerenje je provedeno u struji dušika uz protok od 100 mL/min. Uzorak je zagrijavan u temperaturnom intervalu od 25 °C do 600 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min.



**Slika 15.** TA Instruments Q500 termogravimetar.

### 3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) korištena je za karakterizaciju čistog PP i pripremljenih uzorka, a mjerenja su provedena na diferencijalnom pretražnom kalorimetru, Mettler Toledo DSC 823eT (slika 16).



**Slika 16.** Diferencijalni pretražni kalorimetar, Mettler Toledo DSC 823Et.

Masa uzoraka za DSC analizu iznosila je oko 10 mg, a sama analiza provodila se u sljedećih 5 koraka:

- prvi ciklus zagrijavanja od -50 °C do 230 °C, brzinom 10 °C/min
- izotermno 2 min pri 230 °C
- ciklus hlađenja od 230 °C do -50 °C, brzinom 10 °C/min
- izotermno 2 min pri -50 °C
- drugi ciklus zagrijavanja od -50 °C do 230 °C, brzinom 10 °C/min.

### 3.4. Test ispiranja

Test ispiranja (eng. *leaching test*) je laboratorijski postupak kojim se procjenjuje oslobađanja kemikalija ili drugih tvari iz materijala u vodi.

Uzorci plastike (mase 10 g) su pomiješani s 100 ml ultra čiste vode u Erlenmayerovim tikvicama. Tikvice su zatvorene i ostavljene u inkubiranoj tresilici na 20 °C i 130 o/min tijekom 24 sata. Nakon 24 sata, uzorci su filtrirani kroz kromatografski filter CHROMOFIL EXTRA, PTFE, s veličinom pora 0,45 µm, proizvođača Macherey – Nagel, Njemačka.

Profiltrirana voda zatim je korištena za daljnju karakterizaciju.

#### 3.4.1. Test toksičnosti na bakterijsku kulturu *Vibrio fischeri*

Test toksičnosti proveden je na vodenim uzorcima prikupljenim nakon testa ispiranja, prema standardnim postupcima iz ISO 11348-3:2007, koristeći morske luminiscentne bakterije *Vibrio fischeri*.

Cilj testa bio je odrediti inhibitorni učinak vodenih uzoraka na emisiju svjetla bakterije *Vibrio fischeri*. Za testiranje korištene su liofilizirane bakterije *Vibrio fischeri* proizvođača Macherey Nagela, Njemačka. Profiltriranim uzorcima dodano je 2 % NaCl kako bi se simuliralo morsko okruženje.

Bakterijska suspenzija pripremljena je korištenjem 1 ml otopine „BioFix Lumi Reconstitution salt“, u bočicu s luminiscentnim bakterijama, nakon čega je dodano 50 ml „BioFix Lumi Medium“. Sadržaj bočice prenesen je u čašu od 100 ml i inkubiran 15 minuta na 15 °C. Za izradu seta razrjeđenja korišteno je 500 µL pripremljene suspenzije. Konačni set sadržavao je 6 različitih razrjeđenja, jedan osnovni uzorak i referentni uzorak koji je sadržavao samo 2% vodenu otopinu NaCl i bakterijsku suspenziju (Tablica 2.).

**Tablica 2.** Priprema razrjeđenja za određivanje toksičnosti

	Radna otopina (2 % NaCl), µL	Uzorak, µL	Bakterijska suspenzija, µL
<b>1</b>	0	500	500
<b>2</b>	100	400	500
<b>3</b>	200	300	500
<b>4</b>	300	200	500
<b>5</b>	400	100	500
<b>6</b>	450	50	500
<b>7</b>	475	25	500

Nakon inkubacije od 15 minuta na 15 °C inhibicija je izmjerena luminometrom BioFix Lumi -10, proizvođača Macherey – Nagel, Velika Britanija prikazanog na slici 17.



**Slika 17.** BioFix Lumi – 10, Luminometar, Macherey – Nagel, Velika Britanija.

### 3.4.2. Ukupni organski ugljik (TOC)

TOC analiza (engl. *Total Organic Carbon*) podrazumijeva određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika u uzorku, odnosno stupanj mineralizacije. Ukupni organski ugljik je mjeri

količinu vezanog ugljika u otpadnoj vodi. TOC se određuje mjerenjem količine ugljikovog dioksida nastalog oksidacijom organskog ugljika i predstavlja mjeru kontaminacije uzorka organskih materija te stupanj biodegradacije organskih materija prisutnih na površini vode.

Razlikujemo dvije osnovne metode TOC analize: direktnu i indirektnu. U ovom radu korištena je direktna metoda, poznata kao NPOC (engl. *Non Purgable Organic Carbon*). Ova metoda uklanja anorganski ugljik (IC) iz uzorka dodajući tekućem uzorku kiselinu, čime se anorganski ugljik prevodi u ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ) koji se odvodi iz tekuće faze u struji sintetskog zraka zajedno s organskim visoko hlapljivim spojevima. Preostali ugljik se zatim odvodi u oksidacijsku kolonu (visokotemperaturni reaktor) gdje se uzorak spaljuje nakon čega se određuje nastali ugljikov dioksid.

Na slici 18. prikazan je TOC-V<sub>CPN</sub>, Shimadzu analizator korišten za određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika.



**Slika 18.** Analizator ukupnog organskog ugljika.

### 3.4.3. Određivanje biorazgradivosti

Kemijska potrošnja (KPK) određena je korištenjem seta reagensa LCK 1414 COD tvrtke Hach Lange, UK. Prije analize, termostatski reaktor je zagrijan na  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . U testne kivete otpipetira se 2 ml uzorka, kivete se dobro promućkaju i stave u termostatski reaktor na 120 minuta (slika 19.). Nakon 2 sata, kemijska potrošnja kisika mjeri se spektrofotometrom DR 2800, Lange, Njemačka (slika 20. desno).





**Slika 19.** DRB 200 termostat, Hach Lange, Njemačka. [33]

Biokemijska potrošnja kisika (BPK) određena je pomoću seta reagensa LCK BOD proizvođača Hach Lange, UK.

Inokulacijska otopina priprema se u dva koraka. Prvo se u bočicu dodaje jedna dozirna žličica inokulacijskog materijala i 10 ml puferske otopine. Bočica se dobro promućka i ostavi na sobnoj temperaturi jedan sat. Nakon stajanja, 200  $\mu$ L suspenzije otpipetira se u čistu bočicu i razrijedi s 10 ml destilirane vode.

Za određivanje biokemijske potrošnje kisika pripremaju se dvije kivete za svaki uzorak. Prva kiveta napuni se uzorkom, dodaju se „tablete“ iz čepa, nadopuni uzorkom do vrha i dobro zatvori. Kiveta se promućka, a BPK se mjeri korištenjem spektrofotometra DR2800, Lange, Njemačka. U drugu kivetu dodaje se 200  $\mu$ L inokulacijske otopine, zatim se nadopuni uzorkom do vrha. Nakon petodnevne inkubacije na 20 °C u termostatu LT20, DR Lange, Njemačka, mjeri se vrijednost  $BPK_5$  spektrofotometrom (slika 20.). Rezultat biokemijske potrošnje kisika predstavlja razliku vrijednosti izmjerenih odmah i nakon petog dana.



**Slika 20.** LT20 BOD5 termostat, Hach Lange, Njemačka (lijevo); DR2800 spektrofotometar, Hach Lange, Njemačka (desno).[33]

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

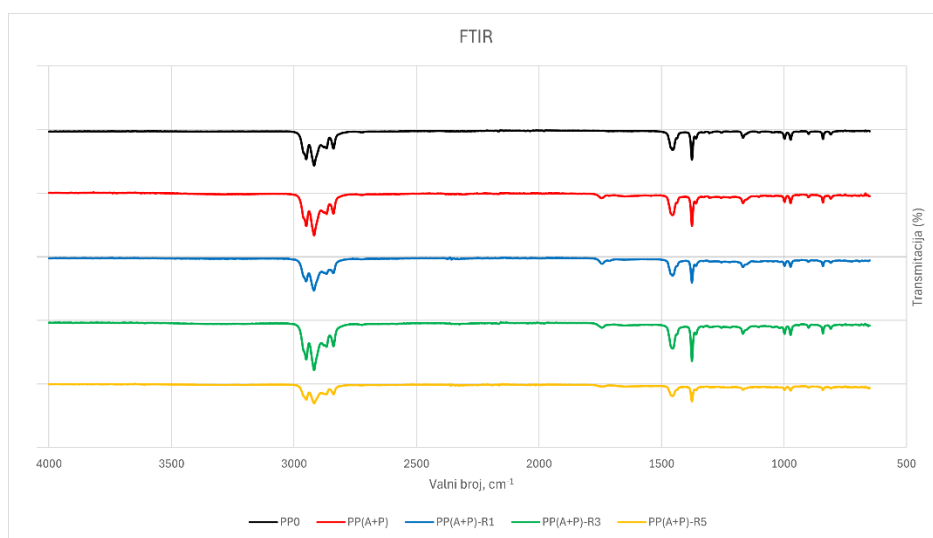
Pojava karakterističnih skupina PP, kao i antioksidansa i plastifikatora praćena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR).

Na slici 21. prikazani su FTIR spektri početnih komponenti, čistog polipropilena Braskem H7058-25 R, te dodanih aditiva, primarnog (AO1) i sekundarnog (AO2) oksidansa te plastifikatora. Kod PP su prisutne tipične vibracije istezanja C-H skupina na oko  $2900\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ , vibracije istezanja  $\text{CH}_2$  skupine na  $1455\text{ cm}^{-1}$  i vibracije savijanja  $\text{CH}_3$  na  $1376\text{ cm}^{-1}$  [34,35] Primarni antioksidans spada u skupinu fenolnih te sadrži benzensku jezgru u svojoj strukturi uz  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ , C-O i C=O skupine. Tako su i pronađeni signali  $-\text{OH}$  skupine na  $3639\text{ cm}^{-1}$ , C=O skupine na  $1734\text{ cm}^{-1}$ , benzenske jezgre na  $1490\text{ cm}^{-1}$  i  $1458\text{ cm}^{-1}$  i C-O skupine na  $1166\text{ cm}^{-1}$  [36,37,38] Sekundarni antioksidans je iz grupe fenolno-fosfinskih i u strukturi sadrži karakteristične vibracije benzenske jezgre na  $1494\text{ cm}^{-1}$  i  $1459\text{ cm}^{-1}$  [37], savijanja  $\text{CH}_3$  skupina na  $1371\text{ cm}^{-1}$  i fosfinske (PO3) vibracije čije je signal na  $1014\text{ cm}^{-1}$  [39]. Acetil citratni plastifikator u svojoj strukturi ima vibracije esterske veze (C=O) na  $1738\text{ cm}^{-1}$ ,  $-\text{CH}_3$  vibracije na  $1365\text{ cm}^{-1}$  i vibraciju istezanja C-O veze na  $1172\text{ cm}^{-1}$  [38].



**Slika 21.** FTIR spektri polipropilena (PP0), korištenih antioksidansa (AO1 i AO2) i plastifikatora (ATBC)

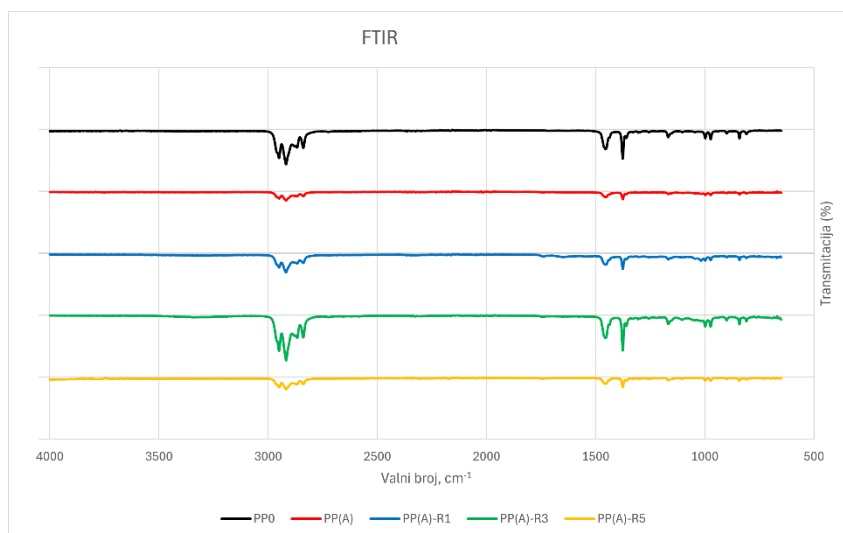
Na slici 22. prikazani su FTIR spektri čistog polipropilena Braskem (PP0), polipropilena Braskem s dodanim plastifikatorom i antioksidansima (PP(A+P)), te spektri PP(A+P) recikliranog jedan (PP(A+P)-R1), tri (PP(A+P)-R3) i pet puta (PP(A+P)-R5). Vidljivo je da su svi spektri vrlo slični, a jedina razlika je signal na oko  $1730\text{ cm}^{-1}$  koji nije prisutan u čistom polipropilenu. Taj signal posljedica je esterske C=O veze koja je prisutna u primarnom antioksidansu i plastifikatoru. Može se primijetiti da ne dolazi do povećanja intenziteta tog signala s porastom broja recikliranja što ukazuje da ne dolazi degradacije uzorka jer upravo je C=O veza indikator oksidacije olefinskih polimera uslijed degradacije [40]. Ostali signali iz aditiva nisu jasno vidljivi jer su dodani u malojoj količini pa ih prekriva područje otiska prsta polipropilena kojeg ima znatno više.



**Slika 22.** FTIR spektri polipropilena (PP0), polipropilena s dodanim antioksidansima i plastifikatorom (PP(A+P)) i PP(A+P) recikliran 1 (PP(A+P)-R1), 3 (PP(A+P)-R3) i 5 puta (PP(A+P)-R5).

Slika 23. prikazuje FTIR spektre čistog polipropilena Braskem (PP0), polipropilena Braskem s dodanim antioksidansima (PP(A)), te spektri PP(A) recikliranog jedan (PP(A)-R1), tri (PP(A)-R3) i pet puta (PP(A)-R5). Vidljivo je kako su svi spektri slični spektru čistog polipropilena (PP0). Također može se primijetiti razlika kod polipropilena nakon 1. ciklusa recikliranja (PP(A)-R1) koji sadrži signal na oko  $1730\text{ cm}^{-1}$ , koji nije prisutan u čistom polipropilenu. Kao i kod prethodnih uzoraka taj signal je posljedica esterske C=O veze, koja je prisutna u primarnom antioksidansu. Kod ostalih uzoraka nije vidljiv signal koji ukazuje na estersku vezu zbog male količine aditiva u

uzorku. Nadalje, također u svim uzorcima nisu jasno vidljivi ostali signali prisutni kod primarnog i sekundarnog antioksidansa zato što ih prekriva područje otiska prsta polipropilena.



**Slika 23.** FTIR spektri polipropilena (PP0), polipropilena s dodanim antioksidansima (PP(A)) i PP(A) recikliran 1 (PP(A)-R1), 3 (PP(A)-R3) i 5 puta (PP(A)-R5).

#### 4.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

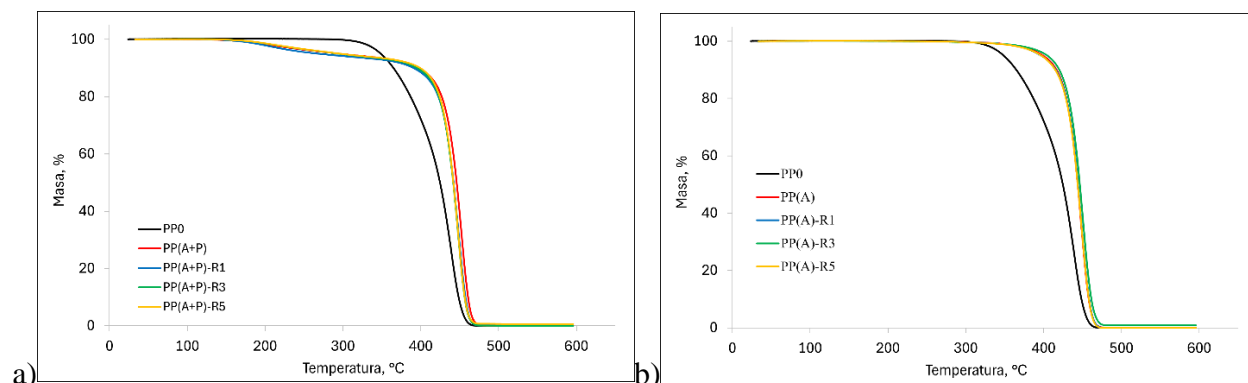
Na slikama 24 prikazane su termogravimetrijske krivulje ispitivanih uzoraka. Na slici 24. (a) prikazane su TG krivulje čistog polipropilena Braskem (PP0), polipropilena Braskem s dodanim plastifikatorom i antioksidansima (PP(A+P)), te termogravimetrijske krivulje PP(A+P) recikliranog jedan (PP(A+P)-R1), tri (PP(A+P)-R3) i pet (PP(A+P)-R5) puta.

Termogravimetrijske krivulje (TG) prikazuju gubitak mase izražen u masenim postotcima u ovisnosti o promjeni temperature.

Iz dobivenih termogravimetrijskih krivulja može se uočiti da se toplinska razgradnja polipropilena odvija u jednom stupnju u temperaturnom području od 350 °C do 460 °C. Nadalje, vidljivo je da aditivi utječu na razgradnju polipropilena te kod uzoraka koji sadrže aditive dolazi do dvostupanjske razgradnje. Razgradnja u prvom stupnju započinje na oko 200 °C, gdje započinje razgradnja aditiva, dok u drugom stupnju dolazi do razgradnje samog polipropilena.

Prema rezultatima navedenim u tablici 3. može se uočiti kako aditivi povećavaju toplinsku stabilnost PP jer su vrijednosti  $T_{80}-T_{10}$  više u odnosu na čisti PP za 10 do 30 °C. Višestrukim

recikliranjem dolazi do pomaka razgradnje prema nižim temperaturama, odnosno dolazi do blagog pada toplinske stabilnosti uzoraka.



**Slika 24.** TG krivulje uzoraka.

Slika 24. (b) prikazuje TG krivulje čistog polipropilena Braskem (PP0), polipropilena Braskem s dodanim antioksidansima (PP(A)), te termogravimetrijske krivulje PP(A) recikliranog jedan (PP(A)-R1), tri (PP(A)-R3) i pet (PP(A)-R5) puta.

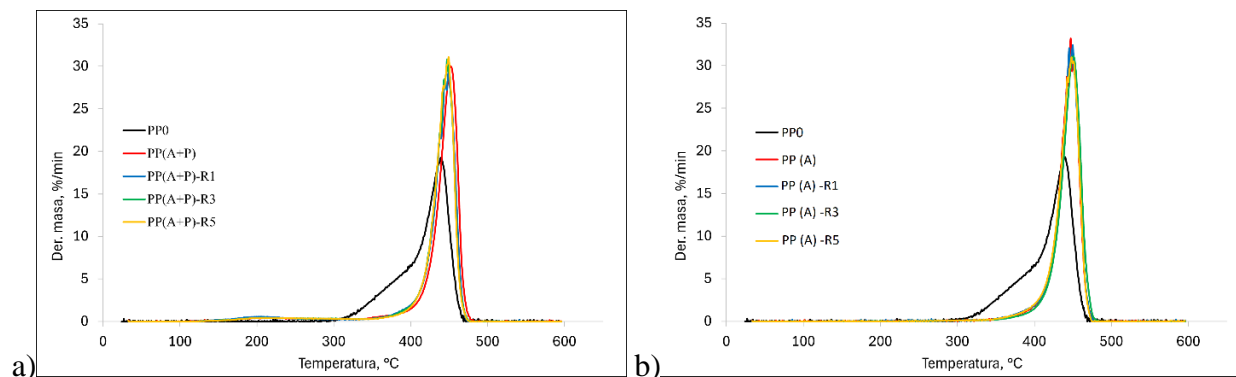
Iz dobivenih termogravimetrijskih krivulja vidljivo je kako se kod uzoraka koji sadrže samo antioksidanse razgradnja odvija u jednom stupnju. Iz grafičkog prikaza na slici 24 (b) i podataka iz tablice 3. možemo uočiti kako dodatkom antioksidansa čistom polipropilenu (PP0) dovodi do povećanja toplinske stabilnosti polipropilena, zato što su vrijednosti  $T_{95-T_{10}}$  više u odnosu na čisti polipropilen za oko 30 °C. Također iz podatak prikazanih u tablici 3. vidljivo je kako kod uzoraka koji sadrže samo antioksidanse kao aditive, višestrukim ciklusima recikliranja dolazi do blagog porasta toplinske stabilnosti. Najveću toplinsku stabilnost pokazuju uzorci nakon trećeg ciklusa recikliranja, što pokazuje najviša vrijednost  $T_{80-T_{10}}$ . Nakon trećeg ciklusa recikliranja dolazi do blagog pada toplinske stabilnosti uzoraka.

**Tablica 3.** Temperature na kojima je preostalo 95 %, 80 %, 70 %, 50 %, 30 % i 10 % mase ispitivanih uzoraka

Uzorak	T <sub>95</sub> , °C	T <sub>80</sub> , °C	T <sub>70</sub> , °C	T <sub>50</sub> , °C	T <sub>30</sub> , °C	T <sub>10</sub> , °C
PP0	348,6	386,8	403,2	424,6	437,0	448,6
PP(A+P)	295,8	426,9	436,2	446,1	453,0	460,7
PP(A+P)-R1	268,8	422,6	432,2	442,1	449,4	457,3
PP(A+P)-R3	294,9	423,2	431,9	441,6	448,5	456,2
PP(A+P)-R5	296,8	424,2	432,5	441,8	448,7	456,4
PP(A)	399,1	429,3	435,6	443,7	450,2	457,9
PP(A)-R1	396,6	429,2	435,9	444,1	450,5	458,4
PP(A)-R3	404,7	432,0	438,4	446,5	453,0	461,4
PP(A)-R5	396,9	428,6	435,3	443,7	450,4	458,1

Usporedbom rezultata (tablica 3.) uzoraka koji sadrže samo antioksidanse (PP(A)) s onima koji sadrže i plastifikator (PP(A+P)), vidljivo je da uzorci PP(A+P) imaju niže temperature degradacije, osobito pri početnim stupnjevima (T<sub>95</sub>). Tako kod PP(A+P) razgradnja započinje na temperaturi od 295,8 °C, dok se PP(A) razgrađuje na znatno viših 399,1 °C. Ovakvi rezultati ukazuju na to da plastifikator smanjuje toplinsku stabilnost polipropilena pri nižim temperaturama što se vjerojatno može pripisati toplinskoj razgradnji samog plastifikatora.

Nadalje, vidljivo je kako s daljnjim ciklusima recikliranja nema značajne promjene u temperaturama razgradnje. Ponovna prerada uzoraka s plastifikatorom (PP(A+P)) ima nešto veći utjecaj na temperaturu razgradnje u početnim fazama (T<sub>95</sub>), dok kod uzoraka koji sadrže samo antioksidanse (P(A)) gotovo da nema promjene.



**Slika 25.** DTG krivulje uzoraka.

Slika 25. prikazuje DTG krivulje polipropilenskih uzoraka, gdje se prati gubitak mase (%/min) u funkciji temperature. Na slici 25. (a) prikazane su DTG krivulje čistog polipropilena Braskem (PP0), polipropilena Braskem s dodanim plastifikatorom i antioksidansima (PP(A+P)), te termogravimetrijske krivulje PP(A+P) recikliranog jedan (PP(A+P)-R1), tri (PP(A+P)-R3) i pet (PP(A+P)-R5) puta.

PP0 započinje razgradnju na nižoj temperaturi u odnosu na ostale uzorke, što je očekivano s obzirom da čisti polipropilen ne sadrži nikakve aditive. Uzorci koji sadrže plastifikator i antioksidanse: PP(A+P), PP(A+P)-R1, PP(A+P)-R3 i PP(A+P)-R5 pokazuju vrlo slične krivulje razgradnje, s maksimalnom brzinom gubitka mase na oko 450 °C, što ukazuje da dodatkom antioksidansa i plastifikatora dolazi do povećanja toplinske stabilnosti polipropilena u odnosu na čisti PP0, no daljnji ciklusi recikliranja nemaju značajan utjecaj na stabilnost.

Na slici 25. (b) prikazane su DTG krivulje čistog polipropilena Braskem (PP0), polipropilena Braskem s dodanim antioksidansima (PP(A)), te termogravimetrijske krivulje PP(A) recikliranog jedan (PP(A)-R1), tri (PP(A)-R3) i pet (PP(A)-R5) puta. Slično kao i na slici lijevo vidljivo je kako uzorci koji sadrže samo antioksidanse pokazuju vrlo slične krivulje razgradnje, s maksimalnom brzinom gubitka mase oko 450 °C.

Nadalje, na slici 25 (a) koja sadrži uzorke kojima je uz antioksidanse dodan i plastifikator možemo uočiti i manji pik pri nižoj temperaturi (oko 200 °C). Ovaj manji pik nije prisutan na slici 24 (b), koja prikazuje uzorke bez plastifikatora, što ukazuje na specifičan utjecaj plastifikatora na toplinsku stabilnost. S obzirom da se ovaj pik javlja na nižoj temperaturi od temperature pri kojoj započinje razgradnja glavnog lanca polipropilena može se potvrditi ranija pretpostavka kako plastifikator ima nižu toplinsku stabilnost.

### 4.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva ispitivanih uzorka određena su DSC analizom. Iz DSC krivulja određeni su sljedeći parametri: temperatura taljenja ( $T_m$ ), temperatura kristalizacija ( $T_c$ ) i entalpija uslijed endotermnih promjena ( $\Delta H_m$ ).

Tablica 4. prikazuje vrijednosti temperature taljenja ( $T_m$ ), temperature kristalizacije ( $T_c$ ), entalpije uslijed endotermnih promjena ( $\Delta H_m$ ) i izračunate vrijednosti kristalizacije za sve uzorke.

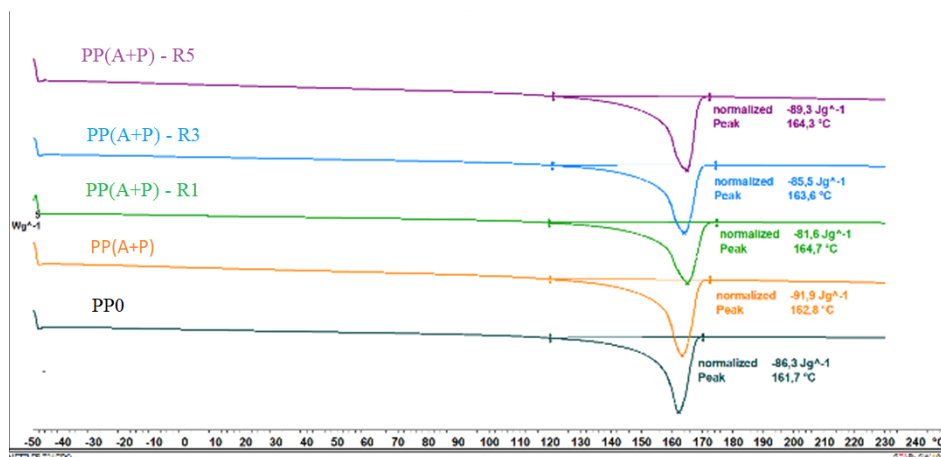


Stupanj kristalnosti predstavlja udio kristalne faze u uzorku, a određuje se mjerenjem količine topline potrebne za taljenje određenog polimera (entalpija taljenja,  $\Delta H_m$ ) i topline potrebne za taljenje 100 % kristalnog polimera ( $\Delta H_{m100}$ ). Entalpija taljenja 100 % kristalnog polipropilena poznata je iz literature i iznosi 207 J/g. [41] Stupanj kristalnosti ( $X_c$ ) je omjer navedenih toplina te se dobiva prema izrazu (1), a dobivene vrijednosti su prikazane u tablici 4.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m100}}$$

Polipropilen je semikristalni polimer koji sadrži i kristalnu i amorfnu fazu. DSC analiza na uzorcima polipropilena prikazuje toplinske prijelaze materijala, uključujući endotermne i egzotermne procese.

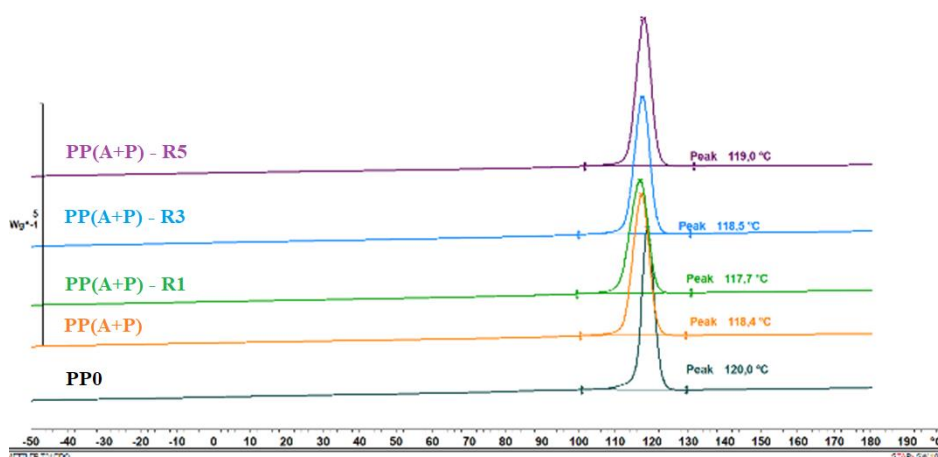
Slika 26. prikazuju DSC termogrami taljenja a slika 27. termogram kristalizacije čistog polipropilena Braskem (PP0), polipropilena Braskem s dodanim antioksidansima i plastifikatorom (PP(A+P)), te termogrami PP(A+P) recikliranog jedan (PP(A+P)-R1), tri (PP(A+P)-R3) i pet puta (PP(A+P)-R5). Analiza podataka pokazuje da nema značajnih promjena u obliku krivulja endotermnih i egzotermnih prijelaza, kao ni u temperaturi taljenja i kristalizacije kod svih uzoraka. Vrijednosti temperature taljenja kod svih uzoraka su relativno slične, varirajući unutar raspona od 161,7 °C do 164,7 °C. Može se uočiti kako vrijednosti  $\Delta H_m$  variraju od 81,6 J/g do 91,9 J/g bez jasno uočljivog trenda, a iz entalpija taljenja su izračunati udjeli kristalne faze.



**Slika 26.** DSC termogrami taljenja uzoraka koji sadrže plastifikator i antioksidanse.

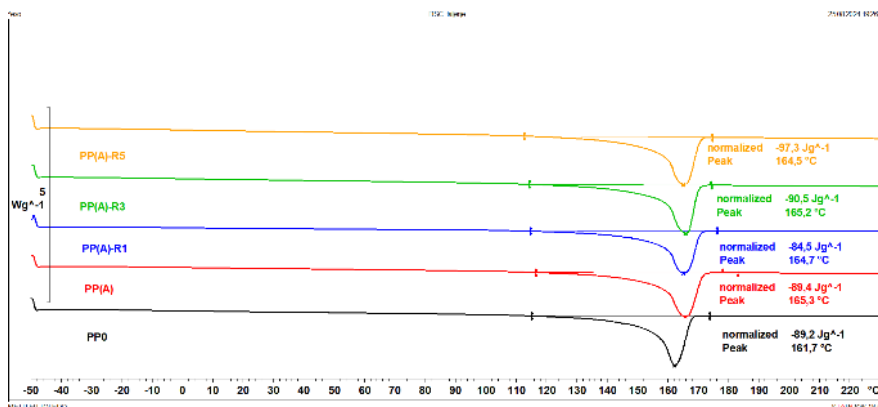
Slika 27. prikazuje egzotermne prijelaze, koji odgovaraju procesu kristalizacije polimera prilikom hlađenja, pri čemu se oslobađa topline. Maksimumi krivulja predstavljaju temperaturu

kristalizacije ( $T_c$ ). Iz podataka prikazanih tablici 4. vidljivo je da temperature kristalizacije variraju u rasponu od 117,7 °C do 120,0 °C. Također stupanj kristalnosti kod uzoraka koji sadrže plastifikator i antioksidanse se kreće od 39,4 % do 44,4 %, ali bez nekog jasnog trenda niti značajnog odstupanja u odnosu na kristalnost čistog PP.



**Slika 27.** DSC termogrami kristalizacije uzoraka koji sadrže plastifikator i antioksidanse.

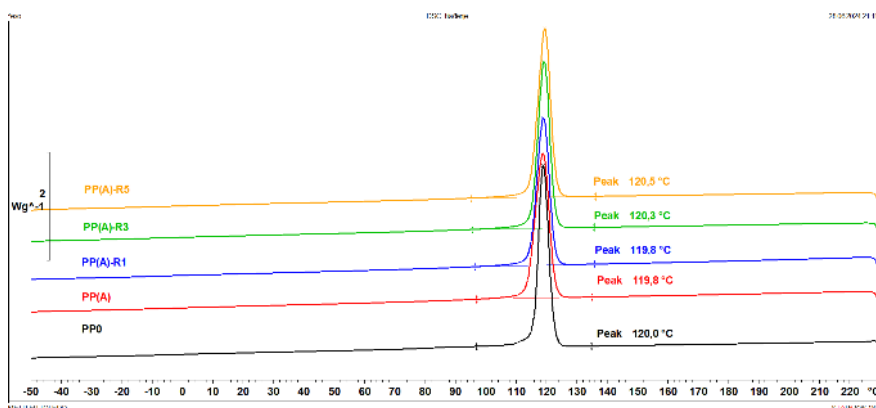
Na slici 28. prikazani su DSC termogrami taljenja, a na slici 29. kristalizacije čistog polipropilena Braskem (PP0), polipropilena Braskem s dodanim antioksidansima (PP(A), te termogrami PP(A) recikliranog jedan (PP(A)-R1), tri (PP(A)-R3) i pet puta (PP(A)-R5).



**Slika 28.** DSC termogrami taljenja uzoraka koji sadrže antioksidanse.

Uzorci polipropilena koji sadrže samo antioksidanse (PP(A)) i njegovi reciklirani uzorci pokazuju nešto više temperature taljenja u odnosu na uzorke koje uz antioksidanse sadrže i plastifikator kao

aditiv. Osnovni uzorak PP(A) ima najvišu temperaturu taljenja od 165,3 °C, s entalpijom taljenja od 89,4 J g<sup>-1</sup> i udjelom kristalne faze od 43,2 %. Kod uzoraka PP(A)-R1, PP(A)-R3 i PP(A)-R5 vidljive su manje varijacije u temperaturi taljenja, koje se kreću od 164,5 °C do 165,2 °C. Također možemo uočiti kako s brojem ciklusa recikliranja dolazi do porasta vrijednosti entalpija taljenja, što prati porast udjela kristalne faze. Najveći udio kristalne faze je prisutan kod uzorka PP(A)-R5 te iznosi 47,0 %. Temperature kristalizacije kod uzoraka koji sadrže antioksidanse variraju u uskom rasponu od 119,8 °C i 120,5 °C.



**Slika 29.** DSC termogrami kristalizacije uzoraka koji sadrže antioksidanse.

Usporedbom uzoraka polipropilena s antioksidansima i plastifikatorom (A+P) s uzorcima koji sadrže samo antioksidanse (A), vidljivo je da dodatak plastifikatora uzrokuje određene promjene u toplinskim svojstvima polimera. Uzorci A+P imaju niže vrijednosti temperature taljenja i niže temperature kristalizacije u odnosu na uzorke A. Ovakvi rezultati upućuju na to da prisutnost plastifikatora olakšava taljenje kristalne faze i snižava temperaturu kristalizacije. Također, entalpije taljenja su niže kod uzoraka A+P, što ukazuje na smanjenje energetske barijere potrebne za taljenje. Nadalje vidljiv je trend povećanja kristalnosti kod oba seta uzoraka, ali je ovaj efekt izraženiji kod uzoraka s antioksidansima bez plastifikatora.

**Tablica 4.** Temperature taljenja ( $T_m$ ), entalpije taljenja ( $\Delta H_m$ ), postotak kristalnosti ( $X_c$ ) i temperatura kristalizacije ( $T_c$ )

UZORAK	$T_m$ / °C	$\Delta H_m$ / J g <sup>-1</sup>	$X_c$ / %	$T_c$ / °C
PP0	161,7	86,3	41,7	120,0
PP (A+P)	162,8	91,9	44,4	118,4
PP(A+P)-R1	164,7	81,6	39,4	117,7
PP(A+P)-R3	163,6	85,5	41,3	118,5
PP(A+P)-R5	164,3	89,3	43,1	119,0
PP(A)	165,3	89,4	43,2	119,8
PP(A)-R1	164,7	84,5	40,8	119,8
PP(A)-R3	165,2	90,5	43,7	120,3
PP(A)-R5	164,5	97,3	47,0	120,5

#### 4.4. Određivanje biorazgradivosti i toksičnosti uzoraka nakon testa ispiranja

##### 4.4.1. Ukupni organski ugljik (TOC)

U tablici 5. su prikazani rezultati analize ukupnog organskog ugljika (TOC) i izračunati postotak migriranih aditiva iz različitih uzoraka polipropilena. Analiza je se provodila na uzorcima čistog polipropilena Braskem (PP0), polipropilena Braskem s dodanim antioksidansima i plastifikatorom (PP(A+P)), na uzorcima PP(A+P) koji su podvrgnuti mehaničkom recikliranju jedan (PP(A+P)-R1), tri (PP(A+P)-R3) i pet puta (PP(A+P)-R5), polipropilena Braskem s dodanim antioksidansima (PP(A)) i na uzorcima PP(A) podvrgnutim mehaničkom recikliranju jedan (PP(A)-R1), tri (PP(A)-R3) i pet puta (PP(A)-R5).

Ukupni organski ugljik (TOC) mjereno je kako bi se odredila količina organskih spojeva prisutnih u vodi, te je izražena u miligramima po litri (mg/L). Iz izmjenog ukupnog sadržaja organskog ugljika (mg/L), izračunat je udio aditiva koji je migrirao iz uzorka tijekom testa ispiranja. Taj udio je izražen kao postotak migracije, a rezultati su prikazani u tablici 5.

Kontrolni uzorak, označen kao H<sub>2</sub>O, pokazuje vrijednost TOC-a od 0,66 mg/L, što predstavlja baznu razinu organskih spojeva prisutnih u vodi. Kod uzorka vode koja je bila u kontaktu s čistim

polipropilenom (PP0) dolazi do povećanje vrijednosti TOC-a na 2,77 mg/L. Ovo povećanje upućuje kako sam polipropilen doprinosi prisutnosti organskih spojeva u vodi. Nadalje, kod svih uzoraka koji sadrže aditive vrijednost TOC-a je viša u odnosu na kontrolni uzorak vode (H<sub>2</sub>O) i netretirani polipropilena (PP0). Ovakvo povećanje ukazuje kako aditivi dodatno doprinose količini organskih spojeva u vodi.

Uzorak polipropilena s antioksidansima i plastifikatorom (PP(A+P)) pokazuje blago povećanje TOC-a u odnosu na PP0. Kod recikliranih uzoraka s antioksidansima i plastifikatorom, nakon prvog ciklusa recikliranja (PP(A+P)-R1), TOC raste na 3,75 mg/L. Ovo je najviša vrijednost TOC-a među svim uzorcima s antioksidansima i plastifikatorom, što ukazuje kako prvi ciklus recikliranja izaziva najveću migraciju organskih spojeva iz polipropilena u vodu. S daljnjim ciklusima recikliranja vidljiv je trend smanjenja TOC-a. Nakon petog ciklusa (PP(A+P)-R5), vrijednost TOC-a je najniža među uzorcima, što može ukazivati na stabilizaciju materijala i smanjenje oslobađanja aditiva nakon višestrukog recikliranja.

Uzora polipropilena s antioksidansima PP(A) pokazuju najvišu vrijednosti TOC-a, koja iznosi 16,71 mg/L. Nakon prvog ciklusa mehaničkog recikliranja, vrijednost TOC-a se smanjuje na 7,73 mg/L, a daljnji ciklusi recikliranja dovode do dodatnog smanjenja vrijednosti TOC-a, što također ukazuje na trend stabilizacije materijala i iscrpljenja migrirajućih komponenti.

**Tablica 5.** Ukupni sadržaj organskog ugljika

UZORAK	TOC (mg/L)	Postotak migriranih aditiva, %
H <sub>2</sub> O	0,66	/
PP0	2,71	/
PP (A+P)	2,92	0,48
PP(A+P)-R1	3,75	0,61
PP(A+P)-R3	2,98	0,48
PP(A+P)-R5	2,16	0,33
PP(A)	16,71	12,17
PP(A)-R1	7,73	5,63
PP(A)-R3	6,42	4,68
PP(A)-R5	4,59	3,34

Usporedbom rezultata migracije aditiva možemo uvidjeti kako polipropilen s antioksidansima i plastifikatorom (A+P) ima znatno niži postotak migracije aditiva u odnosu na polipropilen s antioksidansima (A). Kod uzoraka s antioksidansima i plastifikatorom, migracija aditiva raste nakon prvog ciklusa recikliranja (0,61 %), ali se zatim smanjuje i stabilizira (0,33 %). S druge strane, kod uzoraka s antioksidansima, migracija aditiva je znatno viša (12,17 %) i postupno opada s ciklusima recikliranja, što ukazuje na veću mobilnost antioksidansa u odnosu na plastifikator. Također, trend smanjenja postotka migracija s ciklusima recikliranja možemo povezati s rezultatima DSC analize koja je pokazala kako i kod uzoraka s antioksidansima i plastifikatorom i uzoraka s antioksidansima s ciklusima recikliranja dolazi do povećanja stupnja kristalnosti. Kako kristalnost raste, gustoća i uređenost kristalne faze se povećava, što otežava migraciju aditiva iz polipropilena. Ovakav tip istraživanja privukao je interes i drugih znanstvenika, koji su ispitivali migraciju aditiva iz polimera, posebno u sustavima koji simuliraju kontakt s hranom. Na primjer, Caner i suradnici (2005.) proučavali su migraciju antioksidansa Irganox 1076 iz polipropilena pri različitim uvjetima obrade i u kontaktu s različitim koncentracijama etanola. Njihovi rezultati su pokazali kako migracija ovisi o kompatibilnosti aditiva i otapala, pri čemu je veća migracija primijećena u 95 % etanolu nego u 10 % etanolu zbog bolje topljivosti aditiva u otapalu. [42]

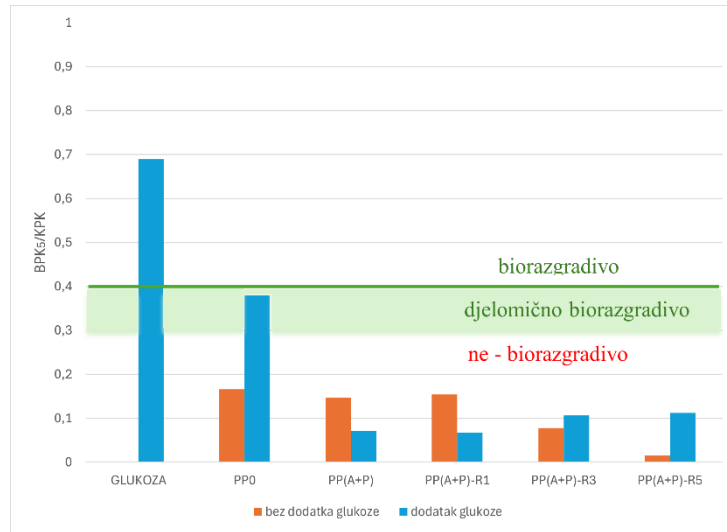
#### 4.4.2. Biorazgradivost

Biorazgradivost je određena mjerenjem biokemijske potrošnje kisika (BPK<sub>5</sub>), kao razlike između vrijednosti BPK nakon 0. i 5. dana. Također je određena i kemijska potrošnja kisika (KPK). Omjer BPK<sub>5</sub> i KPK, koji može biti između 0 i 1, pokazuje razinu biorazgradivosti. Vrijednosti omjera između 0,3 i 0,4 ukazuju na djelomičnu biorazgradnju, dok se omjer iznad 0,4 smatra pokazateljem biorazgradivosti. Uzorci s omjerom BPK<sub>5</sub>/KPK ispod 0,3 karakteriziraju se ne-biorazgradivima. Biorazgradivost uzoraka prvo smo odredili izravno, koristeći vodene uzorke nakon testa ispiranja. Nakon što smo proveli ovaj test, odlučili smo ga ponoviti dodatkom lako razgradivog i biodostupnog supstrata, glukoze, u koncentraciji od 10 mg/L. Dodavanjem glukoze, željeli smo simulirati uvjete u kojima bi mikroorganizmi imali dodatni izvor hranjivih tvari te time potaknuli bržu razgradnju aditiva u uzorcima. Na taj način, smo analizirali hoće li prisutnost glukoze utjecati na biorazgradivost uzoraka, odnosno hoće li se omjer BPK<sub>5</sub>/KPK povećati u odnosu na uzorke bez glukoze.

Na slici 30. prikazan je grafički prikaz biorazgradivosti vodenih uzoraka nakon testa ispiranja za čisti polipropilen Braskem (PP0), polipropilen Braskem s dodanim antioksidansima i plastifikatorom (PP(A+P)), te PP(A+P) recikliranog jedan (PP(A+P)-R1), tri (PP(A+P)-R3) i pet puta (PP(A+P)-R5). Na grafu su prikazani rezultati omjera BPK<sub>5</sub>/KPK za vodene uzorke nakon testa ispiranja, kao i za vodene uzorke kojima je dodana glukoza.

Možemo primijetiti kako za čisti polipropilen vrijednost BPK<sub>5</sub>/KPK je manji od 0,2, te iznosi 0,166. Kod uzoraka koji sadrže antioksidanse i plastifikator (PP(A+P), PP(A+P)-R1, PP(A+P)-R3 i PP(A+P)-R5) vrijednosti omjera BPK<sub>5</sub>/KPK su nešto više s trendom smanjivanja kako se povećava broj ciklusa mehaničkog recikliranja. S obzirom da su vrijednosti omjera BPK<sub>5</sub>/KPK kod svih uzoraka znatno niži od 1 možemo zaključiti kako su svi uzorci ne - biorazgradivi. Iako su svi uzorci kategorizirani kao ne- biorazgradivi treba imati na umu kako je jedina dostupna komponenta koju bi mikroorganizmi mogli konzumirati od strane migriranih aditiva za koje je poznati da su ne bio-dostupni vodenim organizmima, te tako nisu podložni metaboliziranju.

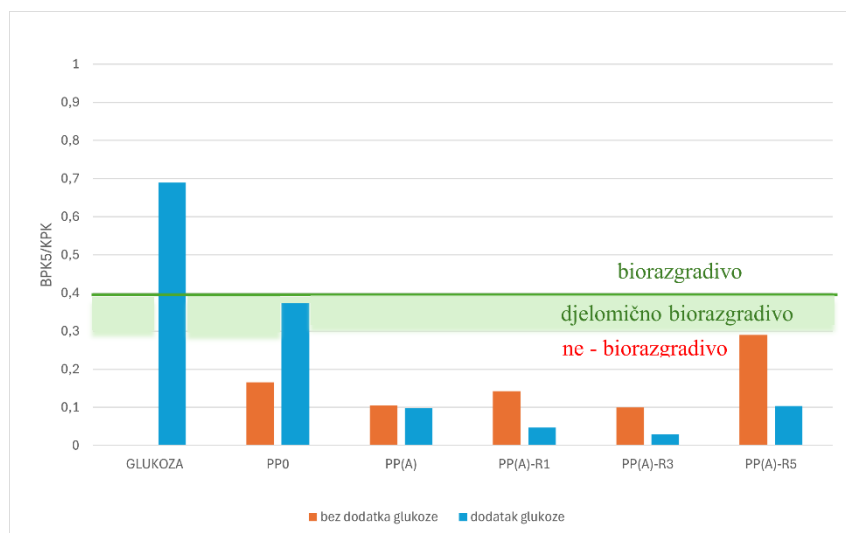
Dodavanjem glukoze u uzorak čistog polipropilena (PP0) pokazuje značajnu promjenu u omjeru BPK<sub>5</sub>/KPK, te je se on povećao za dva puta u odnosu na uzoraka bez glukoze. Ovakav rezultat može upućivati kako prisutnost glukoze povećava aktivnost mikroorganizama, te im omogućuje učinkovitiju razgradnju aditiva. Također, vidljivo je kod uzoraka PP(A+P) da dodavanje glukoze nije značajno poboljšalo biorazgradivost. Nakon prvog ciklusa recikliranja, omjer BPK<sub>5</sub>/KPK blago pada na 0,067, što ukazuje na pad biorazgradivosti. Daljnjim ciklusima reciklaže dolazi do blagog porasta omjera BPK<sub>5</sub>/KPK, što ukazuje na to kako glukoza može djelovati kao dodatni izvor hranjivih tvari za mikroorganizme, što povećava razgradnju. No s obzirom da je vrijednost omjera BPK<sub>5</sub>/KPK kod svih uzoraka niža od 0,3 možemo reći kako su svi uzorci nisu biorazgradivi.



**Slika 30.** Biorazgradivost vodenih uzoraka nakon testa ispiranja za uzorke sa antioksidansima i plastifikatorom.

Slika 31. prikazuje grafički prikaz biorazgradivosti vodenih uzoraka nakon testa ispiranja za čisti polipropilen Braskem (PP0), polipropilen Braskem s dodanim antioksidansima (PP(A)), te PP(A) recikliranog jedan (PP(A)-R1), tri (PP(A)-R3) i pet puta (PP(A)-R5). Na grafu su prikazani rezultati omjera  $BPK_5/KPK$  za vodene uzorke nakon testa ispiranja, kao i za vodene uzorke kojima je dodana glukoza. Kod uzoraka bez dodatka glukoze, možemo uočiti kako kod svih uzoraka koji sadrže antioksidanse omjer  $BPK_5/KPK$  je niži od 0,3 te su uzorke možemo okarakterizirati kao ne-biorazgradivima. Također nije vidljiv jasan trend promjene biorazgradivosti s ciklusima mehaničkog recikliranja. Međutim možemo uočiti kako je kod uzorka PP(A+P)-R5 dolazi do značajnog porasta omjera  $BPK_5/KPK$ , što može ukazivati na to da je iscrpljenje aditiva (antioksidansa) uzorkovalo bolju biorazgradnju polimera. Uzorak PP(A) ima sličnu biorazgradivost s i bez glukoze, što ukazuje na to kako antioksidansi otežavaju razgradnju neovisno o prisutnosti glukoze. Nadalje, nakon prvog i trećeg ciklusa mehaničkog recikliranja, biorazgradivost uzoraka se dodatno smanjuje uz dodataka glukoze. Nakon petog ciklusa recikliranja (PP(A+P)-R5), dolazi do blagog porasta biorazgradivosti. S obzirom kako su kod svih uzoraka kod kojih je dodana glukoza vidljive niže vrijednosti omjera  $BPK_5/KPK$  možemo zaključiti kako glukoza, dodatni izvor hranjivih tvari, nije pospješila bržu razgradnju polipropilenskih uzoraka.





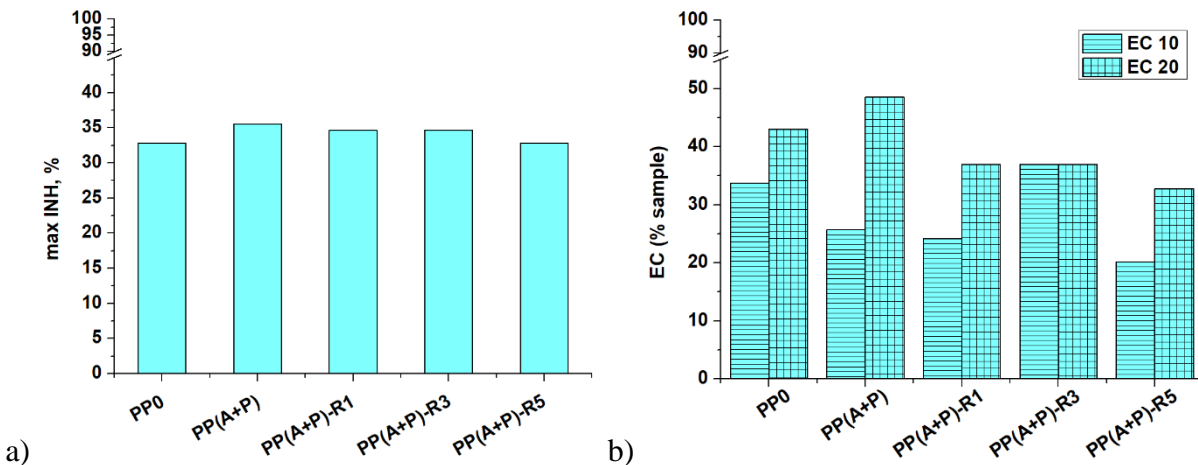
**Slika 31.** Biorazgradivost vodenih uzoraka nakon testa ispiranja za uzorke sa antioksidansima.

#### 4.4.3. Test toksičnosti na bakterijsku kulturu *Vibrio fischeri*

Toksičnost vodenih uzoraka određeno je testom toksičnost na bakterijsku kulturu *Vibrio fischeri*. Mjereni parametar je bio maksimalna inhibicija (max INH), koja predstavlja najveći stupanj inhibicije testiranih organizama nakon izlaganja uzorcima. Toksičnost uzoraka izražena je na temelju EC vrijednosti, odnosno efektivne koncentracije koja uzrokuje određeni postotak inhibicije (npr. EC<sub>20</sub> označava koncentraciju koja uzrokuje 20 % inhibicije).

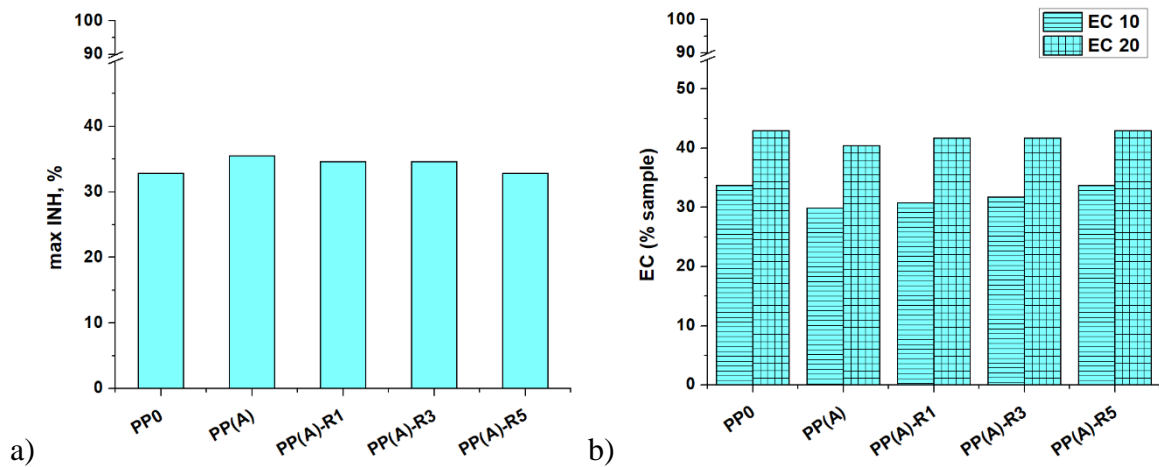
Slika 32. a) prikazuje rezultate testa toksičnosti na bakterijsku kulturu *Vibrio fischeri*, izražene preko postotka maksimalne inhibicije (INH,%) za uzorke čistog polipropilena Braskem (PP0), polipropilena s dodanim antioksidansima i plastifikatorom (PP(A+P)), PP(A+P) recikliranom jedan (PP(A+P)-R1), tri (PP(A+P)-R3) i pet puta (PP(A+P)-R5). Čisti polipropilen pokazuje najnižu razinu inhibicije, što znači da ima najmanji toksični učinak na bakteriju. Uzorci polipropilena koji sadrže antioksidanse i plastifikator pokazuju nešto više vrijednosti maksimalne inhibicije, što ukazuje kako prisutnost aditiva povećava toksičnost uzoraka. Nakon svakog ciklusa recikliranja (PP(A+P)-R1, PP(A+P)-R3, PP(A+P)-R5), toksičnost uzoraka se blago smanjuje, ali ostaje na visokoj razini, što ukazuje na oslobađanje aditiva iz polipropilena. Slika 32. (b) prikazuje vrijednosti parametara toksičnosti EC<sub>20</sub> i EC<sub>10</sub>, prema *Vibrio fischeri*. Možemo vidjeti kako kod svih uzoraka je vrijednost EC<sub>20</sub> i EC<sub>10</sub> niža od 50 %. Također je vidljivo da kod veće koncentracije

(EC<sub>20</sub>) dolazi do veće inhibicije VF. Nadalje isto kao i kod maksimalne inhibicije možemo uočiti trend snižavanja EC-a s ciklusima recikliranja.



**Slika 32.** Toksičnost vodenih uzoraka izražena preko maksimalne inhibicije (a) i i koncentracije pri kojoj je inhibirano 10 i 20 % bakterijske kulture (b) za uzorke koji sadrže antioksidanse i plastifikator.

Slika 33. a) prikazuje rezultate testa toksičnosti na bakterijsku kulturu *Vibrio fischeri*, izražene preko postotka maksimalne inhibicije (INH,%), za uzorke čistog polipropilena Braskem (PP0), polipropilena s dodanima antioksidansima (PP(A)), PP(A) recikliranom jedan (PP(A)-R1), tri (PP(A)-R3) i pet puta (PP(A)-R5). Možemo vidjeti kako su vrijednosti maksimalne inhibicije blago više za uzorke koji sadrže antioksidanse u odnosu na čisti polipropilen (PP0). Također vidljiv je trend snižavanja vrijednosti maksimalne inhibicije s ciklusima recikliranja, što ukazuje na otpuštanje aditiva. Na slici 33. (b) prikazan je usporedni graf koji prikazuje EC<sub>10</sub> i EC<sub>20</sub> za navedene uzorke. Kod EC<sub>10</sub> i EC<sub>20</sub> možemo uočiti kako uzorak polipropilena kojem su dodani antioksidansi (PP(A)) ima nižu toksičnost u odnosu na čisti polipropilen (PP0). S daljnjim ciklusima recikliranja vidljiv je trend blagog porasta toksičnosti za uzorke koji sadrže antioksidanse.



**Slika 33.** Toksičnost vodenih uzoraka izražena preko maksimalne inhibicije (a) i i koncentracije pri kojoj je inhibirano 10 i 20 % bakterijske kulture (b) za uzorke koji sadrže antioksidanse.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivan je utjecaj višestrukog mehaničkog recikliranja na otpuštanje aditiva iz dva uzorka: polipropilenske mikroplastike s dodanim antioksidansima i plastifikatorom, i polipropilenske mikroplastike s dodanim antioksidansima. Uzorci su karakterizirani infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), termogravimetrijskom analizom (TGA) i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), dok je migracija aditiva u vodu praćena mjerenjem ukupnog organskog ugljika te ispitivanje biorazgradivosti i toksičnosti.

- FTIR spektri pokazali su prisutnost karakterističnih skupina polipropilena i dodanih aditiva. Značajan signal na oko  $1730\text{ cm}^{-1}$ , karakterističan za estersku C=O vezu koja potječe iz primarnog antioksidansa i plastifikatora, prisutan je u svim uzorcima, ali nije zabilježeno povećanje intenziteta signala s ponovljenim recikliranjem, što ukazuje da ne dolazi do degradacije polipropilena.
- Rezultati TG analize pokazali su kako se toplinska razgradnja čistog polipropilena odvija u jednom stupnju. Uzorci polipropilena s dodanim antioksidansima i plastifikatorom (PP(A+P)) pokazuju dvostupanjsku razgradnju i blagi pad toplinske stabilnosti nakon višestrukog recikliranja. S druge strane, uzorci polipropilena s antioksidansima (PP(A)) imaju nešto bolju toplinsku stabilnost uz blagi porast stabilnosti nakon trećeg ciklusa recikliranja.
- Usporedba DSC analiza pokazuje da prisutnost plastifikatora zajedno s antioksidansima (PP(A+P)) snižava temperaturu taljenja i kristalizacije, uz niže entalpije taljenja, što ukazuje na lakše taljenje. S druge strane, uzorci polipropilena s antioksidansima (PP(A)) imaju višu temperaturu taljenja i veći udio kristalne faze, što ukazuje na bolju kristalnu strukturu i veću toplinsku stabilnost.
- Analiza TOC-a pokazala je da polipropilen s antioksidansima (PP(A)) migrira značajno više organskih spojeva u usporedbi s uzorcima polipropilena s plastifikatorom i antioksidansima (PP(A+P)), pri čemu TOC vrijednosti opadaju s brojem ciklusa reciklaže, što ukazuje na smanjenje migracije aditiva.
- Usporedba biorazgradivosti polipropilena s dodatkom plastifikatora i antioksidansa (PP(A+P)) s uzorcima koji sadrže samo antioksidanse (PP(A)) pokazuje da oba uzorka nisu

biorazgradiva, s omjerom  $BPK_5/KPK$  ispod 0,3. Iako dodavanje glukoze nije značajno poboljšalo biorazgradivost, kod uzorka PP(A+P) primjećuje se porast u omjeru  $BPK_5/KPK$  nakon višestrukih ciklusa recikliranja, što može ukazivati na iscrpljenje aditiva. S druge strane, uzorci PP(A) pokazuju sličnu biorazgradivost s i bez glukoze.

## LITERATURA

- [1] J.N. Hahladakis, C.A. Velis, R. Weber, E. Iacovidou, P. Purnell, An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling, Review, *J. Hazard. Mater.*, 344 (2018) 179-199
- [2] Z. Katančić, Recikliranje i zbrinjavanje otpada, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2023.
- [3] A. C. Jerdy, T. Pham, M. A. Gonzales-Borja, P. Atallah, D. Soules, R. Abbott, L. Lobban, S. Crossley, Impact of the presence of common polymer additives in thermal and catalytic polyethylene decomposition, *Environ.*, 325 (2023), 122348
- [4] E. S. Guerra, E. V. Lima, Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing, New Jersey, 2013, 3-10
- [5] T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, Split, 2010.
- [6] Z. Hrnjak-Murčić, Prirodni i sintetski polimeri, interna skripta, Zagreb, 2004.
- [7] <https://www.milanpolymerdays.org/blog/what-is-the-difference-between-copolymers-and-homopolymers> (pristup 13.06.2024.)
- [8] T. Hossain, A. Shahid, N. Mahmud, A. Habib, M. Rana, S.A. Khan, D. Hossain, Reserarch and application of polypropylene; a review, *Discov. Nano.*, 19 (2024) 2
- [9] V. Marturano, P. Cerruti, V. Ambrogi, Polymer additives, *Phys. Sci. Rev.*, 2 (2017) 20160130
- [10] M. Leskovac, Dodatci za polimerne materijale i proizvode, predavanja, Zagreb, 2022./2023.
- [11] M. Tolinski, Antioxidants and heat stabilization: Additives for polyolefins: getting the most out of polypropylene, polyethylene and TPO, 2009., 23-43
- [12] [file:///C:/Users/Korisnik/Downloads/Irganox+1076\\_TDS\\_30546641\\_EN.pdf](file:///C:/Users/Korisnik/Downloads/Irganox+1076_TDS_30546641_EN.pdf) (pristup 21.06.2024.)
- [13] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14569991> (pristup 21.06.2024.)
- [14] A. L. Andrady, M. A. Neal, Applications and societal benefits of plastics, *Phil. Trans. R. Soc.*, 364 (2009) 1977.-1984.

- [15] Z. O. G. Schyns, M. P. Shaver, Mechanical recycling of packaging plastics: a review, *Macromol. Rapid. Commun.*, 42 (2021) 2000415
- [16] J. Hopwell, R. Dvorak, E. Kosior, Plastics recycling: challenges and opportunities, *Phil. Trans. R. Soc. B.*, 364 (2009) 2115.-2126.
- [17] Z. Hrnjak-Murčić, *Gospodarenje polimernim otpadom*, Zagreb, 2016.
- [18] Y. Longanathan, M. P. J. Kizakedathil, A review on Microplastics – An Indelible Ubiquitous Pollutant, *Biointerface Res. Appl. Chem.*, 13 (2023) 126
- [19] <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:24187:ed-1:v1:en>
- [19] T. Wang, B. Li, X. Zou, Y. Wang, Y. Li, Y. Xu, L. Mao, C. Zhang, W. Yu, Emission of primary microplastics in mainland China: Invisible but not negligible, *Water Research*, 162 (2019) 214-224
- [20] C. B. Crawford, B. Quinn, *Microplastic Pollutants: Microplastics, standardisation and spatial distribution*, Amsterdam (2017) 101-130
- [21] S. Lmabert, M. Wagner, Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2017) 6855-6871
- [22] M. Rani, W. J. Shim, G. M. Han, M. Jang, N. A. Al-Odaini, Y. K. Song, S. H. Hong, Qualitative Analysis of Additives in Plastic Marine Debris and Its New Products, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 69 (2015) 352-366
- [23] H. Ludovic, D. Alexandre, P.P. Ika, L. Camille, J. Ronan, S. Philippe, D. Guillaume, Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review, *Chemosphere*, 182, (2017.), 781-793
- [24] B.C. Smith, Group wavenumbers and an introduction to the spectroscopy of benzene rings, *Spectroscopy* 31 (2016) 34-37
- [25] I. Škorić, *Molekulska spektroskopija*, nastavni tekst
- [26] <https://en.wikipedia.org/wiki/Interferometry> (pristupljeno 14.06.2024.)
- [27] J. Macan, *Metode toplinske analize*, interna skripta, 2017

- [28] E. Govorčin Bajsić, Termogravimetrijska analiza, predavanja iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, FKIT, Zagreb, 2020.
- [29] M. Z. Vosylienė, Review of the methods for acute and chronic toxicity assessment of single substances, effluents and industrial water, *Acta Zool. Litu.* 17 (2007) 3-15
- [30] S. Parvez, C. Venkataraman, S. Mukherji, A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals, *Environ.Int.*, 32 (2006) 265-268
- [31] I. Đurić, Uklanjanje veterinarskih farmaceutika naprednim oksidacijskim metodama, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
- [32] S. Papić, Moderne analitičke tehnike u analizi okoliša, Toksičnost, nastavni materijali na webu (2016)
- [33] <https://hr.hach.com/> (pristup 17.05.2024.)
- [34] J. Fang, L. Zhang, D. Sutton, X. Wang, T. Lin, Needleless melt-electrospinning of polypropylene nanofibres, *J. Nanomater.* 201 (2012) 1–9
- [35] I. Prabowo, J. Nur Pratama, M. Chalid, The effect of modified ijuk fibers to crystallinity of polypropylene composite, *Mater. Sci. Eng.* 223 (2017) 012020
- [36] F. Jin, Y. Li, A FTIR and TPD examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule, *Catalysis Today* 145 (2009) 101-107
- [37] B.C. Smith, Group wavenumbers and an introduction to the spectroscopy of benzene rings, *Spectroscopy* 31 (2016) 34-37
- [38] M. Djebara, J. P. Stoquert, J.P., M. Abdesselam, D. Muller, A. C. Chami, FTIR analysis of polyethylene terephthalate irradiated by MeV He<sup>+</sup>. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 274 (2012) 70–77
- [39] U. Anjaneyulu, D. Pattanayak, U. Vijayalakshmi, Snail Shell Derived Natural Hydroxyapatite: Effects on NIH-3T3 Cells for Orthopedic Applications, *Mater. Manufact. Proc.* 31 (2015) 150727132542003
- [40] H. Wu, Y. Zhao, X. Dong, L. Su, K. Wang, D. Wang, Probing into the microstructural



evolution of isotactic polypropylene during photo-oxidation degradation. *Polym. Degrad.*

*Stab.* 183 (2021) 109434

[41] F. J. Lanyi, N. Wenzke, J. Kaschta, D. W. Schubert, On the Determination of the Enthalpy of Fusion of  $\alpha$ -Crystalline Isotactic Polypropylene Using Differential Scanning Calorimetry, X Ray Diffraction, and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: An Old Story Revisited. *Adv. Eng. Mater.* 22 (2019) 1900796.

[42] C. Caner, B. Harte, Effect of high-pressure processing on the migration of antioxidant Irganox 1076 from polypropylene film into a food simulant, *J Sci Food Agric*, 85, (2005.), 39-46

## ŽIVOTOPIS

Petra Soldo [REDACTED] Nakon završene Druge osnovne škole i Osnovne glazbene škole u Širokom Brijegu, 2013. godine upisuje Gimnaziju fra Dominika Mandića u Širokom Brijegu. Po završetku srednje škole upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemija i inženjerstvo materijala. U rujnu 2022. godine stječe titulu sveučilišne prvostupnice inženjerke kemijskog inženjerstva obranom završnog rada na temu Biorazgradnja mikroplastike gljivama, na Zavodu za industrijsku ekologiju. Stručnu praksu odradila je na odjelu Površinske zaštite u tvrtki Feal d.o.o. u Širokom Brijegu. Kroz diplomski studij radi kao student u odijelu Kontrole kvalitete u tvrtki Pliva Hrvatska d.o.o.. Diplomski rad je izradila na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na temu Utjecaj višestrukih ciklusa mehaničkog recikliranja na otpuštanje aditiva iz polipropilenske mikroplastike.