

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Lorena Valek i Katarina Stipković

**Razgradnja mikroplastike primjenom UV-C/H₂O₂
procesa**

Zagreb, 2021.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na Zavodu za analitičku kemiju pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Šime Ukića i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2020./2021.



Ovaj rad za Rektorovu nagradu izrađen je u sklopu projekta „Primjena naprednih tehnologija obrade voda za uklanjanje mikroplastike“ (IP-2019-04-9661) Hrvatske zaklade za znanost na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

POPIS KRATICA:

ANOVA – metoda analiza varijance

AOP – napredni oksidacijski proces

ATR – infracrvena spektroskopija: prigušena totalna refleksija

c (H_2O_2) – množinska koncentracija vodikovog peroksida, mol/L

CO_2 – ugljični dioksid

DOC – otopljeni organski ugljik

DOE – dizajn eksperimenta

EDS – analizator rendgenskog zračenja

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

GPC / SEC – gel-permeacijska kromatografija / kromatografija isključenja po veličini

H_2O_2 – vodikov peroksid

KBr – kalijev bromid

M – molekulska masa (g/mol)

M_n – brojčani prosjek molekulskih masa

M_w – maseni prosjek molekulskih masa

MAP – makroplastika

MEP – mezoplastika

MP – mikroplastika

NP – nanoplastika

PE – polietilen

PET – poli(etilen-tereftalat)

PP – polipropilen

PS – polistiren

PVC – poli(vinil-klorid)

R^2 – Regresijski koeficijent

RS – Ramanova spektroskopija

SEC – kromatografija isključenjem

SEM – pretražni elektronski mikroskop

T – temperatura, °C

t – vrijeme, min

TIC – ukupni anorganski ugljik

TOC – ukupni organski ugljik

UV – ultraljubičasto zračenje

γ_{MP} – masena koncentracija mikroplastike, mg/L

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Plastika.....	2
2.1.1. Vrste plastike	3
2.1.1.1 Polistiren.....	3
2.1.1.2. Poli(vinil-klorid).....	4
2.2. Mikroplastika.....	5
2.2.1. Podjela mikroplastike.....	6
2.2.2. Štetnost mikroplastike.....	7
2.2.3. Razgradnja mikroplastike	9
2.3. Napredni oksidacijski procesi.....	13
2.3.1. UV-C/H ₂ O ₂ napredni oksidacijski proces	14
2.3.1.1. Utjecaj UV-C/H ₂ O ₂ procesa na svojstva (razgradnju) plastike.....	16
2.4. Metode analize mikroplastike.....	18
2.4.1. Raspodjela veličine čestica	18
2.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR analiza)	19
2.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM analiza).....	22
2.4.4. Analiza ukupnog organskog ugljika (TOC analiza)	23
2.4.5. Kromatografija isključenjem (GPC analiza).....	24
2.5. Dizajn eksperimenta (DOE)	25
2.6. Box–Behnken dizajn.....	26
2.7. ANOVA (Metoda analize varijance).....	27
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	29
3.1. Materijali	29
3.1.1. Mikroplastika	29
3.1.2. Kemikalije.....	29
3.2. Mjerni instrumenti i oprema	29
3.3. Metode rada	30
3.2.1. Priprema mikroplastike	30
3.2.2. Dizajn eksperimenta.....	31
3.2.3. Provođenje UV-C/H ₂ O ₂ procesa.....	33
3.2.4. FTIR-ATR analiza	34
3.2.5. TOC analiza	34
3.2.6. Raspodjela veličine čestica	36

3.2.7. SEM analiza	36
3.2.8. GPC analiza	37
4. REZULTATI.....	39
4.1. FTIR analiza	39
4.2. Dizajn eksperimenta	42
4.3. TOC analiza	51
4.4. Raspodjela veličina čestica	52
4.5. SEM analiza.....	54
4.6. GPC analiza	56
5. RASPRAVA.....	57
5.1. FTIR analiza	57
5.2. Dizajn eksperimenta	59
5.3. TOC analiza	62
5.4. Raspodjela veličina čestica	62
5.5. SEM analiza.....	63
5.6. GPC analiza	64
6. ZAKLJUČAK	65
7. ZAHVALA.....	66
8. LITERATURA.....	67
Sažetak	77
Abstract	78
Životopis.....	79

1. UVOD

Izvršna svojstva i niska cijena omogućili su da plastika postane uvelike korištena sirovina kako u mnogim granama industrije, tako i u svakodnevnom životu.¹ Zbog nepravilnog odlaganja i neadekvatnog zbrinjavanja plastičnog otpada, nerijetko dolazi do akumulacije velike količine plastičnog materijala u okolišu. U zadnjih nekoliko godina, veću prijetnju okolišu predstavljaju čestice mikroplastike (MP) koje zbog svoje veličine lako dospijevaju u vodu i tlo te ulaze u hranidbene lance čime izazivaju štetne učinke na organizme i okoliš u cijelini.^{2,3}

S obzirom da konvencionalne metode poput membranske filtracije, koagulacije i flokulacije, nisu dovoljno učinkovite za uklanjanje MP-a, potrebno je pronaći metodu koja je učinkovita, ali i ekološki i ekonomski prihvatljiva. Jedna od takvih metoda je biorazgradnja.⁴ Međutim, MP-a je vrlo stabilan materijal, odnosno ima nizak stupanj biorazgradnje te biološki procesi također nisu pogodni za pročišćavanje voda koje sadrže MP-a.⁴ Iz tog razloga se u novije vrijeme razmatraju napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Process*, AOP) kao potencijalna metoda za uklanjanje MP-a iz voda.⁴ AOP-i se definiraju kao procesi oksidacije u vodenom mediju, gdje pod utjecajem energije dolazi do stvaranja reaktivnih radikala koji dalje reagiraju s organskim onečišćujućim tvarima i razgrađuju ih.⁵ S obzirom da je MP-a organskog podrijetla, pretpostavlja se da bi AOP-i mogli biti učinkoviti u njezinoj razgradnji.⁴ Dosadašnja istraživanja pokazala su suprotno, ali puno faktora ima ulogu u ovoj vrsti procesa. Ispitivanje utjecaja pojedinog faktora i njihovih kombinacija moglo bi poboljšati iskorištenje ovih procesa.⁴ Osim toga, AOP-i zasigurno doprinose razgradnji površine MP-a pri čemu dolazi i do promjene svojstava tih čestica. S obzirom na to, AOP-i bi se mogli koristiti kao predtretman biorazgradnji zbog olakšanog pristupa mikroorganizama površini MP-a uslijed nastalih morfoloških promjena površine i fragmentacije.⁴

U ovom radu provedeno je ispitivanje različitih faktora na razgradnju MP-a, kao što su masa MP-a, koncentracija oksidacijskog sredstva, pH – vrijednost i vrijeme izlaganja UV zračenju, primjenom UV-C/H₂O₂ procesa. Cilj rada bio je odrediti optimalne uvjete provođenja procesa pri kojima će razgradnja MP-a biti najveća. Istraživanje je provedeno s dvije različite vrste MP-a, polistiren (PS) i poli(vinil-klorid) (PVC). Kako bi se odredili učinci procesa na razgradnju MP-a kao i promjenu svojstava te površine MP-a, korištene su razne metode analize poput infracrvene spektrometrije temeljene na Fourierovoj transformaciji (FTIR), određivanje otopljenog organskog ugljika (TOC), analiza pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) i kromatografija isključenjem (GPC).

2. OPĆI DIO

2.1. Plastika

Plastika označava skup svih polimernih materijala koji se koriste u različitim oblicima, s određenim namjenskim svojstvima. Plastične mase, takozvani poliplasti, izrađene su od makromolekula velikih molekulskih masa koje mogu biti razgranate ili linearne. Odnosno sastoje se od velikog broja monomera koji se međusobno povezuju i čine polimernu strukturu. Zagrijavanjem do temperature taljenja ne mijenja im se kemijska struktura, a pri takvim temperaturama mogu se oblikovati. Ponavljanjem ciklusa zagrijavanja i hlađenja neće se promijeniti temeljna svojstva plastike.⁶ Svojstva različitih vrsta plastike te njihovo fizikalno stanje razlikuju se ovisno o sastavu monomera i duljini polimernog lanca pa će se, shodno tome, svaka vrsta ponašati drugačije u okolišu.⁷ S obzirom na prihvatljivu cijenu te brojna povoljna svojstva plastike poput kemijske inertnosti, otpornosti na koroziju i vodu te dobrih električnih i toplinskih svojstava ona se masovno proizvodi i koristi u mnogobrojne svrhe. Najčešće korištene vrste su polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC) te poli(etilen-tereftalat) (PET), a skupa čine 90 % svjetske proizvodnje plastike.⁸ Upravo zato iste vrste čine i najveći udio plastičnih materijala koji su pronađeni u okolišu i predstavljaju izvor globalnog onečišćenja okoliša.⁸ Postotci učestalosti pojavljivanja pojedinih vrsta plastike kao onečišćenja u okolišu, konkretno u uzorcima mora i sedimenta, prikazani su u tablici 1.

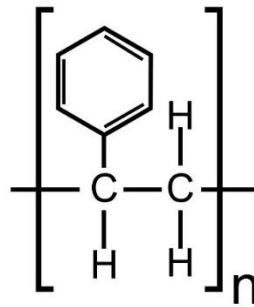
Tablica 1. Učestalost pojavljivanja pojedinih vrsta plastike u uzorcima mora ili sedimenta.⁸

VRSTA PLASTIKE	UČESTALOST (%)
Polietilen (PE)	31,0
Polipropilen (PP)	25,0
Polistiren (PS)	16,0
Poli(vinil-klorid) (PVC)	1,8
Poli(etilen-tereftalat) (PET)	0,9

2.1.1. Vrste plastike

2.1.1.1 Polistiren

Polistiren (PS) je nepolarna, linearna plastika kristalne prozirnosti i amorfne strukture, a sastoji se od $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ ponavljajućih jedinica, koje čine polimernu strukturu čija je monomerna jedinica prikazana na slici 1.^{9,10}



Slika 1. Ponavljajuća jedinica polistirena.¹⁰

Najčešće se dobiva polimerizacijom monomera stirena u masi i suspenziji čime nastaje proizvod visoke čistoće. Provođenjem procesa u vodenoj suspenziji nastaje PS onečišćen stabilizatorima suspenzije. Moguće ga je dobiti procesom radikalne polimerizacije za industrijske potrebe te korištenjem stereospecifičnih Ziegler – Natt inicijatora.⁹ Postoji nekoliko vrsta PS-a. Ekspandirani PS, poznatiji kao stiropor, porozan je materijal s visokom vlačnom čvrstoćom i dobrom elastičnošću.¹¹ PS visoke udarne žilavosti sadrži dispergirane čestice kaučuka koje osiguravaju otpornost na udar. Vrlo je žilav te se može istezati do 60 % svoje početne duljine. PS je čvrsta i tvrda vrsta plastike, kristalne prozirnosti, iako ima amorfnu strukturu.⁹

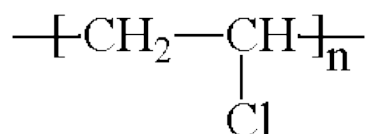
Prisutnost fenilnih skupina u strukturi određuje svojstva navedene vrste plastike. Mehanička svojstva PS-a se gube i mijenjaju nakon izloženosti sunčevom svjetlu zbog podložnosti fotokemijskoj razgradnji odnosno adsorpcije UV zračenja.⁹ Temperatura mekšanja iznosi oko 100 °C, a staklište je između 80 °C i 100 °C. Kada se zagrije iznad navedene temperature on postaje mekši i elastičniji, čini visokoznu tekućinu koja se lako oblikuje, a hlađenjem ponovno očvrstne. Primjenjiv je na temperaturama do 75 °C neovisno o molekularnoj masi, ali se njegova temperaturna postojanost smanjuje što je više zaostalo monomera. Pri temperaturama višim od 300 °C dolazi do razgradnje PS-a zbog nagle depolimerizacije.⁹ Otporan je na većinu tvari, poput razrijeđenih kiselina i baza, ali se otapa u otapalima koja sadrže aceton. Uz to je i lako zapaljiv.¹¹

Postojanost prema toplinskoj i fotokemijskoj razgradnji se povećava dodatkom antioksidansa tijekom proizvodnje (u količini do 0,5 %)⁹. Ima odlična električna izolacijska svojstva jer je, zbog nepolarnog karaktera, postojan na utjecaj vode.⁹

S obzirom na termička i optička svojstva, PS je plastika koja se lako oblikuje u mnoštvo korisnih proizvoda s različitim namjenama. Zbog lagane prerađljivosti i relativno niske cijene ima široku primjenu u raznim oblicima industrije. Pjenasti PS koristi se za pakiranje raznih proizvoda sa svrhom sprječavanja oštećenja istih. Koristi se za izradu jednokratnih plastičnih potrošačkih dobara, dijelova za elektroničke i optičke uređaje te medicinske i farmaceutske opreme.¹¹

2.1.1.2. Poli(vinil-klorid)

Poli(vinil-klorid) (PVC) je vrsta plastike izgrađena od makromolekula s ponavljajućim jedinicama -CH₂-CHCl- kao što je prikazano na slici 2.⁹



Slika 2. Ponavljajuća jedinica poli(vinil-klorida).¹²

Dobiva se polimerizacijom vinil klorida, radikalnim mehanizmom, čime nastaju polimerne molekule pretežito 1,3 konfiguracije. U tom procesu vinil klorid se podvrgava visoko reaktivnim spojevima, inicijatorima slobodnih radikala, pod čijim djelovanjem dolazi do otvaranja dvostruke veze te stvaranja jednostrukih veza kojima se monomeri povezuju u polimernu strukturu.¹² Mehanička svojstva ovise o vrsti PVC-a, ali općenito je to lagan i žilav materijal, otporan na habanje. Razlikuju se kruti i savitljivi PVC. Savitljivi PVC je vrsta s dodatkom omekšavala.⁹ Kruti PVC se, zbog svoje tvrdoće i žilavosti, teško prerađuje, dok se savitljivi PVC lako prerađuje zbog fleksibilnosti i velike udarne čvrstoće.⁹,¹³ Ima nižu temperaturu omekšavanja u usporedbi s drugim vrstama plastike slične molekularne strukture.¹³,¹⁴ Toplinska stabilnost PVC-a je loša te se tijekom postupka proizvodnje dodaju toplinski stabilizatori kako bi se osigurala povoljna svojstva materijala.¹⁴ PVC je stabilan u anorganskim otapalima, a osim toga, ima dobru otpornost na razrijeđene kiseline i lužine pri sobnoj temperaturi, alifatske ugljikovodike i gorivo.¹³

Pojedini spojevi narušavaju njegovu strukturu i uzrokuju bubrenje i deformaciju.¹³ Ne otapa se u alkoholima i zasićenim ugljikovodicima, ali je topljiv u ketonima, kloriranim ugljikovodicima i esterima. Nestabilan je i pod djelovanjem UV zračenja.⁹ S obzirom na visoki udio klora, PVC je otporan na gorenje te inhibira širenje vatre zbog oslobađanja manje topline u odnosu na ostale plastike. Tijekom njegovog sagorijevanja oslobađa se plinoviti klorovodik koji usporavana reakciju izgaranja, a neugodan miris upućuje na uzbunu i oprez.¹⁴ Ima izvrsna električna svojstva pa se koristi kao izolatorski materijal.⁹

Laka preradljivost i niska cijena su glavni razlog tako širokog područja primjene PVC-a. Treća je svjetska potrošačka vrsta plastike, nakon PE-a i PP-a.¹³ Ima mnogostrukom namjenu, a ponajviše se koristi u građevinskoj industriji za izradu prozorskih okvira, cijevi, roleta i mnogih drugih proizvoda. Primjenjuje se u tekstilnoj industriji i elektroindustriji za izolaciju električnih kablova. Koristi se kao ambalaža za lijekove, kozmetiku i razne druge domaće i industrijske proizvode.^{9,13}

2.2. Mikroplastika

MP je naziv za skup čestica različitih karakteristika, oblika, kemijskog sastava i veličina, promjera reda veličina od 1 μm do 5 mm.¹⁵ Čestice plastike manje od danog raspona pripadaju skupu nanoplastike (NP), a one veće od 5 mm čine mezoplastiku (MEP). Podjela plastike prema veličini čestica prikazana je u tablici 2. Moguće je odrediti fizikalna i kemijska svojstva MP-a određivanjem boje, veličine i oblika te sastava i strukture iste. Za takvu karakterizaciju MP-a koriste se razne analitičke metode i analize poput kromatografskih metoda, optičke mikroskopije, infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR), Ramanove spektroskopije (RS), skeniranja elektronskim mikroskopom (SEM) i mnoge druge.¹⁶

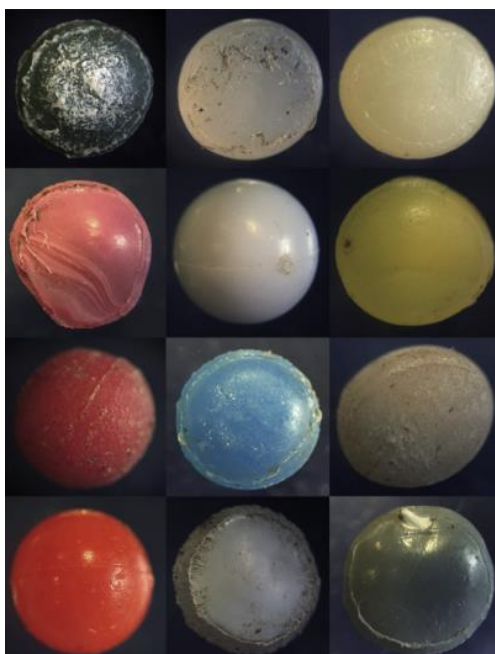
Tablica 2. Podjela plastike prema veličini čestica.¹⁷

KATEGORIJA	KRATICA	VELIČINA ČESTICA
Makroplastika	MAP	$\geq 25 \text{ mm}$
Mezoplastika	MEP	$< 25 \text{ mm} - 5 \text{ mm}$
Mikroplastika	MP	$< 5 \text{ mm} - 1 \mu\text{m}$
Nanoplastika	NP	$< 1 \mu\text{m}$

2.2.1. Podjela mikroplastike

Obzirom na način nastanka MP-a se može podijeliti u dvije kategorije, primarnu i sekundarnu MP-u. Obje vrste izazivaju polemiku u područjima očuvanja okoliša i svih svjetskih voda.¹⁸

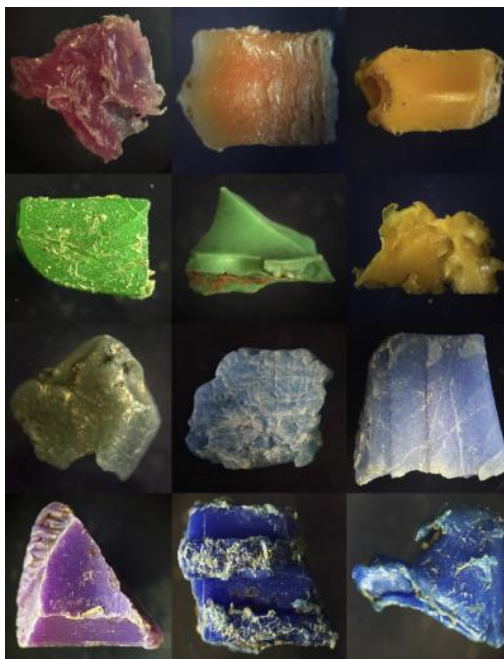
Primarna MP-a je ona koja se proizvodi u obliku čestica manjih od 5 mm i dodaje se raznim proizvodima za osobnu higijenu poput micelarnih voda, gelova za tuširanje, krema za lice i zubnih pasti, ali i pri izradi lijekova i tekstila.¹⁹ Zbog svakodnevne primjenjivosti navedenih proizvoda, primarna MP-a lako dopijeva u kanalizacijske i odvodne sustave te na kraju završava u okolišu. Ona onečišćuje mora, oceane, sedimente, tla i sve druge sastavnice okoliša, a ispiranjem tla može dospjeti čak i u podzemne vode i na taj način onečistiti izvore pitke vode.¹⁶ Primjer primarne MP-a prikupljene iz vodenih ekosustava prikazan je na slici 3.



Slika 3. Primarna MP-a prikupljena iz vodenih ekosustava.¹⁷

Sekundarna MP-a podrazumijeva plastične fragmente koji nastaju kao posljedica nenamjerne razgradnje većih komada plastike, sintetičkih polimernih materijala te potrošačkih plastičnih proizvoda ili plastičnih otpadaka iz industrijskih pogona uslijed djelovanja bioloških, fizikalnih ili kemijskih procesa koji se spontano odvijaju u okolišu.^{17,20} Nekoliko primjera sekundarne MP-a koja je prikupljena iz raznih vodenih ekosustava prikazano je na slici 4.¹⁷ Sekundarnu MP-a čine mikrofibre od tkanine ili konopa, prevlake koje su se ogulile, nečistoće od trošenja guma i slično.²¹ Ona se potencijalno proizvodi iz svakog komada MAP-a koji završi u okolišu.

Kontrola ovog oblika plastičnog onečišćenja gotovo je nemoguća, s obzirom da se MAP nalazi u različitim sastavnicama okoliša te se neprestano razgrađuje uslijed djelovanja okolišnih procesa.²² S obzirom da je plastika stabilan materijal i sporo se razgrađuje, ona je dugi niz godina izvor čestica MP-a u okolišu. Sekundarna MP-a može, kao i primarna, proći kroz tlo i u konačnici završiti i u podzemnim vodama. Stoga, sekundarna MP-a predstavlja puno veći problem u području onečišćenja okoliša u odnosu na primarnu MP-a.^{17,20,22,23}



Slika 4. Sekundarna MP-a prikupljena iz vodenih ekosustava.¹⁷

2.2.2. Štetnost mikroplastike

MP-a predstavlja čestice gotovo nevidljive golim okom, ali sveprisutne u zraku, tlu i u vodama. Zbog česte upotrebe plastike u različite svrhe, postoji nebrojeno mnogo načina na koje MP-a dospijeva u okoliš te ga na taj način onečišćuje. S obzirom na tako rasprostranjeni problem teško je kontrolirati svaki izvor onečišćenja i reducirati ga. Posljednjih desetak godina dolazi do uzlaznog trenda rasta proizvodnje iste uz sve veću količinu plastike koju je potrebno pravilno zbrinuti, a koja predstavlja potencijalni izvor onečišćenja okoliša.²⁴

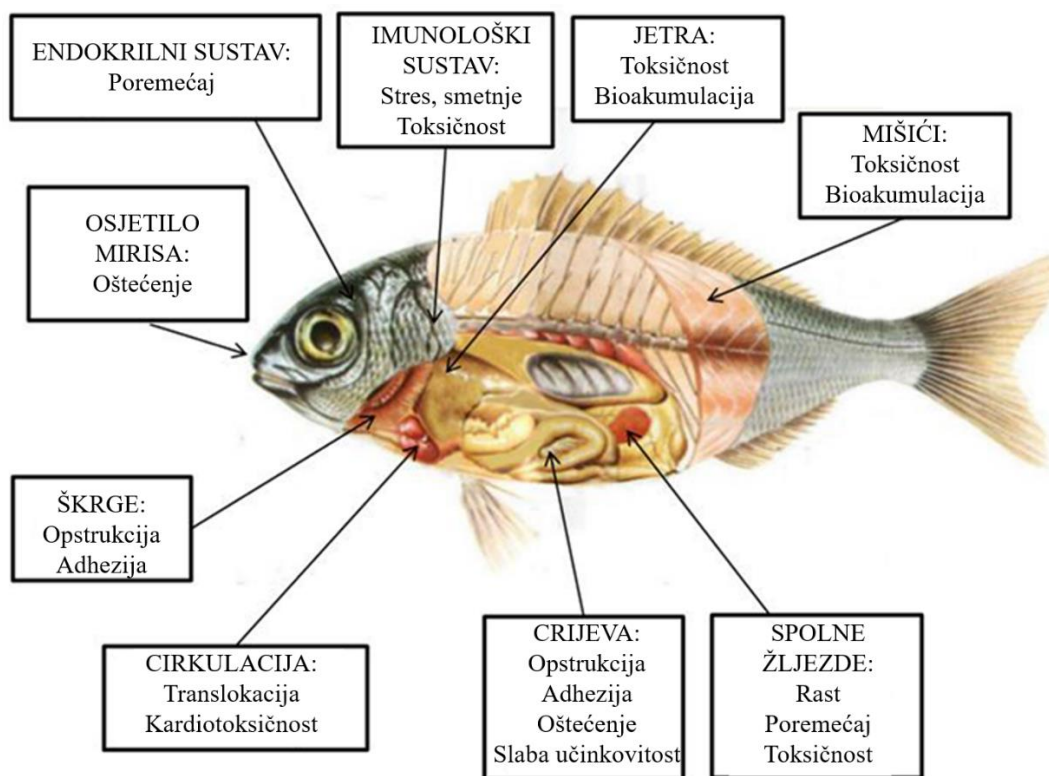
MP-a zbog svoje veličine predstavlja problem u detekciji, izolaciji i konačnom uklanjanju plastike takve veličine. S obzirom da ju je teško ukloniti prirodnim procesima ili procesima potpomognutim ljudskim faktorom, ona uništava floru i faunu morskih, slatkovodnih i obalnih područja, onečišćuje zrak i tlo te vrlo lako ulazi u prehrambeni lanac ljudi kao što je prikazano na slici 5.²⁵

Utjecaj MP-a na zdravlje ljudi danas još nije u potpunosti definiran, ali se s obzirom na razne štetne i potencijalno toksične spojeve koji se nalaze u sastavu plastike, smatra štetnom.²⁶ U posljednje vrijeme se prisutnost MP-a u ljudskom organizmu povezuje s raznim negativnim stanjima poput raka, oslabljene reproduktivne aktivnosti, neurotoksičnim reakcijama, smanjenog imunološkog odgovora i malformacija.¹⁹



Slika 5. Izvori MP-a i onečišćenja okoliša.²⁷

Kada MP-a jednom dospije u okoliš, ona ima štetan utjecaj na organizme koji obitavaju unutar ili blizu takve okoline. Zbog svoje veličine, MP-a vrlo lako ulazi u organizme, bilo putem vode, hranjenjem drugim organizmima ili tijekom procesa apsorpcije.²⁸ Ovisno o vrsti MP-a i samom organizmu potencijalni utjecaj MP-a biti će drugačiji. Ključni čimbenici koji određuju utjecaj MP-a na organizme su vrijeme izloženosti, koncentracija i svojstva MP-a, te okolišni uvjeti.^{29,30} Mogući utjecaji su patološki stres, lažna sitost, reproduktivne komplikacije, promjene u imunološkim reakcijama, razne upale, blokiranje proizvodnje enzima, inhibicija rasta te u konačnici smrtnost brojnih vrsta.²⁸ Navedeni štetni utjecaji MP-a na organske sustave živih organizama prikazani su na slici 6.



Slika 6. Toksično djelovanje MP-a na organske sustave riba.³¹

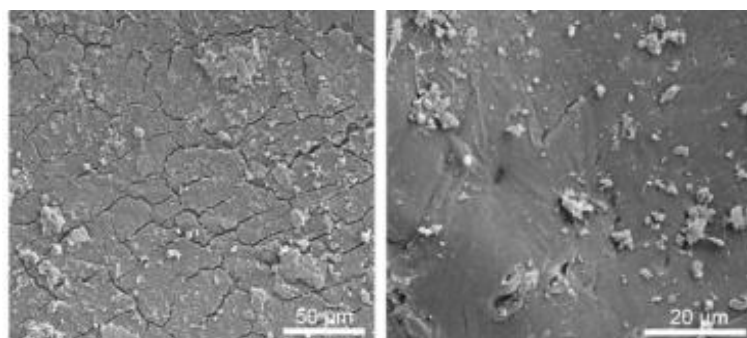
Na dalje, dokazano je da se aditivi, kao što su antioksidansi, UV stabilizatori i plastifikatori koji se dodaju prilikom procesa proizvodnje plastike zbog poboljšanja njenih fizikalnih i kemijskih svojstava, otpuštaju u okoliš te toksično djeluju na ukupni ekosustav.³² Osim toga, MP-a zbog svoje specifične površine, polarnosti, stupnja kristalnosti i raspodjele veličine pora, ima veliku sposobnost adsorpcije različitih štetnih tvari poput postojanih organskih onečišćujućih tvari, teških metala, farmaceutika i pesticida, što ju čini još opasnijom za žive organizme.^{19,33}

2.2.3. Razgradnja mikroplastike

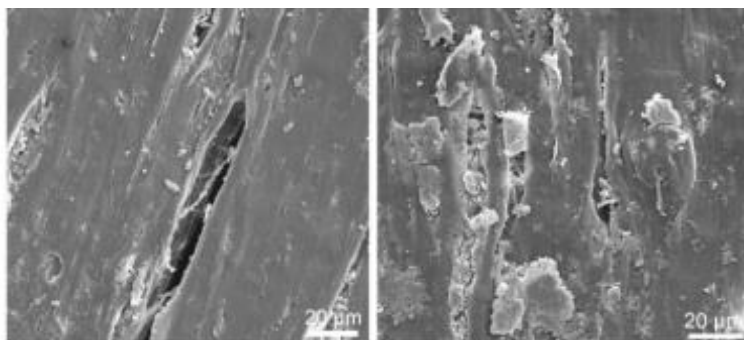
Razgradnjom se narušava polimerna struktura plastike te kao direktna posljedica dolazi do promjene njenih fizikalnih, kemijskih i drugih svojstava. Time dolazi do smanjenja prosječne molekulske mase plastike i njene fragmentacije.³⁴ Poznato je da je plastika relativno otporna na procese biorazgradnje, međutim treba uzeti u obzir činjenicu da je ona često mjesto kolonizacije raznih mikroorganizama, algi i bakterija te se u posljednje vrijeme sve više znanstvenih istraživanja temelji na ispitivanju i ubrzavanju njene biorazgradivosti. Biorazgradnja se temelji na adsorpciji i metaboliziranju MP-a djelovanjem mikroorganizama koji će je pri tome razgraditi pomoću enzima.³⁵

Fotorazgradnja, odnosno prisutnost sunčevog ili UV zračenja, je učinkovita za razgradnju MP-a. Učinkovitost raste uz odvijanje kemijskih reakcija pri kojima nastaju vrlo reaktivni radikali koji pospješuju razgradnju MP-a o čemu će više biti riječ u poglavlju 2.3.³⁵ Djelovanje UV zračenja je manjeg intenziteta kod plastike koja se nalazi u vodi zbog djelomične zaštićenosti od štetnog zračenja.³⁶ Površinske morfološke promjene su uzrokovane mehaničkim silama poput sila smicanja ili abrazije te procesima oksidacijske razgradnje. Oksidacijska razgradnja, reakcija između polimera i kisika, češća je od toplinske razgradnje zbog nedovoljno visokih temperatura u okolišu. Temperatura pri kojoj će doći do toplinske razgradnje te energija termalnih i drugih procesa razgradnje ovisi o vrsti polimernog materijala.^{35,37} Fotooksidacijski procesi općenito uzrokuju površinske promjene plastike i to se često naziva starenjem plastike. Takve površinske promjene omogućuju prodiranje svjetlosti i oksidacijskog sredstva u strukturu plastike čime se potiče povećanje njezine krhkosti i daljnja razgradnja plastike.³⁸ Vizualni efekt takvih procesa je promjena boje plastike iz bijele u žutu.³⁹ Nakon procesa fotooksidacije dolazi do fragmenatacije MP-a te se na površini čestica javljaju pukotine i skupine koje sadrže kisik.⁴⁰ Smanjenjem molekulske mase i povećanjem specifične površine MP-a omogućava se bolja biorazgradnja.⁴¹ Mikroorganizmi lakše napadaju kraće polimerne lance (na krajevima ili u unutrašnjosti) koje sadrže kemijske skupine s kisikom. Zato se biorazgradnja povećava izlaganjem plastike procesima u kojima dolazi do cijepanja polimernih lanaca.⁴²

Starenje plastike, odnosno površinska razgradnja, je nepovratan proces pri kojim se mijenjaju karakteristična kemijska i fizikalna svojstva plastike. Pogoršavaju se njena mehanička svojstva, odnosno na površini se javljaju pukotine, jame, lomovi i udubine (Slike 7 i 8) koje mogu uzrokovat promjenu boje i drugih svojstava plastike zbog kojih postaje krhkija te se lakše lomi i puca.^{43,44} Pucanje plastike i stvaranje pukotina se često odvija na mikroskopskoj skali te ono nije vidljivo golim okom, ali može se javiti i na makro skali.⁴⁵



Slika 7. SEM slike površine PE nakon procesa razgradnje.⁴⁶

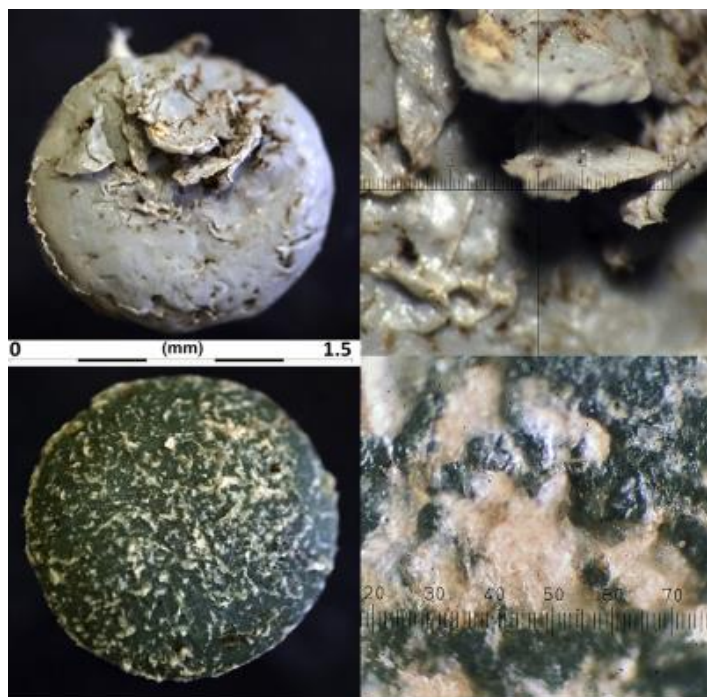


Slika 8. SEM slike površine PP nakon procesa razgradnje.⁴⁶

Plastika koja je izložena okolišnim uvjetima, podložna je oštećenju zbog kombinacije djelovanja okolišnih čimbenika i kemijskih procesa. Okolišni čimbenici uzrokuju površinsku razgradnju, zbog već spomenutih mehaničkih sila, a kemijski procesi poput oksidativnih promjena dolaze do izražaja pri interakciji materijala s organskim tvarima i otapalima koja se nalaze u prirodi. Sinergijom navedenih utjecaja dolazi do propadanja i promjene svojstava plastike.^{47,48} U interakciji plastike i kemikalije, ne dolazi do kemijske reakcije, nego kemikalije ubrzavaju proces razgradnje i pucanja plastike. Uslijed djelovanja okolišnog stresa, kemikalija koja pridonosi razgradnji prodire u strukturu plastike te oslabljuje intermolekularne sile koje povezuju polimerne lance čime se ubrzava njihovo kidanje i razdvajanje.⁴⁹ Posljedica opisanih procesa može biti razgradnja makromolekula, razgradnja plastike na manje čestice i formiranje novih spojeva kao produkata.⁴⁹ Odnosno, tijekom razgradnje smanjuje se molekularna masa plastike zbog cijepanja polimernih lanaca te raste polidisperznost sustava. Međutim, kod nekih vrsta plastike raste molekularna masa jer dolazi do umrežavanja lanaca, a ne do njihovog cijepanja.⁴⁷

Sunčevo svjetlo sastoji se od UV zračenja koje uveliko utječe na razgradnju plastike⁵⁰, ali puno veći udio čini vidljivo zračenje za koje je također dokazano da može narušiti strukturu molekula plastike⁵¹. Osim toga, njihovu strukturu mogu narušiti razni spojevi i molekule koje su sastavni dio atmosfere. Oksidacijski procesi potaknuti prisutnošću kisika ili ozona te izlaganje toplini ili niskim temperaturama mogu potaknuti proces razgradnje. Također, mikroorganizmi ili mehanički stres su vrlo čest uzrok razgradnje plastike.^{44,52} Povećanje površine MP-a uslijed opisanih procesa i izlaganja okolišnim uvjetima prikazano je na slici 9. Brzina razgradnje ovisi o osjetljivosti pojedinih vrsta plastike na navedene čimbenike.⁴³ Što je duže vrijeme izlaganja plastike štetnim utjecajima, veće pukotine nastaju na njihovoj površini, a povećava se i njihov broj. Daljnjim izlaganjem pukotine postaju sve dublje i šire što dovodi do morfoloških i drugih promjena.⁴⁷

Također, što je vrijeme razgradnje duže otpustit će se veća količina aditiva, pigmentata i spojeva koji su adsorbirani na polimerne lance čime se štetno utječe na ukupni ekosustav te zdravlje i funkcionalnost raznih organizama.³⁸



Slika 9. Povećanje površine MP-a uslijed izlaganja okolišnom stresu i procesu razgradnje.¹⁷

Razgradnja plastike može se podijeliti na kemijsku i fizikalnu, ovisno o njegovom uzroku.⁵³

Kemijska razgradnja, odnosno starenje plastike odnosi se na procese koji su izazvani djelovanjem kemikalija na plastiku, koji za posljedicu imaju cijepanje veze, depolimerizaciju i smanjenje molekulske mase iste. Opisani procesi su ireverzibilni.⁵³ Vrijedi pravilo da slično otapa slično, dakle ovisno o sastavu plastike moguće je odrediti koje kemikalije će izazvati razgradnju. Djelovanjem deterdženata i surfaktanta na površinu plastike također dolazi do kemijske razgradnje. Javlja se površinske interakcije koje mijenjaju ponašanje plastičnog materijala pri lomu, on postaje krhak te već pri malim naprezanjima dolazi do njegovog loma.⁵³

S druge strane, fizička razgradnja, odnosno starenje je proces koji se odnosi na promjenu svojstava plastike u ovisnosti o vremenu postojanja ili skladištenja, a obuhvaća široki spektar ponašanja plastike.⁵⁴ Fizičkim starenjem ne dolazi do narušavanja strukture plastike, u smislu pucanja veza ili kidanja polimernih lanaca kao kod kemijskog starenja.⁵⁵ Opisanim procesom dolazi do promjene specifičnog volumena, entalpije ili mehaničkog i dielektričnog odziva materijala te je promatranjem navedenih svojstava moguće pratiti fizičku razgradnju, a mijenjaju se i svojstva na mikrostrukturnoj razini.⁵⁴

Primjer fizičke razgradnje je promjena temperature ispod ili iznad temperature staklišta plastomera tijekom koje plastika postaje sve više nalik staklu, a manje nalik visokoznoj, gumastoj tekućini.⁵⁶ Ispod temperature staklišta, polimerni se lanci približavaju čime privlačne sile između njih ojačaju, a materijal postaje krući i čvršći te mu se smanjuje duktilnost, teže podnosi plastičnu deformaciju i lakše dolazi do loma.^{55,56} Fizička razgradnja je reverzibilni proces.⁵⁵

Aktivne oksidirane specije, reaktivni radikali koji su generirani tijekom naprednih oksidacijskih procesa, oksidiraju MP-u i potiču proces starenja, odnosno razgradnje. Produkti oksidacije i mehanizam njenog odvijanja koja je potaknuta u laboratorijskim uvjetima simuliraju one koji nastaju u prirodi tijekom prirodne razgradnje plastike.⁵⁷

2.3. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced oxidation processes*, AOPs) prvi se put predlažu za obradu voda 1980-tih godina⁶, a uvelike se koriste i danas. To su procesi oksidacije koji se odvijaju u vodenom mediju, gdje pod utjecajem energije, dolazi do stvaranja reaktivnih radikala.^{58,59} Cilj ovih procesa je uklanjanje ili razgradnja onečišćujućih tvari iz voda, a najčešće se primjenjuju u obradi otpadnih voda.⁶⁰ Često se koriste i kao predtretman s ciljem prevođenja onečišćujućih tvari u komponente s kraćim životnim vijekom koji se još dodatno obrađuju određenim procesima.⁶¹

Ovi procesi obuhvaćaju lančane reakcije koji uključuju formiranje radikala te daljnje reakcije propagacije u kojima dolazi do reakcije nastalog radikala s drugom molekulom pri čemu se stvara novi radikal.⁶¹ Postoji nekoliko tipova naprednih oksidacijskih procesa, ali su većinom svi bazirani na *in situ* stvaranju hidroksilnih radikala.⁶² Hidroksilni radikali su često korišteni u ovim procesima zbog njihovih brojnih prednosti. Visoko su reaktivni, imaju kratki vijek trajanja, jaki su oksidansi, neselektivni su i jednostavni za proizvesti.⁶³ Osim hidroksilnih radikala, u AOP-ima se koriste i sulfatni radikali⁶, persulfatni radikali te mnogi drugi.⁴⁰

AOP-i se općenito dijele na fotokemijske i kemijske metode, a prema prirodi medija, u kojima se proces oksidacije odvija, na homogene i heterogene procese. Njihova podjela prikazana je u tablici 3.^{58,64} Homogeni procesi mogu uključivati energiju koja dolazi iz UV zračenja, primjene ultrazvuka i električne energije, a mogu se odvijati i bez izvora energije. S druge strane, u heterogenim procesima koriste se katalizatori za poboljšanje procesa.⁶⁰

Tablica 3. Podjela naprednih oksidacijskih procesa^{58,64}

FOTOKEMIJSKI PROCESI		KEMIJSKI PROCESI	
HOMOGENI	HETEROGENI	HOMOGENI	HETEROGENI
UV fotoliza	UV/O ₂ /TiO ₂	O ₃ /H ₂ O ₂	Elektro-Fenton reakcija
UV/O ₃		Ozonizacija u alkalnom mediju (O ₃ /OH ⁻)	
UV/H ₂ O ₂		Fenton reakcija (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	
UV/O ₃ /H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	Ultrazvuk	
UV/ultrazvuk		Ultrazvuk/H ₂ O ₂	
Foto-Fenton procesi		Superkritična vodena oksidacija (SCWO)	
UV/S ₂ O ₈ ²⁻		„wet air“ oksidacija	

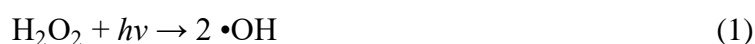
AOP-i se koriste i u analizama MP-a. Najčešće za ubrzavanje procesa razgradnje plastičnih čestica koji se inače odvijaju u okolišu. Ovim pristupom želi se ispitati stupanj starenja MP-a u cilju bolje spoznaje takvih procesa.⁴⁰ Iako je navedeni proces razgradnje plastike često neželjen i teži se njegovom sprječavanju, isti je koristan i potreban u procesima pročišćavanja voda. Teži se pronalaženju adekvatnog načina za razgradnju i uklanjanje MP-a iz voda. Osim toga, potrebna su dodatna razmatranja i razumijevanje ovih procesa kako bi se odredilo pogoduju li morfološke promjene i promjene svojstava MP-a nastale uslijed razgradnje, odnosno primjenom AOP-a, procesu biorazgradnje ili nekom drugom procesu.

U daljnjem tekstu će detaljnije biti opisan AOP koji je u ovom radu korišten u svrhu razgradnje MP-a.

2.3.1. UV-C/H₂O₂ napredni oksidacijski proces

Djelovanje UV zračenja uz prisutnost vodikovog peroksida (H₂O₂) je proces koji spada u skupinu fotokemijskih AOP-a.⁶⁵ H₂O₂ je sam po sebi jako oksidacijsko sredstvo, ali nije dovoljno učinkovit za oksidaciju složenih spojeva. U kombinaciji s UV zračenjem njegova učinkovitost se znatno povećava.

Temelji se na fotooksidaciji, procesu u kojem, pri djelovanju zračenja, nastaju reaktivni radikali koji imaju sposobnost uklanjanja onečišćujućih tvari iz voda.^{59,66-71} UV/H₂O₂ napredni oksidacijski proces uključuje stvaranje učinkovitog oksidansa fotolizom H₂O₂. Nastala specija je bolje i učinkovitije oksidacijsko sredstvo u odnosu na početnu tvar zbog pucanja veze između dva kisika u molekuli H₂O₂.^{68,72} Fotolitičkim cijepanjem veze H₂O₂ nastaju dva hidroksilna radikala (•OH) po jednom apsorbiranom fotonu. Fotoliza se odvija primjenom UV zračenja, zračenja valnih duljina manjih od 400 nm, a kada je ono manje od 280 nm tada je riječ o UV-C zračenju.^{65,66} Opisana reakcija prikazana je jednadžbom 1.⁶⁵

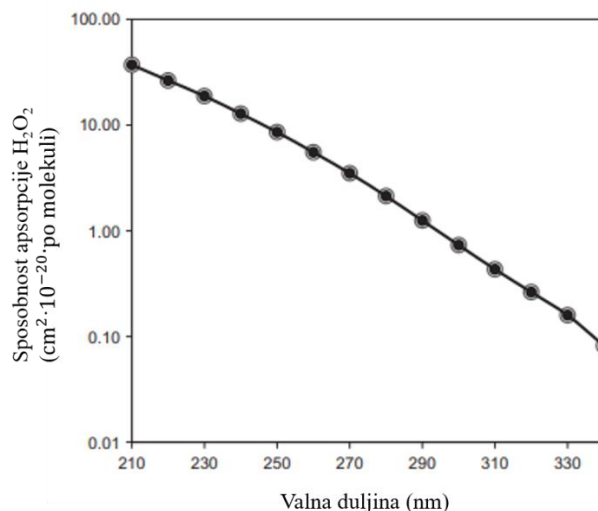


Prema tome, UV/H₂O₂ postupak provodi se u dva koraka. Prvi podrazumijeva pobuđivanje molekula organske tvari zbog apsorpcije UV zračenja, pri čemu dolazi do pucanja veza unutar iste, zbog njenog prelaska iz osnovnog u pobuđeno stanje. Zatim, organska tvar reagira s •OH koji su nastali fotolitičkim cijepanjem veza H₂O₂.^{68,69} Tijekom opisanog procesa oslobađa se velika količina energije.⁷¹ Osnovna energija fotolize H₂O₂ iznosi 0,5 mol H₂O₂/Einstein⁷¹ što znači da primjenom energije veće od navedene, za razvijanje •OH, nastaje H₂O₂ zbog rekombinacije radikala prema jednadžbi 2. Odvijanjem procesa rekombinacije smanjuje se kinetika procesa, iako je ona rasla s povećanjem koncentracije H₂O₂ do optimalnih uvjeta gdje je postigla svoj maksimum.⁷¹



Nastali •OH su visoko reaktivni i agresivni te imaju jaku neselektivnu oksidacijsku sposobnost da složene organske molekule razgrade i prevedu ih u ugljikov dioksid i vodu.⁶⁷ Mogućnost formiranja •OH radikala ovisi o sposobnosti H₂O₂ da apsorbira UV zračenje, ali i o kemijskim i fizikalnim svojstvima medija u kojem se proces odvija. Dakle, prema slici 10, što je valna duljina UV zračenja manja, to će biti veća energija koju će H₂O₂ apsorbirati. Kao posljedica povećanja intenziteta UV zračenja raste potencijal stvaranja •OH i efikasnost UV/H₂O₂ procesa i zato se najčešće koristi UV-C zračenje.⁶⁵

U primjeni UV-C/H₂O₂ postupka postoji optimalna koncentracija H₂O₂ pri kojoj je učinkovitost najveća jer se postiže maksimalna koncentracija •OH.⁶⁶ Pri 254 nm H₂O₂ ima niski molarni apsorpcijski koeficijent te opisani postupak zahtjeva relativno visoke koncentracije H₂O₂ i dugotrajno izlaganje UV zračenju.⁶⁶ Zato je potrebno pri takvim procesima odrediti optimalnu koncentraciju H₂O₂ kako bi se postigla što veća kinetika njegova uklanjanja.⁷²



Slika 10. Ovisnost apsorbirane energije H₂O₂ o valnoj duljini UV zračenja.⁶⁵

Međutim, treba uzeti u obzir da visoke koncentracije H₂O₂ dovode do neželjenog procesa stvaranja hidroperoksilnih radikala (•HO₂), što je prikazano jednadžbom 3. Pri tome se troše •OH čime se smanjuje učinkovitost samog procesa.⁵⁹



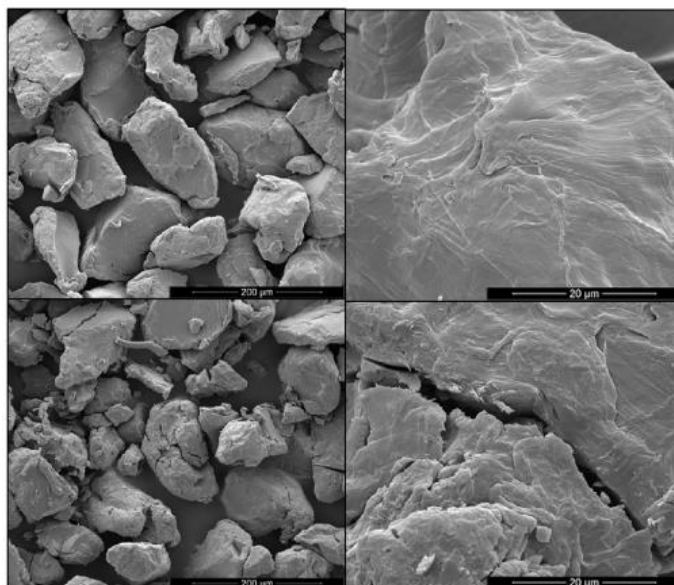
Proces se najčešće izvodi u neutralnim i kiselim uvjetima, s obzirom da se u lužnatim uvjetima odvija reakcija oslobađanja •HO₂ prema jednadžbi 4. Osim što su slabi oksidansi, imaju veći molarni apsorpcijski koeficijent te konkuriraju H₂O₂ za apsorpciju fotona UV zračenja.⁵⁹



Upotreba H₂O₂ kao oksidansa u AOP-ima ima mnogo prednosti. Ekološki je povoljan jer njegovim raspadom ne nastaju toksični nusprodukti, lako je dostupan, otapa se u vodi, te je termički stabilan i predstavlja jednostavan i jeftin izvor dobrog oksidansa, •OH.⁶⁵

2.3.1.1. Utjecaj UV-C/H₂O₂ procesa na svojstva (razgradnju) plastike

Nakon procesa razgradnje MP-a koje je izazvano djelovanjem H₂O₂ i UV zračenja na površini se javljaju pukotine koje se sa sve dužim izlaganjem štetnim utjecajima povećavaju te dolazi do prodiranja tekućine u unutrašnjost čestice MP. Na slici 11 prikazane su opisane morfološke promjene, na primjeru mikročestica PS-a.⁷³ Također, što je veća koncentracija H₂O₂, ukoliko je ona niža od optimalne koncentracije, razgradnja MP-a je veća, a samim time značajnije su kemijske, fizikalne i morfološke promjene iste.⁶⁶

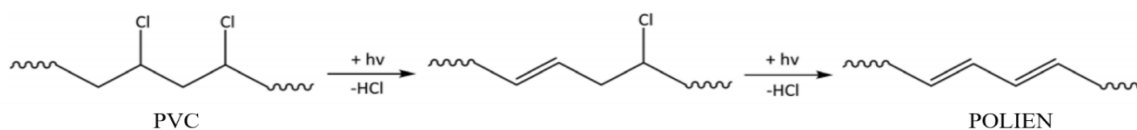


Slika 11. Gornje slike prikazuju površinu PS prije procesa razgradnje površine, a donje slike prikazuju površinu PS-a nakon izlaganja H_2O_2 (10 %) i UV zračenju (lijeve slike su uvećane 500x, a desne 5000x).⁷³

Pri opisanim uvjetima dolazi do povećanja krhkosti i fragmentacije MP-a, što za posljedicu ima povećanje sorpcijskih mjesta i sorpcijskog koeficijenta.⁷³ Međutim, u ovom slučaju to nije tako. Promatranjem svojstava PS-a nakon izlaganja H_2O_2 i UV zračenju primijećeno je da dolazi do suprotnog efekta, odnosno smanjenja koeficijenta sorpcije. Kao uzrok tomu navedena su dva procesa. Prvi se odnosi na prisutnost skupina koje sadrže kisik na površini PS-a, kojih je sve više kako napreduje proces razgradnje (karbonilne i hidroksilne skupine) koje omogućuju stvaranje vodikovih veza s molekulama vode. Osim toga, pristup sorpcijskim mjestima ja ograničen zbog funkcionalnih skupina koje se nalaze na površini MP-a i trodimenzionalnim nakupinama vode.⁷³

Pojedine vrste plastike reaguju različito na prisutnost agresivnih čimbenika koji uzrokuju njihovu razgradnju. PVC je jednostavna vrsta plastike, građena od C-C jednostrukih veza, dok PS sadrži benzenu skupinu, što utječe na mehanizme razgradnje i učinkovitost procesa razgradnje kojima će oni biti izloženi.⁴¹ Kada je PS osvjetljen UV zračenjem pobuđuje se fenilni prsten, a energija pobude se prenosi na najbližu C-H vezu. Dolazi do cijepanja vodika i nastajanja polimernog radikala. Kao posljedica cijepanja i umrežavanja polimernog lanca nastaju olefini i ketoni.⁴¹ S obzirom da prevladava cijepanje na krajevima polimernog lanca, većinski produkti koji nastaju su monomeri stirena. Ostali mogući produkti su razni oligomeri, dimeri, trimeri, benzen, etilbenzen, fenol, benzilni alkohol, benzojeva kiselina itd.⁴¹ PS se smatra najotpornijom vrstom plastike prema biorazgradnji.⁴¹

PVC je manje stabilan te je osjetljiviji na UV zračenje.³⁹ S obzirom da sadrži samo zasićene jednostruke veze njegovu fotorazgradnju je potrebno potaknuti. Izlaganjem UV zračenju prvo dolazi do deklorinacije i stvaranja konjugiranih dvostrukih veza u polimernom lancu poliena i klorovodične kiseline kao što je prikazano na slici 12. Nastale dvostruke veze su manje otporne na fotorazgradnju te se kao posljedica toga polimerni lanac fragmentira. Odvijanje deklorinacije je pojačano u aerobnim uvjetima i uz prisutnost nastale klorovodične kiseline. Osim toga, razgradnja PVC-a je ubrzana vlagom, mehaničkim stresom, prisutnim kemikalijama i povišenom temperaturom.³⁹



Slika 12. Deklorinacija PVC-a i nastajanje poliena.³⁹

PVC veže različite aditive, plastifikatore i stabilizatore na polimerni lanac. Veze koje nastaju nisu kemijske te se navedene tvari lako otpuštaju u zrak, tlo i vodu što predstavlja visoki rizik za očuvanost okoliša, ekosustava i zdravlje čovjeka. Osim toga, otpušta klor koji se može vezati s drugim tvarima u okolišu, čime nastaju toksičniji produkti.⁴¹

2.4. Metode analize mikroplastike

2.4.1. Raspodjela veličine čestica

Raspodjela veličina čestica je važan korak u analizi čestičnih uzoraka. Prilikom odabira metoda za analizu bitno je znati njihovo mjerno područje i finoću tehnike.⁷⁴ Mjera finoće je svojstvo pomoću kojeg možemo kvantitativno iskazati veličinu čestica i karakteristična je za pojedinu mjernu tehniku. Ukoliko se uzorak čestica analizira različitim metodama, mogu se dobiti rezultati koji se međusobno ne poklapaju, uzrok toj pojavi je upravo različita mjera finoće.⁷⁴ U tablici 4 se nalaze neke od metoda za određivanje raspodjele veličine čestica kao i njihovo mjerno područje te mjera finoće.

Uz mikroskopske metode određivanja veličina čestica često se koristi i metoda analiza slike. Na taj način dobivaju se informacije o česticama u dvije ili tri dimenzije. Metoda analiza slike može biti statička i dinamička.⁷⁵

Tablica 4. Metode, mjerne tehnike i mjerna područja uz oznaku finoće za određivanje raspodjele veličina čestica.⁷⁴

METODA	MJERNA TEHNIKA	MJERNO PODRUČJE (μm)	OZNAKA FINOĆE
Prosijavanje	Žičana sita Mikrosita	37,00 – 4000,00 < 40,00	Otvor očice sita
Pretraživanje slike	Optički mikroskop Elektronski mikroskop	1,00 – 500,00 0,01 – 100,00	Duljina Statistički promjer
Sedimentacijske metode	Andreasenova pipeta Sedimentacijska vaga Sedigraf Centrifuge	2,00 – 60,00 / / 0,05 – 5,00	Stokesov promjer
Pretraživanje u struji fluida	Osjetljivo električno polje (Coulter princip) Raspršenje svjetla Laserska difrakcija	1,00 – 100,00 0,30 – 10,00 0,50 – 3500,00	Volumni promjer Projicirani promjer Ekvivalentni laserski promjer

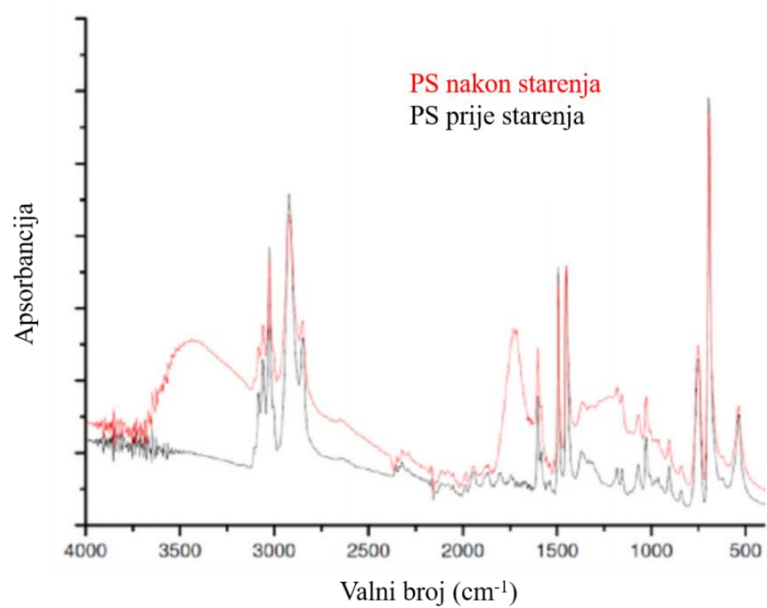
Statička metoda koristi se za analizu čestica koje miruju te su postavljene na određeni predmet (npr. predmetno stakalce). Dinamičke metode analiza koriste se prilikom analiza čestica u pokretu, najčešće u otopini. Prednost dinamičke metode je mogućnost analiziranja većeg dijela uzorka. Raspon veličina čestica za analizu ovisi o vrsti mikroskopa i o parametrima, kao što je primjerice svjetlost.⁷⁵ Za analizu slike, često korišteni program je *ImageJ*. Sustav za analizu slike, kao što je *ImageJ*, nudi mogućnost opisivanja nesferičnih čestica prema najdužem i najkraćem promjeru, aproksimacijom čestica pravokutnikom i/ili elipsom, njihovim opsegom, projiciranim područjem ili ekvivalentnim sferičnim promjerom.⁷⁶

2.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR analiza)

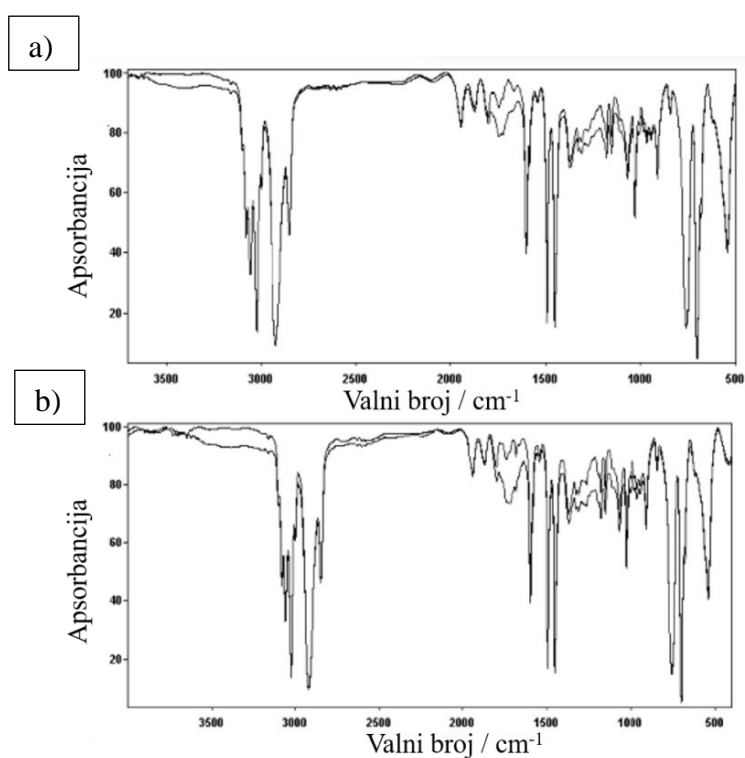
Infracrveni spektrometar temeljen na Fourierovoj transformaciji, FTIR (engl. *Fourier transform infrared spectroscopy*) je spektrometrijska metoda koja služi za kemijsku karakterizaciju čestica te je jedna od često upotrebljivanih tehnika u analizi MP-a. Pomoću navedene metode dobivaju se karakteristični spektri za pojedinu vrstu kemijskih veza u molekuli, tj. karakteristični pikovi za pojedinu funkcionalnu skupinu.⁷⁷

Za dobivanje spektra koristi se interferometar. Interferometar se sastoji od izvora infracrvenog svjetla koje prolazi od izvora do razdjelnika. Razdjelnik je najčešće napravljen od poliranog KBr-a i namješten pod kutom od 45° . Dio snopa infracrvenog svjetla prolazi kroz razdjelnik, a dio se reflektira pod kutom od 90° .⁷⁸ Oba snopa svjetlosti dolaze na zrcalo, reflektirani dio na nepomično, a propušteni dio zračenja na zrcalo koje se okreće stalnom brzinom. Snopovi se potom vraćaju sa zrcala, spajaju u razdjelniku te interferirajući tvore interferogram koji prolazi kroz uzorak i dolazi na detektor. Fourierova transformacija je računalni algoritam koji prevodi vremensku domenu, u kojoj je interferogram, u frekvencijsku domenu. Dobiveni spektar zapravo prikazuje jakost apsorpcije kao funkciju frekvencije, odnosno valnog broja.⁷⁸ Ovom metodom lako se mogu identificirati polimerne vrste koje sadrže ugljik te razlikovati od drugih organskih ili anorganskih čestica. Spektri molekula plastike najčešće se snimaju u karakterističnom području $500 - 4500 \text{ cm}^{-1}$.⁴² Uspoređujući dobivene spektre sa spektrima iz baze podataka poznatih materijala, moguće je identificirati vrstu plastike.⁸⁰ FTIR se dijeli na nekoliko tipova, a to su mikro-FTIR (μ -FTIR) i FPA-FTIR (engl. *Focal plane array*-FTIR) te nekoliko načina rada, to su transmisijski, refleksijski i ATR-FTIR (engl. *Attenuated total reflectance*-FTIR).

Svi navedeni tipovi i načini se koriste u analizi MP-a.^{77,80} Mikro-FTIR obično se koristi za analizu čestica mikro veličine. Od navedenih načina rada, najbolji se pokazao ATR-FTIR koji ne zahtijeva pripremu uzorka, a u usporedbi s ostalim načinima FTIR-a koji daju nestabilne spektre razgrađene MP-a, njime se mogu snimiti stabilni spektri.⁸⁰ FTIR analiza se upotrebljava i za utvrđivanje učinaka okolišnih i drugih procesa razgradnje MP-a odnosno, za ispitivanje posljedica djelovanja takvih procesa na MP-a. Na FTIR spektrima MP-a, koja je podvrgnuta nekom načinu razgradnje, najčešće se vide promjene u intenzitetu pojedinih apsorpcijskih vrpca, isto tako i pomak k višim ili nižim valnim brojevima, a osim toga je moguć i nestanak pojedinih pikova u usporedbi s početnim uzorkom određene vrste MP-a.⁸¹ Pojava većeg broja karbonilnih skupina u spektrima MP-a u skladu je s razgradnjom MP-a, odnosno što je veći stupanj razgradnje MP-a, doći će do pojave više karbonilnih skupina. Tijekom razgradnje površine MP-a pucaju C-H veze pri čemu se formiraju radikali, koji u reakciji s kisikom, rezultiraju stvaranjem karbonilne grupe.⁸³ U FTIR spektrima MP-a nakon razgradnje, kao što je opisano, mogu se vidjeti karakteristični pikovi karbonilnih, hidroksilnih i nekih drugih skupina, što se može uočiti na spektru PS-a⁸² (Slika 13) i PVC-a (Slika 14)⁴² prije i nakon razgradnje. U tablici 5 prikazani su literaturni podaci o rasponima frekvencija očekivanih skupina u FTIR spektrima, s obzirom na strukturu pojedinih vrsta plastike.



Slika 13. FTIR-ATR spektar za PS s karakterističnim pikovima prije i nakon razgradnje.⁸²



Slika 14. FTIR-ATR spektar za PVC s karakterističnim pikovima: a) prije, b) nakon razgradnje.⁴²

Tablica 5. Prikaz raspona frekvencija za pojedine skupine.⁸⁴

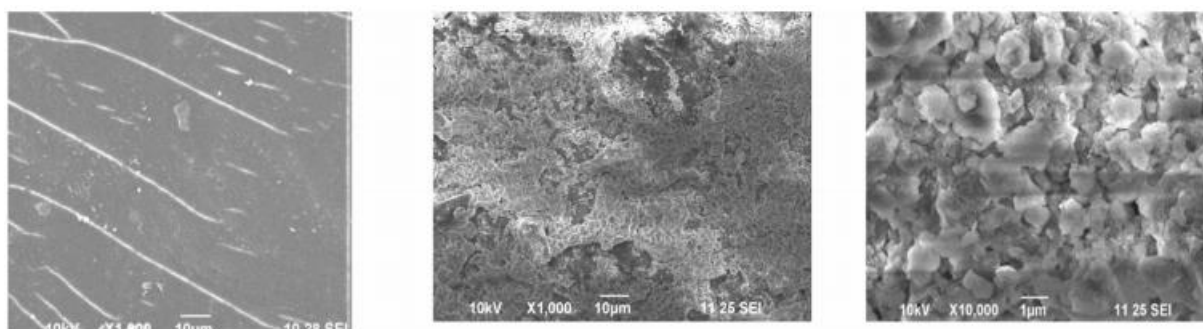
SKUPINA	RASPON FREKVENCije (cm ⁻¹)
C-C (aromat) (C=C)	1450 – 1600
C-H (aromat)	3030
C-H (alkil)	2859 – 2962
CH₂	1465
C=O	1630 – 1780
C=O (aldehid)	1690 – 1740
C=O (keton)	1680 – 1750
C=O (ester)	1735 – 1750
C=O (karboksilna kiselina)	1710 – 1780
CH – Cl	1274
OH	2500 – 3650
OH (alkohol)	3200 – 3550
OH (karboksilna kiselina)	2500 – 3000
C-Cl	540 – 785

2.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM analiza)

Pretražni elektronski mikroskop, SEM (engl. *Scanning electron microscopy*) je moćna tehnika koja se koristi za analizu, odnosno za dobivanje informacija o strukturi i morfologiji površine plastike.⁸⁵ Slika, odnosno mikrograf uzorka, se stvara detektiranjem niskoenergetskih sekundarnih elektrona koji se emitiraju s površine uzorka zbog ekscitacije primarnom elektronskom zrakom.⁷⁷ SEM se sastoji od komore elektronskog topa gdje se odvija stvaranje elektrona i njihovo ubrzavanje elektrostatskim poljem. Tako nastala primarna zraka elektrona fokusira se elektromagnetskim lećama, a potom se zakreće pomoću deflektorske ploče, vodoravno i okomito, na taj način tvoreći raster. Primarna zraka ekscitira elektrone u uzorku i time dolazi do emisije sekundarnih elektrona. Sekundarni elektroni privučeni su mrežicom iza koje se nalazi disk sa scintilacijskim materijalom koji služi kao detektor. Prilikom udaranja sekundarnih elektrona o disk dolazi do emisije svjetla koju bilježi fotomultiplikatorska cijev te ih pretvara u struju. Napon te struje ovisi o broju detektiranih sekundarnih elektrona, a pojačava se i registrira u ovisnosti o koordinatama elektrona.⁸⁶

SEM opremljen s analizatorom rendgenskog zračenja (SEM-EDS, engl. *SEM- energy-dispersive X-ray spectroscopy*) u mogućnosti je dati detaljnije informacije o samoj kompoziciji MP-a, kao i o aditivima koji mogu biti adsorbirani na MP-e. Nedostatak metode je dugotrajna priprema uzorka koja nije pogodna za veliku količinu uzoraka.⁷⁷

SEM se, kada je riječ o plastici, često koristi u svrhu identifikacije MP-a na temelju njihove morfologije.⁸⁷ Osim identifikacije, koristi se i za praćenje promjena površine MP-a koje se odvijaju tijekom oksidacijskih i mehaničkih procesa, odnosno razgradnje. Moguće je pratiti broj pukotina na površini te stupanj oštećenja.⁸⁸ Tekstura MP-a čestica nakon razgradnje u okolišu prikazana je na SEM mikrografima na slici 15.



Slika 15. SEM mikrografi MP-a iz okoliša.⁸⁸

2.4.4. Analiza ukupnog organskog ugljika (TOC analiza)

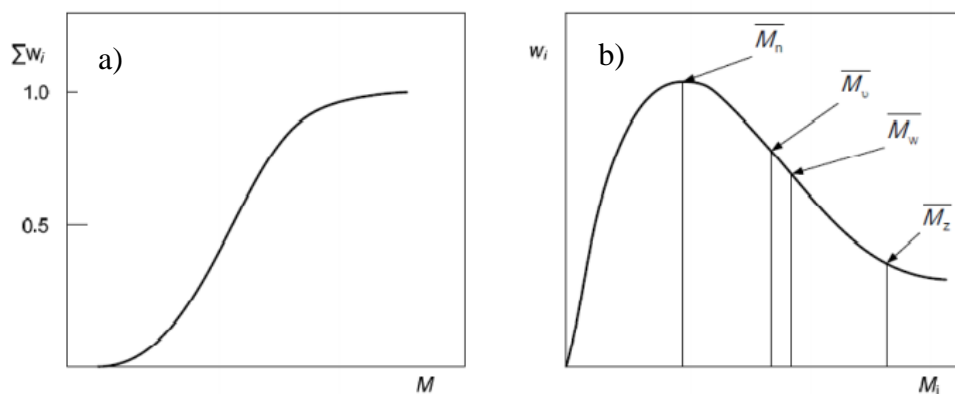
Ukupni organski ugljik, TOC (engl. *Total organic carbon*) mjera je otopljene i neotopljene organske tvari koja se nalazi u vodi, dakle to je neizravna mjera prisutnosti organskog ugljika u vodenom mediju.⁸⁹ Prije određivanja ukupnog organskog ugljika, bitno je ukloniti sav prisutan anorganski ugljik u određivanom vodenom uzorku. Pročišćavanje se najčešće izvodi u zakiseljenom uzorku pomoću plina koji ne sadrži ugljikov dioksid, CO₂.⁹⁰ Analizatori kojima se određuje TOC, imaju mogućnost određivanja ukupnog ugljika, TC (engl. *Total carbon*) i ukupnog anorganskog ugljika, TIC (engl. *Total inorganic carbon*). Na temelju ovih spoznaja, moguće je odrediti vrijednost TOC-a, oduzimajući ukupni anorganski ugljik od ukupnog ugljika prisutnog u uzorku. Navedena metoda često se koristi kada je vrijednost anorganskog ugljika znatno manja od vrijednosti organskog ugljika.⁹⁰

Otopljeni organski ugljik, DOC (engl. *Dissolved organic carbon*) još je jedna mjera otopljenog ugljika koja se koristi prilikom analize razgradnje plastike. Dokazano je da DOC u prirodi predstavlja jedan od nusprodukata fotorazgradnje plastičnih materijala.⁹¹

Prema *Zhu i suradnicima*⁹¹, dokazano je da u kontrolnim uzorcima bez plastike i bez utjecaja bilo kakve vrste svjetlosti, vrijednost DOC-a ostaje konstantna, no simulirajući uvjete koji uzrokuju fotorazgradnju, zabilježena je veća količina DOC-a. Uspoređujući mase čestica plastike prije i nakon izlaganja svjetlosti, zaključeno je da dio ugljika iz plastike završi upravo u otopini kao otopljeni organski ugljik.⁹¹ Količina otopljenog organskog ugljika uvelike ovisi i o vrsti plastike.⁹² Za određivanje DOC-a, kao i za određivanje TOC-a prilikom analize plastičnih čestica, važno je filtrirati uzorak prije analize te odrediti veličinu pora filtra. Ukoliko uzorak nije filtriran, u otopinu mogu dospjeti nanočestice plastike koje mogu biti uključene u dobivenu vrijednost DOC-a.^{91,92}

2.4.5. Kromatografija isključenjem (GPC analiza)

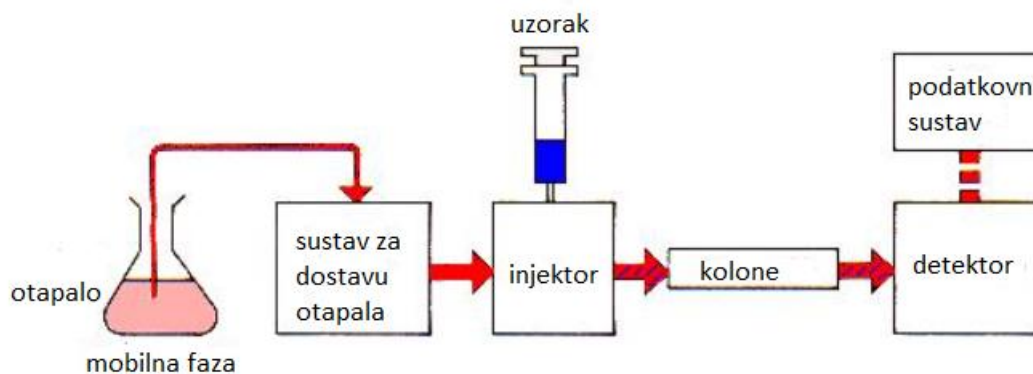
Kromatografija isključenjem (engl. *Size exclusion chromatography*, SEC), još poznata i pod nazivima gel-filtracijska ili gel-permeacijska kromatografija (engl. *Gel permeation chromatography*, GPC), je analitička kromatografska metoda koja se temelji na razdvajanju komponenti, odnosno molekula na temelju njihove veličine i/ili hidrodinamičkog volumena.⁹³ Raspodjela molekulskih masa najčešće se prikazuje grafički, u integralnom ili diferencijalnom obliku (Slika 16).⁹⁴



Slika 16. Krivulje raspodjele molekulskih masa polimera: a) integralna krivulja, b) diferencijalna krivulja.⁹⁴

Ovom tehnikom određuju se parametri koji služe za karakterizaciju fizikalnih svojstava plastike. Parametri koji se mogu odrediti uključuju brojčani prosjek molekulskih masa, maseni prosjek molekulskih masa i raspodjelu molekulskih masa.⁹⁵ Za provođenje ove analize, uzorak je potrebno prethodno pripremiti. Uzorak se priprema njegovim otapanjem u za to pogodnom otapalu.

Otopljeni uzorak se potom ubrizgava u pokretnu fazu. Nepokretnu fazu ovog sustava čini veliki broj krutih, poroznih čvrsto zbijenih čestica u koloni preko kojih struji pokretna faza. Pore nepokretne faze mogu biti različitih raspona veličina.⁹⁵ Ovisno o tome kakve su prirode pokretna i nepokretna faza sustava razlikujemo gel filtracijsku kromatografiju, gdje je pokretna faza vodena, a nepokretna faza hidrofilna te gel permeacijsku kromatografiju, gdje je pokretna faza nevodeno otapalo, a nepokretna faza hidrofobna.⁹⁶ Postupak se temelji na prodiranju molekula različitih veličina (različitih molekulskih masa) iz otopine u pore punila smještenih u koloni. Ovisno o veličini, molekule se vremenski različito zadržavaju u porama. Prema vremenu zadržavanja može se odrediti raspodjela molekulskih masa i ostali, već spomenuti, parametri. Manje molekule zbog kraćeg vremena zadržavanja prije izlaze iz kolone, dok se one veće duže zadržavaju unutar kolone.⁹³ Metoda se provodi pomoću za to predviđenog kromatografskog uređaja čiji se osnovni prikaz nalazi na slici 17.



Slika 17. Shematski prikaz uređaja za gel permeacijsku kromatografiju.⁹⁵

GPC metoda je, zajedno s metodom kao što je mjerenje refraktivnog indeksa ili detektorima kao spektrofluorometrijski detektor, korištena u svrhu kvalitativne i kvantitativne analize polimera, točnije MP-a poliolefina i PS-a u otapalu, gdje je uzorak ekstrahiran iz morskog sedimenta.⁹⁷

2.5. Dizajn eksperimenta (DOE)

Dizajn eksperimenta je statistički kemometrijski alat za optimizaciju eksperimentalnih procesa s poznatim ulaznim varijablama. Na temelju promjene nezavisne varijabli procjenjuje se utjecaj iste na zavisne varijable.⁹⁸ Zavisna varijabla (ili više njih) je ona koja najbolje opisuje djelovanje sustava kao cjeline, a nezavisna varijabla (faktor, k) ona čija promjena utječe na zavisnu varijablu.

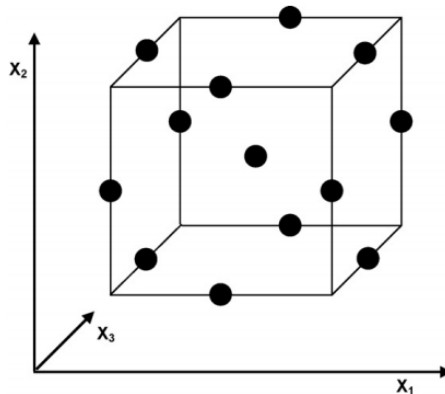
Vrijednosti koje faktori mogu poprimiti je ograničen, a takve vrijednosti nazivaju se razine, L .⁹⁹ DOE olakšava definiranje problema, izradu plana eksperimenta s minimalnim brojem eksperimentalnih podataka te statističku obradu podataka. Također, daje uvid u interakcije između varijabli i pronalazi optimalne uvjete za provođenje eksperimenta. Cilj je odrediti koje varijable imaju značajan učinak na odziv mjerenja koji se mjeri te varijable koje nemaju značajan doprinos. Generiranje, sažimanje i procjenjivanje podataka pomažu pri procjeni valjanosti i smislenosti eksperimenta te na taj način doprinose unaprjeđenju različitih procesa. Poboljšava preciznost, osjetljivosti, točnost i samim time učinkovitosti tih procesa. Za dizajniranje eksperimenta mogu se primjenjivati različiti dizajni poput Box–Behnken dizajna ili potpunog faktorskog plana.^{98,99}

2.6. Box–Behnken dizajn

Razni kemometrijski alati i statističke metode posljednjih godina sve se više koriste u svrhu smanjenja potrebnog broja provedenih eksperimenata, a samim time i smanjenja upotrijebljenih reagensa i resursa te smanjenja opsega laboratorijskog rada. Omogućuju razvoj modela koji procjenjuju relevantnost i značajnost faktora koji se promatraju, uključujući interakcije između njih. Cilj je odrediti utjecaj različitih varijabli na ishod eksperimenta koji će se provoditi i utvrditi optimalne uvjete za provođenje eksperimenta. Takav način uključuje multivarijantne sheme optimizacije, a prvi korak je odabir značajnih čimbenika, tj. neovisnih varijabli koji utječu na proces. Zatim slijedi proučavanje njihovih učinaka na odgovor sustava. Optimalni uvjeti rada određuju se korištenjem raznih eksperimentalnih dizajna, a jedan od takvih je Box–Behnken dizajn.¹⁰⁰⁻¹⁰²

Box–Behnken dizajn je neovisni kvadratni dizajn drugog reda koji zahtjeva tri razine za provođenje eksperimenta. Slika 18 prikazuje geometrijski prikaz takvog modela. Točke eksperimentalnog dizajna su vrhovi hiperkocke u n -dimenzijskom prostoru koje definiraju minimalne i maksimalne vrijednosti svakog faktora, a takvi nivoi nazivaju se gornji i donji te poprimaju vrijednosti 1 i -1.¹⁰⁰ Vrijednost 0 pripada točki u kojoj svi faktori imaju središnju vrijednost između njihovog gornjeg i donjeg nivoa. Razine su različite vrijednosti faktora na kojima se izvode eksperimenti, a svaka izvedba eksperimenta uključuje kombinaciju raznih čimbenika koji se ispituju. U ovom dizajnu, kombinacije uvjeta nalaze se na srednjim rubovima procesnog prostora i u njegovom središtu, što je korisno kada točke na uglovima kocke predstavljaju kombinacije vrijednosti faktora koje su neprikladne za izvođenje eksperimenta.

Također, ne sadrže kombinacije pri kojima će svi faktori istodobno biti na najvišoj ili najnižoj razini, a time je izbjegnuto provođenje pokusa u rubnim, ekstremnim uvjetima.^{100,101}



Slika 18. Geometrijski prikaz Box–Benhkenov modela za tri faktora.¹⁰⁰

Navedeni model koristi se onda kada postoji veći broj faktora koji se žele promatrati, no uz što manji broj provedenih eksperimenata. Takav način, uz dobivanje relativno pouzdanih podataka analize, uvelike smanjuje vrijeme potrebno za provedbu eksperimenata te je ujedno i ekonomski isplativiji.

2.7. ANOVA (Metoda analize varijance)

Metoda analize varijance ili skraćeno ANOVA, statistička je analiza kojom se uspoređuju aritmetičke sredine više uzoraka. Pomoću provedenog F -testa donosi se zaključak postoje li značajne razlike između aritmetičkih sredina više testiranih populacija, odnosno određuje se značajnost eksperimentalnih rezultata.¹⁰³ Kako bi se navedeno ispitalo, potrebno je postaviti dvije hipoteze, nultu i alternativnu hipotezu. Nultom hipotezom se tvrdi da su dvije aritmetičke sredine jednake, a alternativnom da se razlikuju. Ovim testom analizira se utjecaj jedne ili više nezavisnih varijabli na zavisnu. Budući da se nezavisne varijable još mogu nazivati i faktorima, razlikujemo jednofaktorsku, dvofaktorsku i višefaktorsku analizu varijance.¹⁰³

Kod jednofaktorske analize varijance ispituje se odnos varijabilnosti podataka između grupa s varijabilnosti podataka unutar grupa te se takav omjer naziva F -omjerom. U tom slučaju postoji samo jedna nezavisna varijabla.¹⁰⁴ Ukoliko je navedeni omjer statistički značajan, odbacuje se nulta hipoteza. Korištenjem analize varijance moguće je procijeniti varijabilnosti uvjetovane različitim faktorima.¹⁰³ Nedostatak ovakve analize je da ćemo dobiti saznanje ukoliko dvije grupe podataka nisu jednake, ali ne i saznanje koje od njih nisu jednake.¹⁰⁵

Dvofaktorska analiza varijance obuhvaća proširenje jednofaktorske analize.¹⁰⁵ Kod dvofaktorske analize varijance ispituje se djelovanje promjenjivih faktora na numeričku vrijednost slučajne varijable pri čemu uzorci moraju biti iz normalno distribuiranih populacija s jednakim varijancama. Analiza varijance s dva promjenjiva faktora se svodi na testiranje skupa nultih hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina više osnovnih skupova, ali sada po dva različita faktora koji djeluju na istu numeričku varijablu. U ovakav model ANOVA-e može se uključiti i efekt interakcije koji se predočuje umnoškom dva faktora.¹⁰⁵

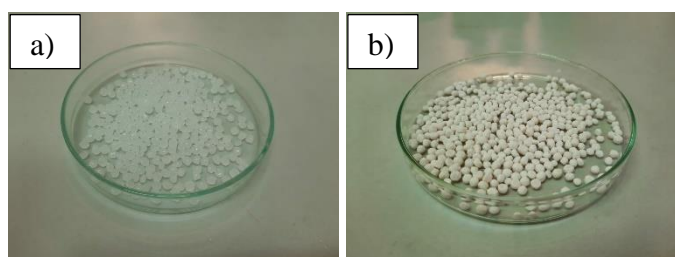
Višefaktorska ANOVA koristi se u slučaju postojanja više nezavisnih varijabli u sustavu.¹⁰⁴

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Mikroplastika

Za određivanje optimalnih uvjeta razgradnje PS-a i PVC-a UV-C/H₂O₂ procesom korišteni su praškasti uzorci MP-a dobiveni usitnjavanjem granula navedenih vrsta plastike, bez dodanih aditiva. Upotrijebljene granule prikazane su na slici 19.



Slika 19. Granulirana plastika bez aditiva korištena za dobivanje MP-a: a) PS, b) PVC.

3.1.2. Kemikalije

- 30 %-tna otopina H₂O₂ korištena je kao oksidacijsko sredstvo tijekom provođenja UV-C/H₂O₂ procesa.
- Otopine NaOH 0,02 M i HCl 0,04 M korištene su za namještanje pH – vrijednosti.

3.2. Mjerni instrumenti i oprema

- Za dobivanje praškastog uzorka MP-a iz granula PS-a i PVC-a upotrijebljen je kriomlin Retsch GmbH, CryoMill, Njemačka.
- Vaganje je provedeno pomoću analitičke vage Sartorius AG, Njemačka.
- Za prosijavanje MP-a korišten je uređaj za trešenje sita W. S. Tyler RX-86-1 Sieve shaker, USA, i sita istog proizvođača, veličine pora 90 μm.
- Kako bi se homogenizirala suspenzija MP-a korištena je Biosan magnetska mješalica, MS-3000.
- pH – vrijednost praćena je pH elektrodom Jenway, a kao pH metar primijenjen je pH 50 + DHS® XS uređaj, Italija. Instrument je prije svake upotrebe kalibriran.

- Kao izvor UV-C zračenja koje je potrebno za provođenje AOP-a, upotrijebljena je UV lampa, Pen-Ray® 11SC-2.12, USA.
- Za filtraciju suspenzije MP-a nakon provedenog AOP-a, korišten je Sartorius ljevak, Njemačka. Uz to je korištena vakumska KNF pumpa, N86KN.18, Francuska.
- Za raspodjelu veličine čestica korišten je svjetlosni mikroskop Olympus SC 50, Tokyo, Japan.
- Analiza površine čestica provedena je na pretražnom elektronskom mikroskopu visoke rezolucije (SEM), Tescan Vega serija 3, Bruker, Češka.
- Provođenje FTIR analize i određivanje promjene intenziteta karakterističnih pikova za pojedine vrste mikroplastike provedeno je na FTIR-8400S uređaju, Shimadzu.
- Otopljeni organski ugljik mjerjen je na TOC-VCSH uređaju, Shimadzu.
- Za provedbu dizajna eksperimenta u pokusu određivanja optimalnih uvjeta za razgradnju MP-a primjenom AOP-a, koristio se programski paket *Design Expert 7.1.5*, StatEase, SAD.
- GPC analiza provedena je na PL-GPC 20 Polymer Laboratories uređaju, kako bi se odredila promjena molekulske mase PVC-a i PS-a nakon provođenja UV-C/H₂O₂ procesa.

3.3. Metode rada

3.2.1. Priprema mikroplastike

U svrhu određivanja optimalnih uvjeta za razgradnju primjenom UV-C/H₂O₂ procesa korištene su dvije vrste plastike, PS i PVC. Kako bi se dobile čestice MP-a manje od 90 μm, navedene vrste plastike su usitnjavanje u kriomlinu (Slika 20) pomoću tekućeg dušika na radnoj temperaturi od -196 °C. Na svaki uzorak plastike primijenjeno je 6 ciklusa usitnjavanja pri frekvenciji od 25 Hz. Dobiveni su bijeli praškasti uzorci (Slika 21), koji su zatim mehanički prosijavani primjenom sita veličine pora 90 μm kako bi se dobila MP-a veličine čestica < 90 μm koje su korištene u pokusima.



Slika 20. Kriomlin s tekućim dušikom kao radnim plinom korišten za usitnjavanje MP-a.



Slika 21. Uzorci MP-a PS-a (lijevo) i PVC-a (desno) < 90 μm.

3.2.2. Dizajn eksperimenta

Primjenom Box–Behnken dizajna za razvoj eksperimentalnog plana, određeni su uvjeti za provođenje procesa razgradnje PS-a i PVC-a, korištenjem programskog alata *Desing Expert* 7.1.5. Za razvoj eksperimentalnog plana primijenjene su četiri razine testnih procesnih parametara na tri razine (-1, 0 i 1), kao što je prikazano u tablici 6. Promatrana su 4 numerička faktora: vrijeme izlaganja, koncentracija oksidansa, masa MP-a i pH – vrijednost. Opisanim modelom, dobiveni su uvjeti za provođenje 29 pokusa koji su prikazani u tablici 7. Kombinacijom empirijskog i statističkog pristupa, praćen je utjecaj navedenih procesnih parametara na razgradnju MP-a, s ciljem određivanja optimalnih uvjeta za razgradnju. Kao odziv modela uzete su relativne vrijednosti intenziteta pikova, dobivene nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa, pripadajućih FTIR spektara obje vrste plastike.

Tablica 6. Razine testiranih procesnih parametara.

PROCESNI PARAMETAR	RAZINA		
Numerički	-1	0	1
<i>m</i> (MP) / mg	10	55	100
pH – vrijednost / -	6	7	8
<i>t</i> / min	30	60	90
<i>c</i> (H ₂ O ₂) / mM	1	10,5	20

Tablica 7. Box–Behken dizajn eksperimenta za određivanje optimalnih uvjeta razgradnje MP-a primjenom UV-C/H₂O₂ procesa.

POKUS	<i>t</i> / min	<i>m</i> (MP) / mg	<i>c</i> (H ₂ O ₂) / mM	pH – vrijednost / -
1	30	55	1	7
2	30	55	20	7
3	30	100	10,5	7
4	30	55	10,5	8
5	30	10	10,5	7
6	30	55	10,5	6
7	60	55	10,5	7
8	60	10	1	7
9	60	55	1	8
10	60	100	20	7
11	60	55	20	8
12	60	100	10,5	8
13	60	55	10,5	7
14	60	55	10,5	7
15	60	55	1	6
16	60	100	1	7
17	60	10	10,5	6
18	60	55	20	6
19	60	100	10,5	6
20	60	10	10,5	8
21	60	10	20	7
22	90	55	1	7
23	90	100	10,5	7
24	90	10	10,5	7
25	90	55	20	7
26	90	55	10,5	6
27	90	55	10,5	8
28	30	55	1	7
29	30	55	20	7

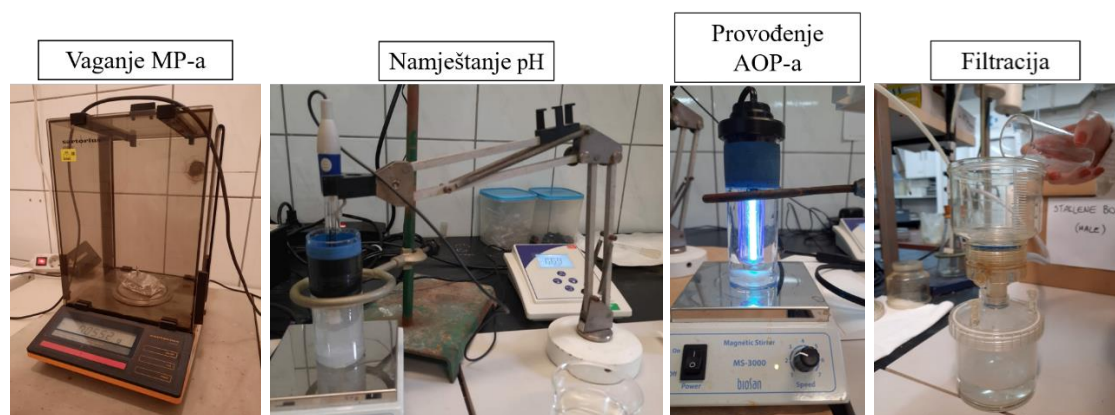
*V_R = 80 mL

3.2.3. Provođenje UV-C/H₂O₂ procesa

Prema Box–Benhken dizajnu eksperimenta (Tablica 7) proveli su se pokusi za obje vrste MP-a (PS i PVC) primjenom UV-C/H₂O₂ procesa u svrhu određivanja optimalnih uvjeta za njihovu razgradnju. Zadane mase MP-a izvagane su na analitičkoj vagi, a zatim su suspendirane u 80 mL destilirane vode te je suspenzija stavljena na magnetsku miješalicu. Pipetiranjem poluautomatskim pipetama uzeti su volumeni 30 %-tnog H₂O₂ od 8; 85; 162 μL kako bi se dobile suspenzije koncentracija 1; 10,5; 20 mM u 80 mL destilirane vode.

Tako priređenim suspenzijama MP-a namještene su zadane pH – vrijednosti koristeći 0,04 M sumpornu kiselinu (H₂SO₄) i 0,02 M natrijev hidroksid (NaOH). UV-C/H₂O₂ procesi provedeni su izlaganjem suspenzije MP-a UV-C lampi pri valnoj duljini od 254 nm¹⁰⁶ i određenoj koncentraciji oksidacijskog sredstva u trajanju od 30, 60 ili 90 min, uz neprestano miješanje na magnetskoj miješalici. Po završetku UV-C/H₂O₂ procesa, suspenzije MP-a su filtrirane primjenom vakuum filtracije. Filtrat je sakupljen u staklene bočice za TOC analizu, a MP-a zaostala na filtarskom papiru analizirana je FTIR, SEM i GPC analizom. Opisani postupak prikazan je na slici 22. Na isti način postupak je ponovljen i za optimalne uvjete razgradnje, nakon što su oni određeni pomoću *Desing Expert 7.1.5* programskog alata.

Uz svaki set pokusa postavljala se i slijepa proba (SP), posebno za PS i PVC. SP su se provodile miješanjem 55 mg MP-a, suspendiranih u 80 mL destilirane vode, na magnetnoj miješalici 90 minuta pri pH – vrijednosti 7.



Slika 22. Postupak provođenja UV-C/H₂O₂ procesa.

3.2.4. FTIR-ATR analiza

MP-a dobivena filtracijom nakon provedene SP i UV-C/H₂O₂ procesa kao i početna usitnjena MP-a analizirani su FTIR-ATR spektroskopijom. Uređaj je prikazan na slici 23. Analiza je provedena u svrhu dobivanja spektara te praćenja promjena intenziteta kao i nastanka, nestanka ili pomaka karakterističnih pikova. Spektri su snimani u području 500 – 4500 cm⁻¹.⁴² Prije početka analize provedena je inicijalizacija uređaja. Nakon inicijalizacije, kao i prije svakog mjerenja uzorka, snimljena je pozadina (*Background*) kako bi se uklonili pozadinski šumovi. Nakon snimanja spektara, njihovo očitavanje i daljnja obrada provedena je u programu *IR Solution*.

Za provođenje validacije metode, uzastopno je snimljeno pet spektara za SP i pet spektara za tri odabrana uzorka nakon razgradnje za svaku vrstu MP-a. Određivana je standardna devijacija (SD) za četiri karakteristična pika svake vrste MP-a. Srednja vrijednost dobivenih standardnih devijacija ukazuje na ponovljivost metode za pojedinu vrstu MP-a. Isti postupak je ponovljen za određivanje relativne standardne devijacije (RSD), odnosno preciznosti FTIR spektroskopije.



Slika 23. FTIR-ATR uređaj korišten za snimanje spektara PS-a i PVC-a.

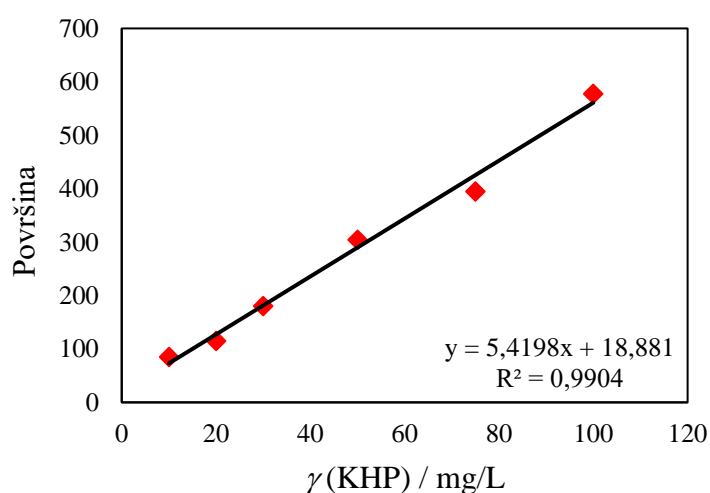
3.2.5. TOC analiza

Koncentracije ukupnog organskog ugljika (TOC) su određivane za profiltrirane vodene faze dobivene nakon provedenog UV-C/H₂O₂ procesa na TOC-V_{CSH} uređaju (Slika 24). Kalibracija je provedena kalijevim hidrogen ftalatom (KHP). Provedena je direktna metoda mjerenja, kojom dobivene NPOC vrijednosti (vrijednosti nehlapivog organskog ugljika) odgovaraju TOC vrijednostima, s obzirom da u uzorcima nisu prisutni hlapivi organski spojevi.

Na 680 °C, uz prisutnost platine kao katalizatora, spaljuje se ugljik prisutan u vodenim fazama te se njegovim izgaranjem oslobađa CO₂. Sintetski zrak (mješavina kisika i dušika) koji se uvodi u sustav, djeluje kao plin nosioc te prenosi nastali CO₂ do NDIR detektora. Prema količini apsorbiranog infracrvenog zračenja u plinskom analizatoru (NDIR), u skladu s Lambert-Beerovim zakonom, određuje se koncentracija CO₂. Kao rezultat analize dobivene su odgovarajuće površine pikova. Dobivene koncentracije CO₂ su pomoću baždarnog pravca, preračunate u stvarne vrijednosti koncentracija CO₂. Baždarni pravac prikaz je na slici 25. Rezultat se iskazuje u mg/L C.



Slika 24. Uređaj kojim je provedena TOC analiza.



Slika 25. Baždarni pravac dobiven kalibracijom TOC uređaja s kalijevim hidrogen ftalatom.

3.2.6. Raspodjela veličine čestica

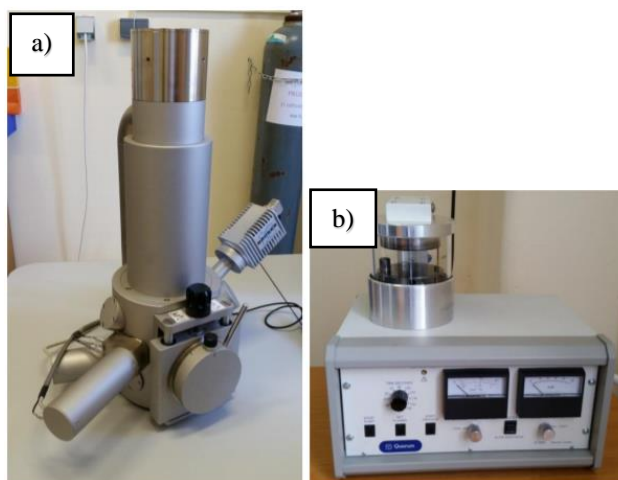
Raspodjela veličina čestica MP-a provedena je pomoću svjetlosnog mikroskopa prikazanog na slici 26. Prilikom mikroskopiranja, dobivena slika se snima. Na snimljenom mikrografu, određuje se veličina čestica MP-a, mjerenjem duljine i širine pojedine čestice, korištenjem programa OLYMPUS Stream Essentials. Mikrografi su snimljeni na ukupnom povećanju od 200x.



Slika 26. Mikroskop korišten za određivanje raspodjele veličine čestica.

3.2.7. SEM analiza

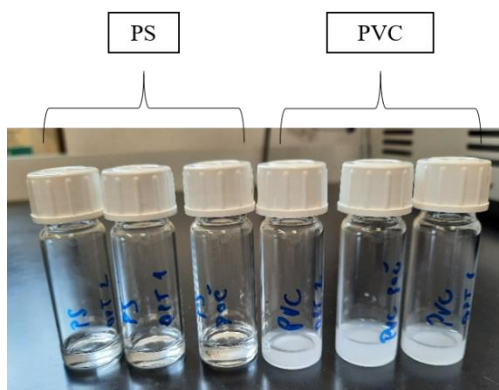
Praškasti uzorci početne MP-a i one dobivene provedbom UV-C/H₂O₂ procesa analizirane su pretražnim elektronskim mikroskopom visoke rezolucije (Slika 27a). Uzorci su snimljeni u visokom vakuumu. Za navedenu analizu potrebna je priprema uzorka koja se provodi prije snimanja gdje su uzorci neparavani zlatom, pomoću uređaja prikazanog na slici 27b, kako bi se osigurala vodljivost. U komori za uzorke tlak je bio 10⁻⁵ Pa, a uzorci su snimljeni pri naponu od 10 kV. Mikrografi su snimljeni na ukupnom povećanju mikroskopa od 200x.



Slika 27. a) Pretražni elektronski mikroskop, b) uređaj za neparivanje vodljivog sloja zlata.

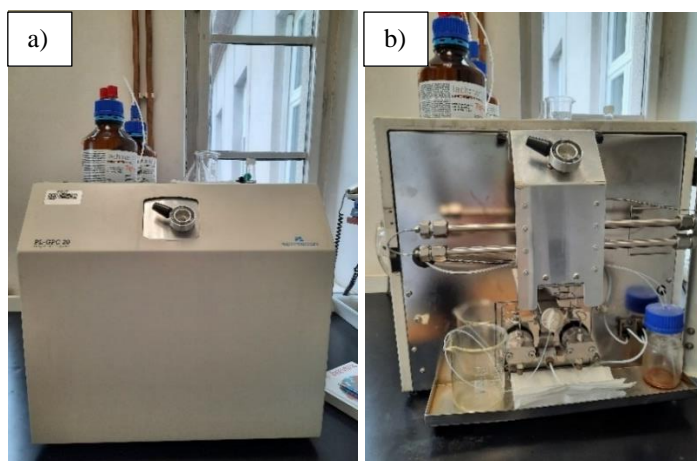
3.2.8. GPC analiza

Određivanje molekulske mase MP-a prije i nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa provedeno je GPC analizom. Prije analize, 10 mg MP-a otopljeno je u tetrahidrofuranu (THF). Na 1 mg uzorka dodano je 75 mg THF-a. Topljivost PS-a je bolja u odnosu na topljivost PVC-a što je vidljivo na slici 28. Zbog slabe topivosti PVC-a u THF-u, nije bilo moguće provesti GPC analizu.



Slika 28. Uzorci početnih MP-a i MP-a nakon provođenja UV-C/H₂O₂ procesa pri optimalni uvjetima, otopljeni u THF-u.

Mjerenja su provedena na kromatografskom uređaju PL-GPC 20 Polymer Laboratories, čiju razdjelnu jedinicu čine dvije serijski povezane PLgelMixed-B kolone ispunjene poli(stiren/divinilbenzen) terpolimernim gelom veličine čestica 3-100 μm i THF-om kao pokretnom fazom (Slika 29).



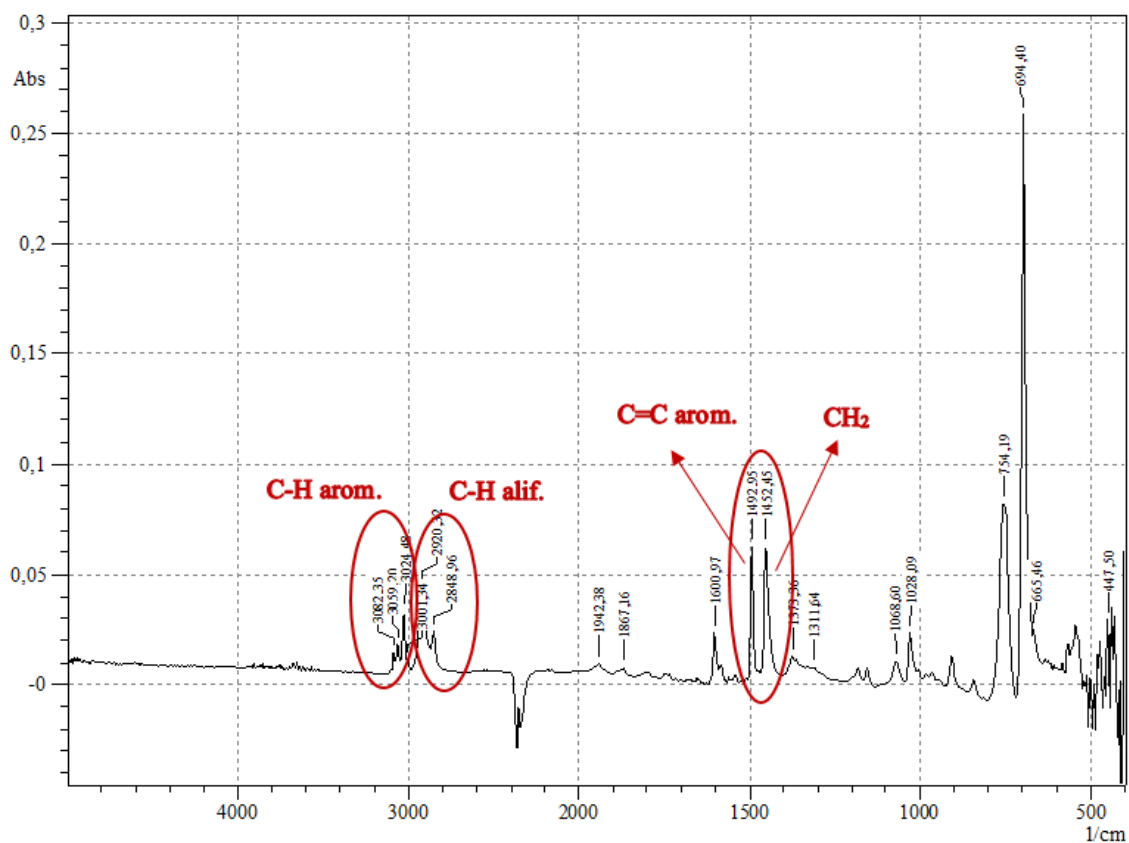
Slika 29. a) Uređaj kojim je provedena GPC analiza, b) razdjelna jedinica uređaja.

Brzina protjecanja pokretne faze kroz uređaj je $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Osim razdjelne jedinice, osnovnu komponentu čine pumpa, detektor indeksa refrakcije i računalni program za mjerenje i analizu. Signal detektora je funkcija vremena zadržavanja. Injektirani volumen otopine uzoraka je $150 \text{ }\mu\text{L}$, a vrijeme analize za svaki uzorak iznosi 25 minuta. Molekulske mase analiziranih polimera određene su s baždarne krivulje dobivene s PS-om kao standardom. Kalibracija je provedena kako bi se odredila ovisnost vremena zadržavanja o molekulskoj masi.

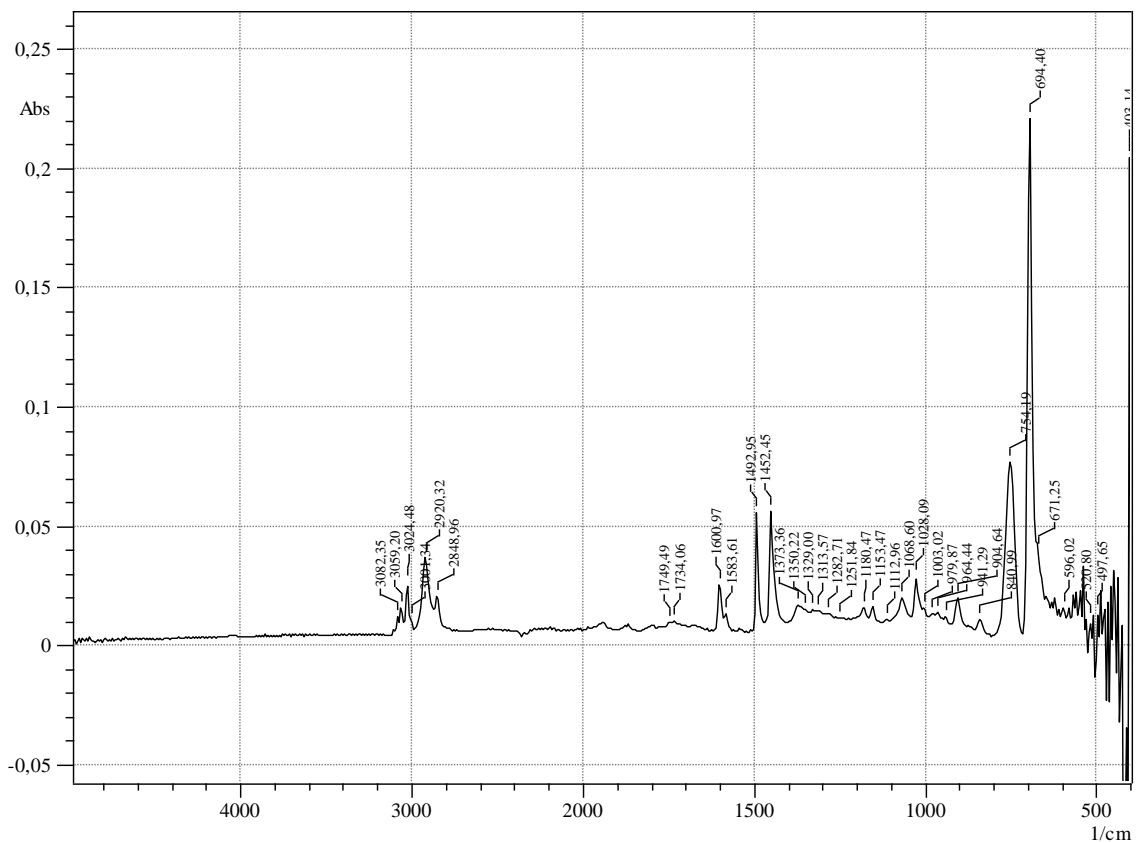
4. REZULTATI

4.1. FTIR analiza

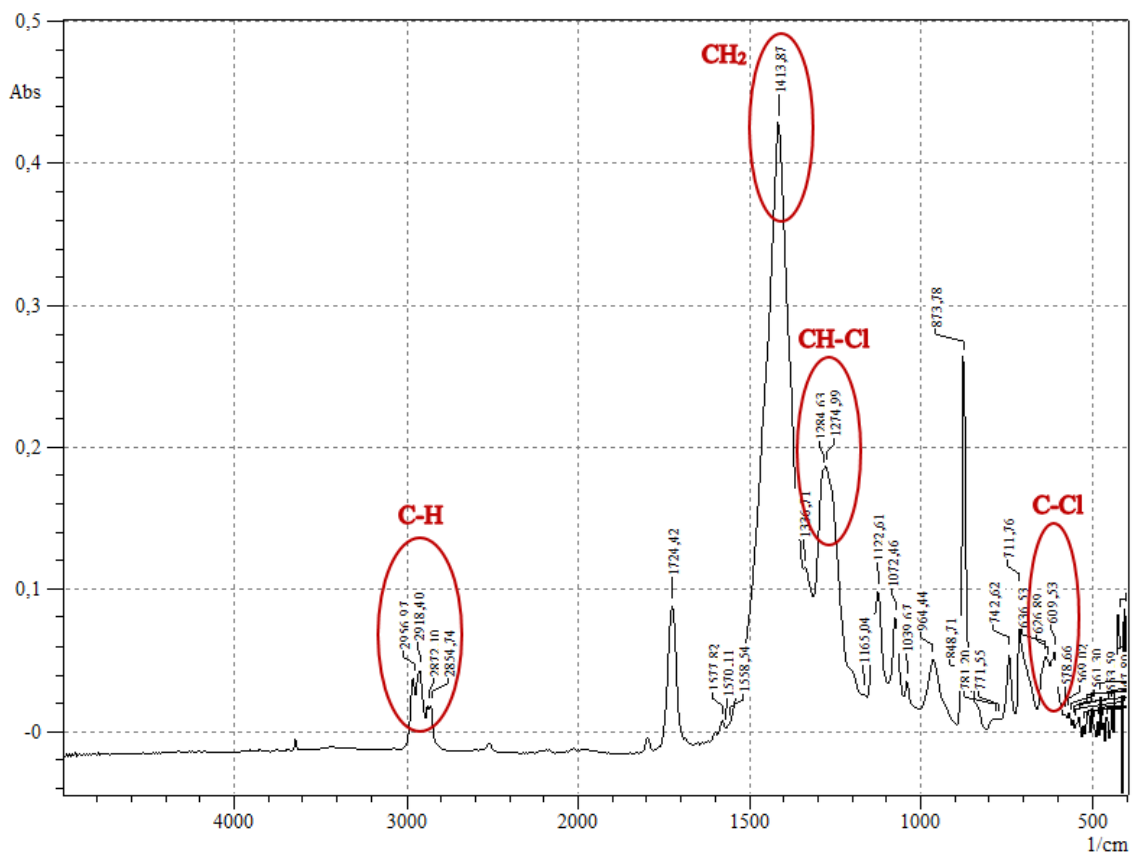
Čestice početnog uzorka MP-a i nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa analizirane su na način kako je opisano u poglavlju 3.2.4. Slike 30 i 32 prikazuju FTIR spektre početnog uzorka PS-a i PVC-a s označenim promatranim karakterističnim pikovima za savijanje ili istežanje pojedinih veza u strukturi molekule. Na slikama 31 i 33 prikazani su FTIR spektri PS-a i PVC-a nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa. U tablici 8 prikazani su rezultati validacije metode.



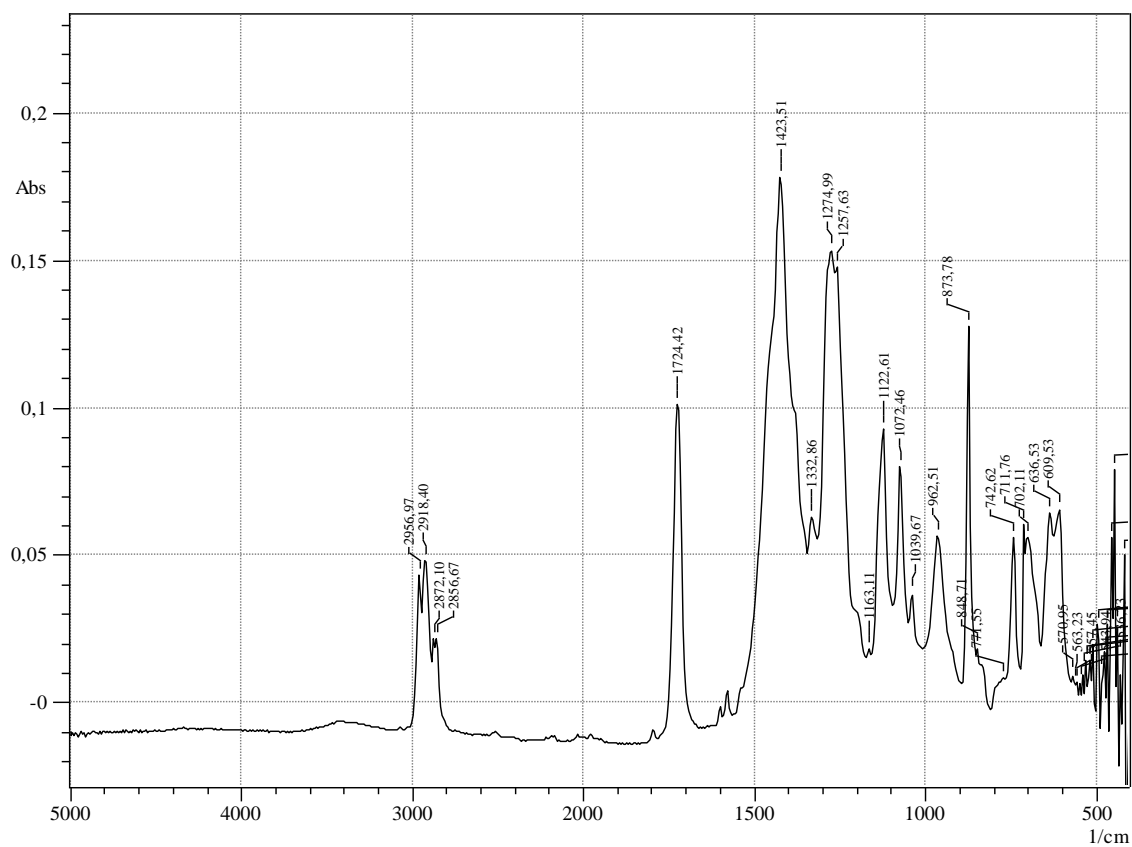
Slika 30. FTIR spektar početnog uzorka PS-a.



Slika 31. FTIR spektar uzorka PS-a nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa.



Slika 32. FTIR spektar početnog uzorka PVC-a.



Slika 33. FTIR spektar uzorka PVC-a nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa.

Tablica 8. Validacija FTIR spektroskopije za PS i PVC.

Vrsta MP	SD (%)	RSD (%)
PS	1,64	2,49
PVC	4,43	1,71

4.2. Dizajn eksperimenta

Primjenom Box–Behnken dizajna i programskog alata *Desing Expert 7.1.5.*, određeni su optimalni uvjeti za provođenje razgradnje PS-a i PVC-a primjenom UV-C/H₂O₂ procesa, kao što je opisano u poglavlju 3.2.2. U tablici 9 prikazani su dobiveni statistički podatci za obje vrste plastike i svaki promatrani model te utjecajni procesni parametri modela. U tablici 10 nalaze se konačno dobiveni optimalni uvjeti promatranih procesnih parametara za razgradnju PS-a i PVC-a.

Tablica 9. Statistički podatci i utjecajni procesni parametri za PS i PVC.

Vrsta MP	Promatrana veza	Statistički podatci			Utjecajni faktor modela (bazirano na <i>p</i> vrijednosti)	Utjecajni procesni parametri
		<i>R</i> ²	<i>R</i> ² _{adj}	<i>p</i> [*]		
PS	CH ₂	0,7574	0,4744	0,0476	C, A ²	Koncentracija oksidansa
	C=C	0,7738	0,5099	0,0346	C ² , A ²	/
	C-H alifatska	0,7663	0,4937	0,0402	A, C, AB, A ²	Vrijeme, koncentracija oksidansa
	C-H aromatska	0,7657	0,4924	0,0407	A, C, A ²	Vrijeme, koncentracija oksidansa
PVC	C-Cl	0,7246	0,4492	0,0405	C, AC, D ²	Koncentracija oksidansa
	CH ₂	0,8876	0,7752	0,0002	A, B, C	Masa MP, vrijeme, koncentracija oksidansa
	C-H alifatska	0,7150	0,4300	0,0482	B, C, AC	Masa MP, koncentracija oksidansa

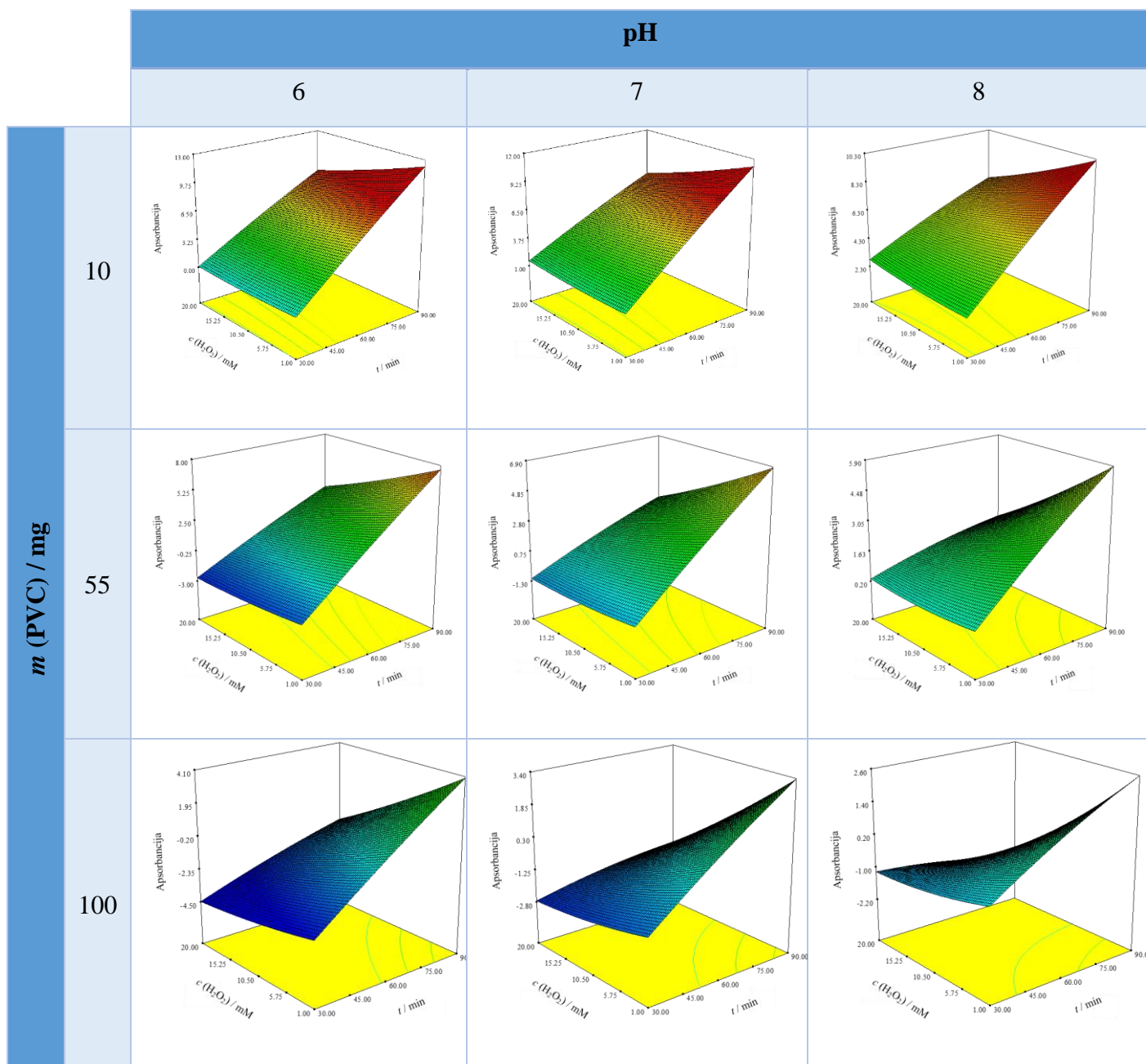
**p* < 0,05 – smatraju se signifikantnima; A: vrijeme (min); B: masa MP (mg); C: koncentracija H₂O₂ (mM); D: pH – vrijednost (-)

Tablica 10. Optimalni uvjeti za razgradnju PVC-a i PS-a UV-C/H₂O₂ procesom.

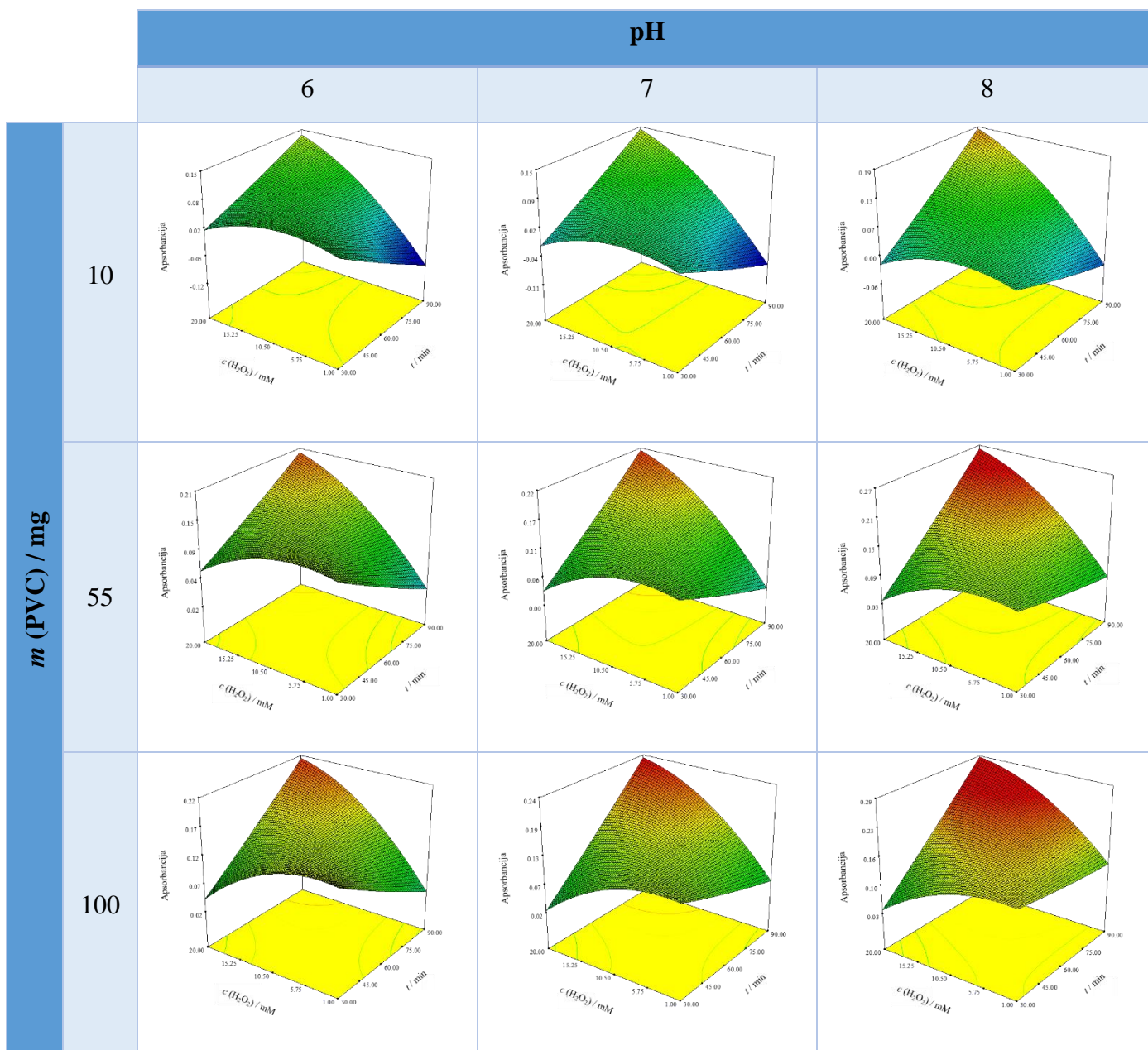
Vrsta MP	Vrijeme / min	Masa MP / mg	Koncentracija H₂O₂ / mM	pH – vrijednost / -
PVC	89,84	34,26	9,72	7,03
PS	82,62	30,42	19,54	6,25

U tablicama od 11 do 17 nalaze se trodimenzionalni prikazi odzivnih površina za razgradnju promatranih veza u strukturi ispitivanih MP-a. Takvi trodimenzionalni prikazi dobiveni su u programu *Design Expert* 7.1.5. Prikazuju utjecaj koncentracije H₂O₂ i vremena provedbe UV-C/H₂O₂ procesa na razgradnju PS-a i PVC-a pri konstantnim vrijednostima mase MP-a i pH – vrijednostima.

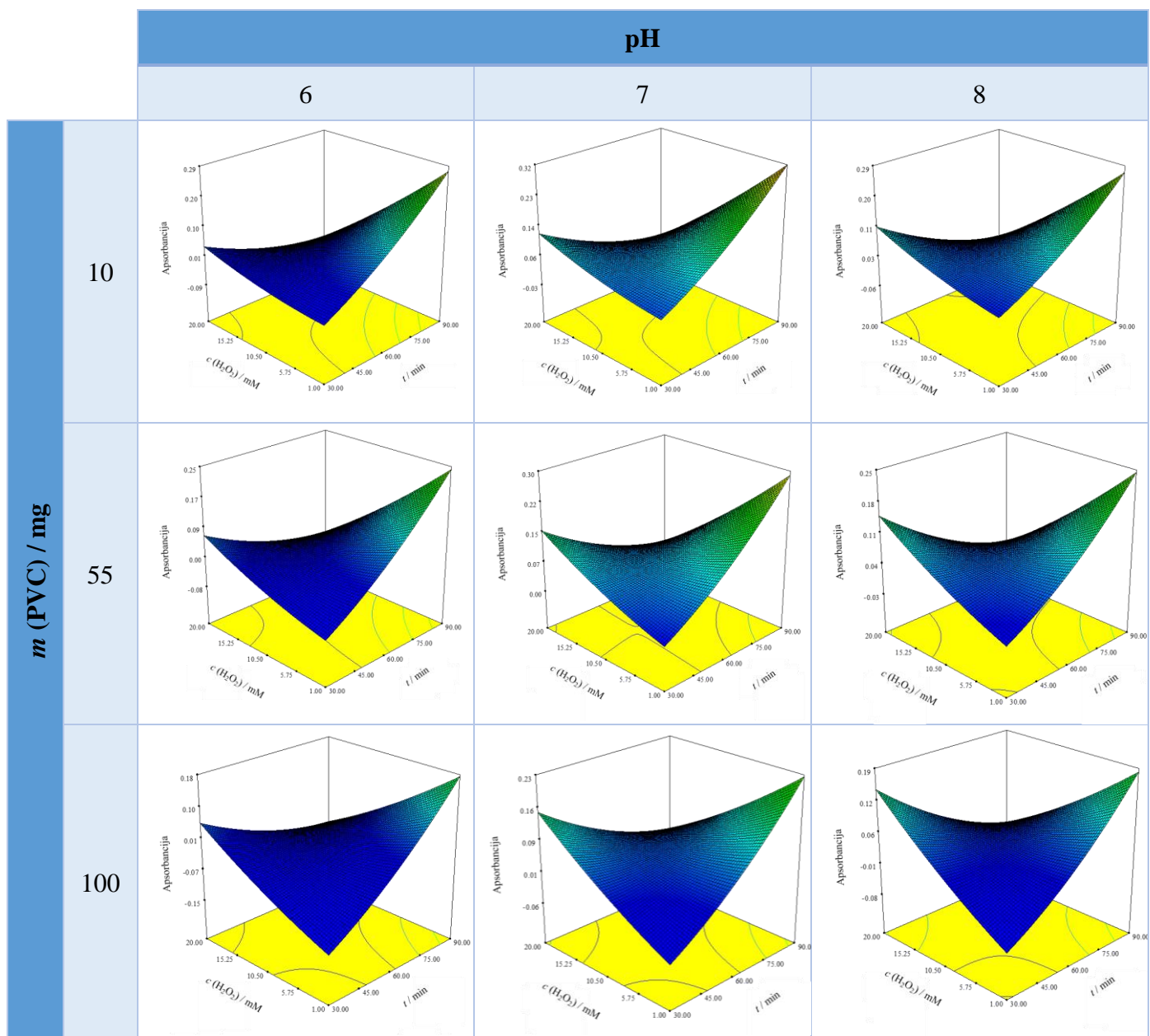
Tablica 11. Trodimenzionalni grafički prikaz utjecaja koncentracije H_2O_2 i vremena izlaganja na razgradnju CH_2 veze PVC-a.



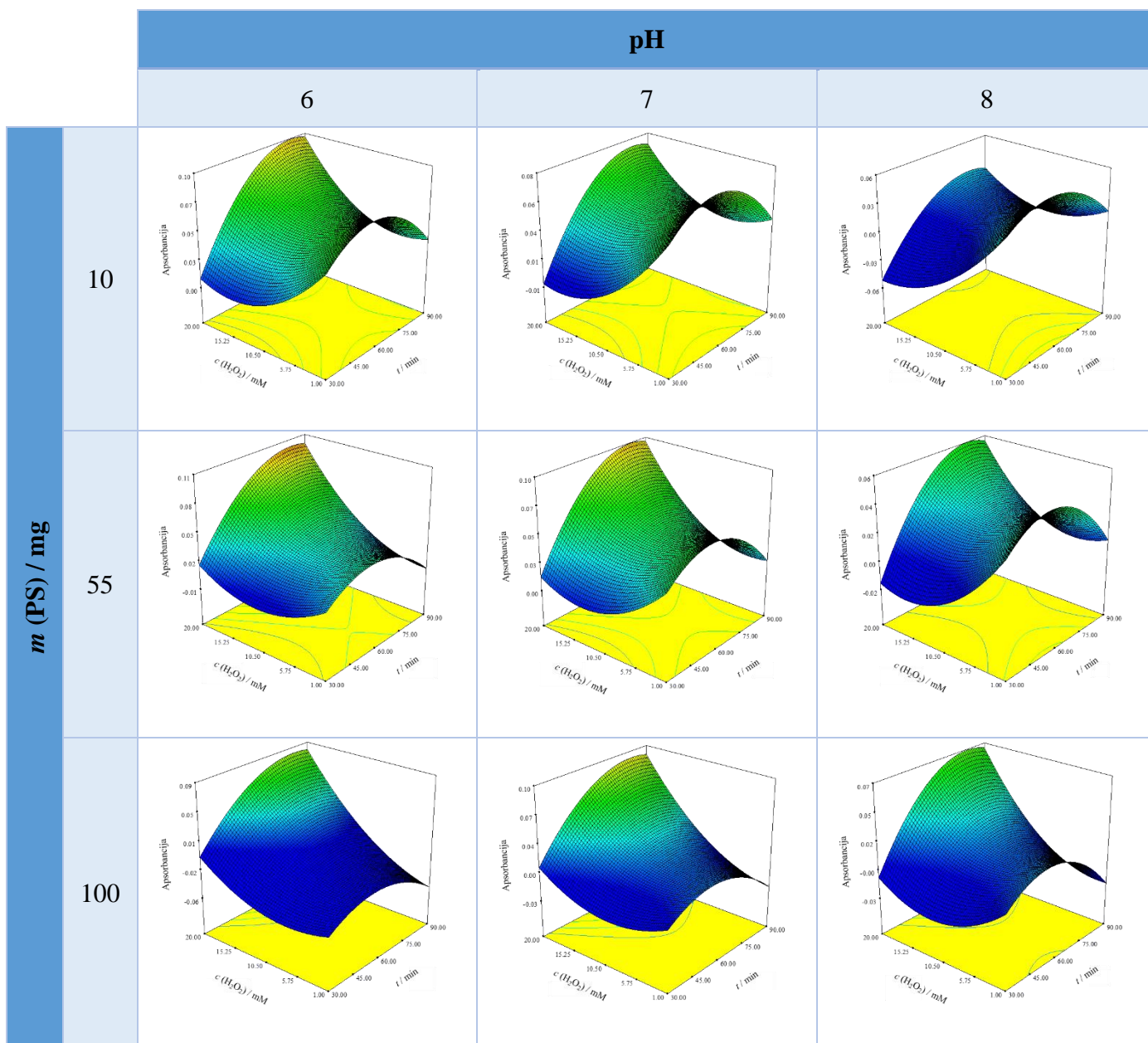
Tablica 12. Trodimenzionalni grafički prikaz utjecaja koncentracije H_2O_2 i vremena izlaganja na razgradnju CH veze PVC-a.



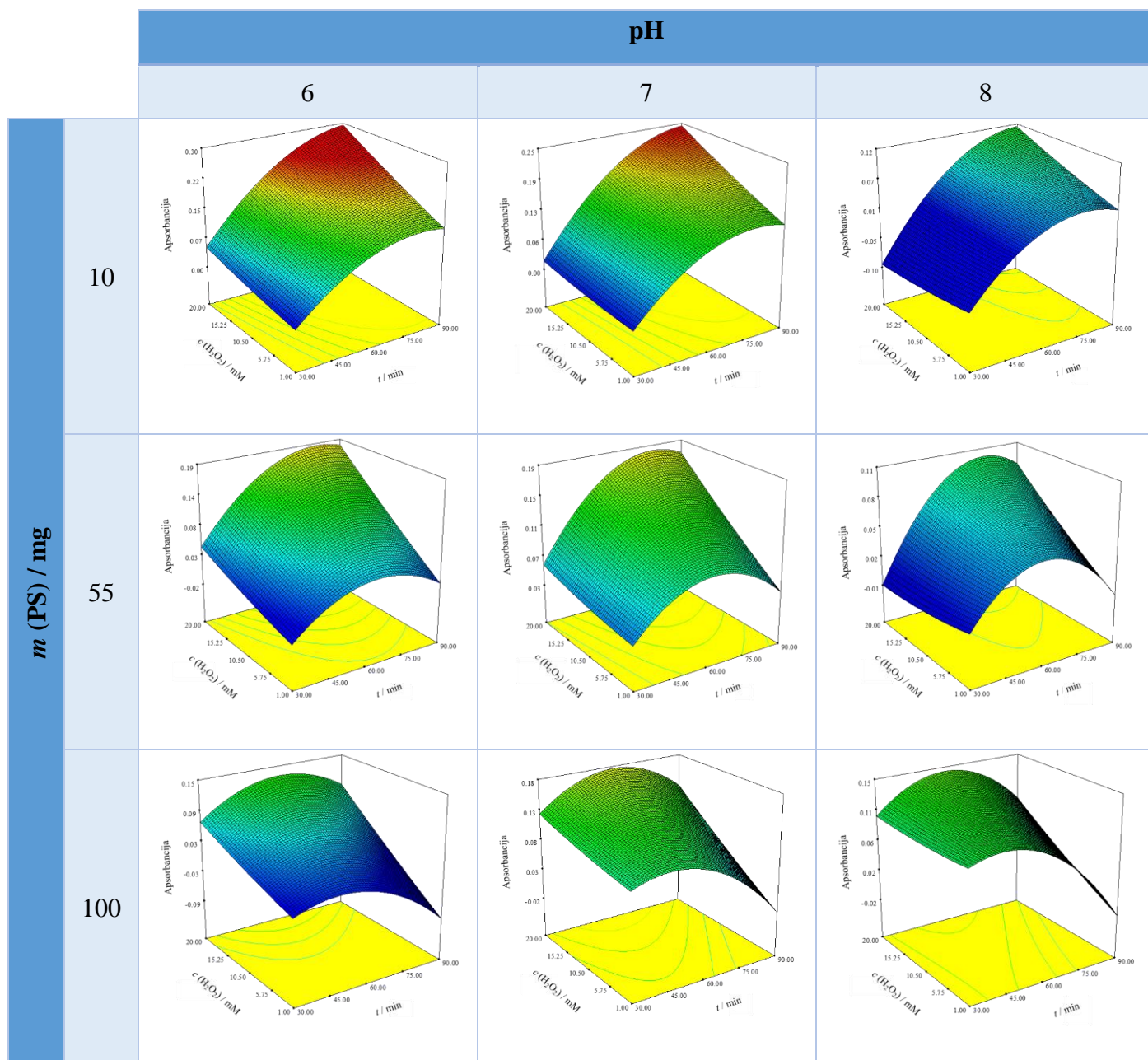
Tablica 13. Trodimenzionalni grafički prikaz utjecaja koncentracije H_2O_2 i vremena izlaganja na razgradnju CCl veze PVC-a.



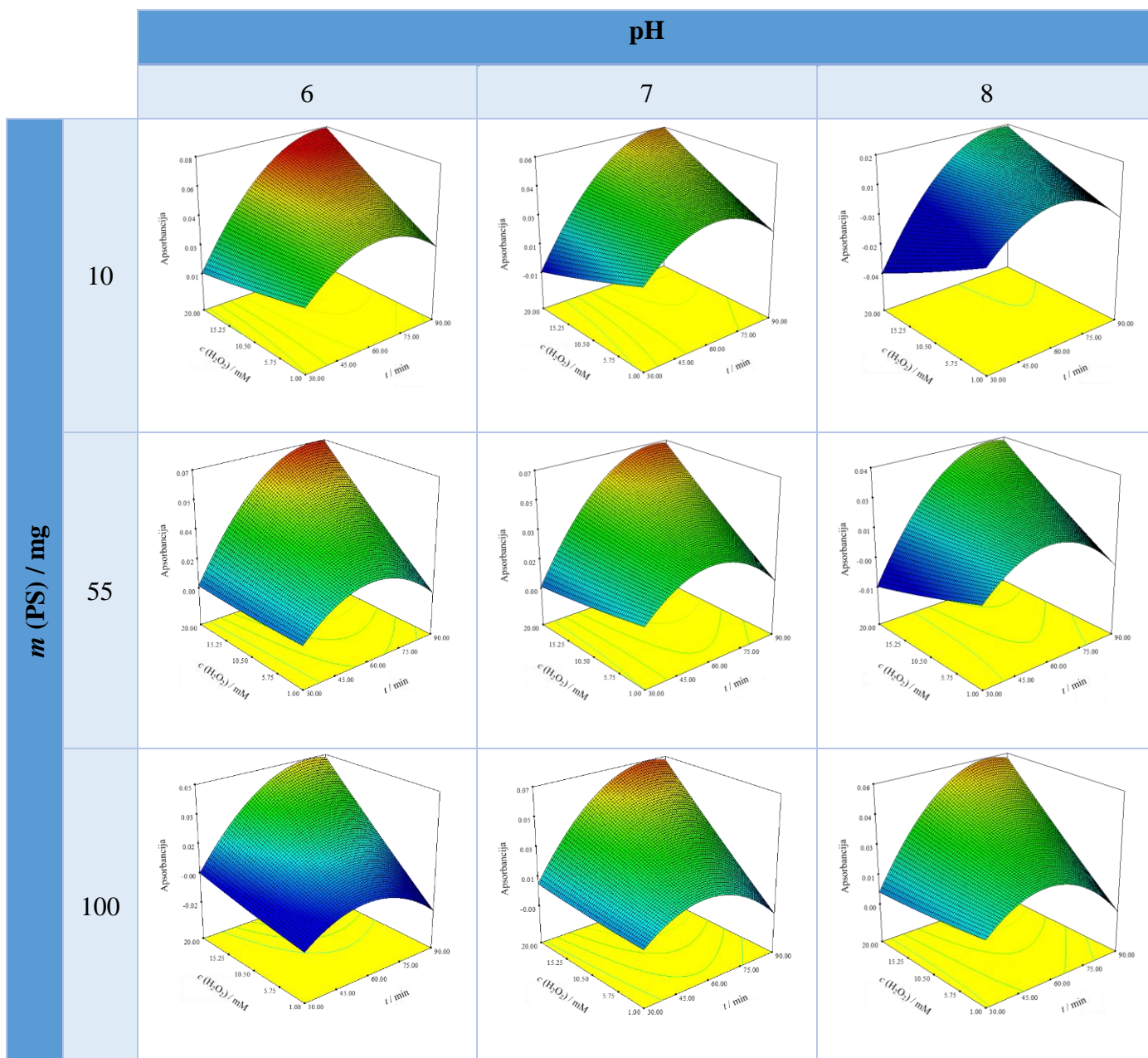
Tablica 14. Trodimenzionalni grafički prikaz utjecaja koncentracije H_2O_2 i vremena izlaganja na razgradnju C=C veze PS-a.



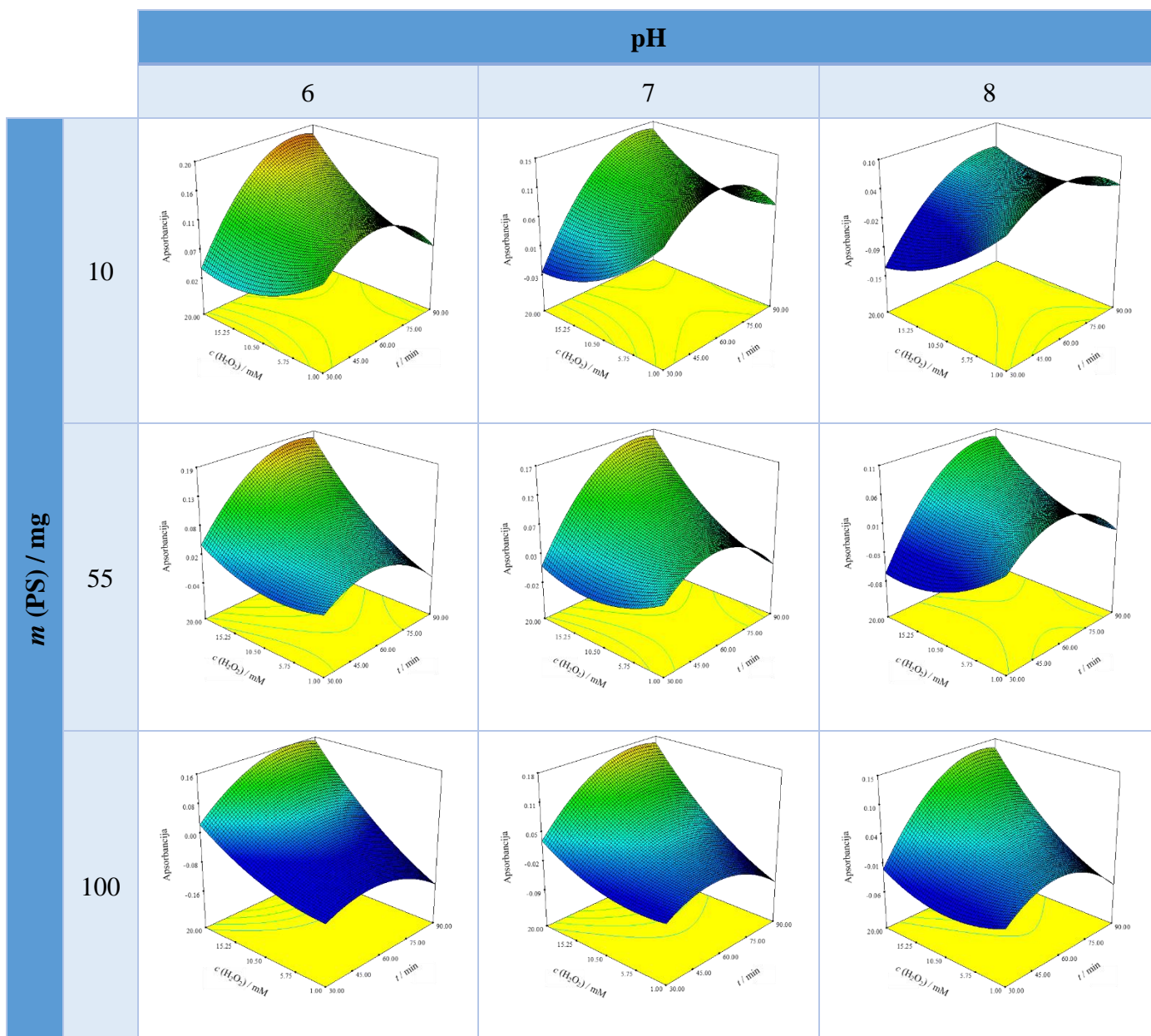
Tablica 15. Trodimenzionalni grafički prikaz utjecaja koncentracije H_2O_2 i vremena izlaganja na razgradnju alifatske CH veze PS-a.



Tablica 16. Trodimenzionalni grafički prikaz utjecaja koncentracije H₂O₂ i vremena izlaganja na aromatsku CH vezu PS-a.



Tablica 17. Trodimenzionalni grafički prikaz utjecaja koncentracije H_2O_2 i vremena izlaganja na razgradnju CH_2 veze PS-a.



4.3. TOC analiza

TOC analiza provedena je prema postupku opisanom u poglavlju 3.2.5. U tablici 18 prikazane su dobivene koncentracije organskog ugljika u vodenoj fazi PVC-a pri određenim parametrima provedbe UV-C/H₂O₂ procesa za PVC.

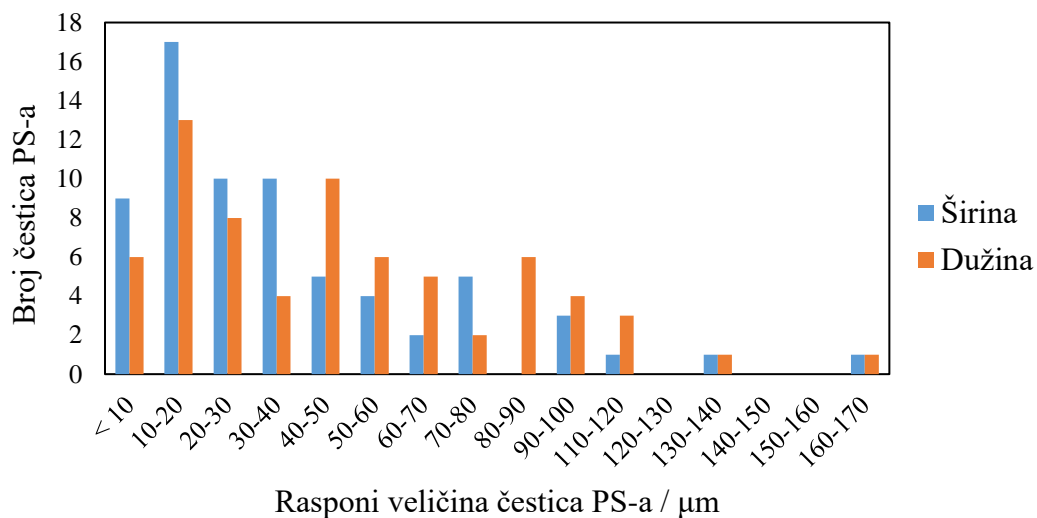
Tablica 18. Rezultati TOC analize za PVC.

<i>t</i> / min	<i>m</i> (MP) / mg	<i>c</i> (H ₂ O ₂) / mM	pH – vrijednost / -	TOC / mg/L
/	55	/	7	1,45*
90	100	10,5	7	5,74
60	55	10,5	7	5,52
90	10	10,5	7	4,98
90	55	10,5	8	4,31
60	55	1	8	4,07
60	100	20	7	3,85
60	10	10,5	6	3,66
30	55	1	7	2,57
30	55	20	7	2,26

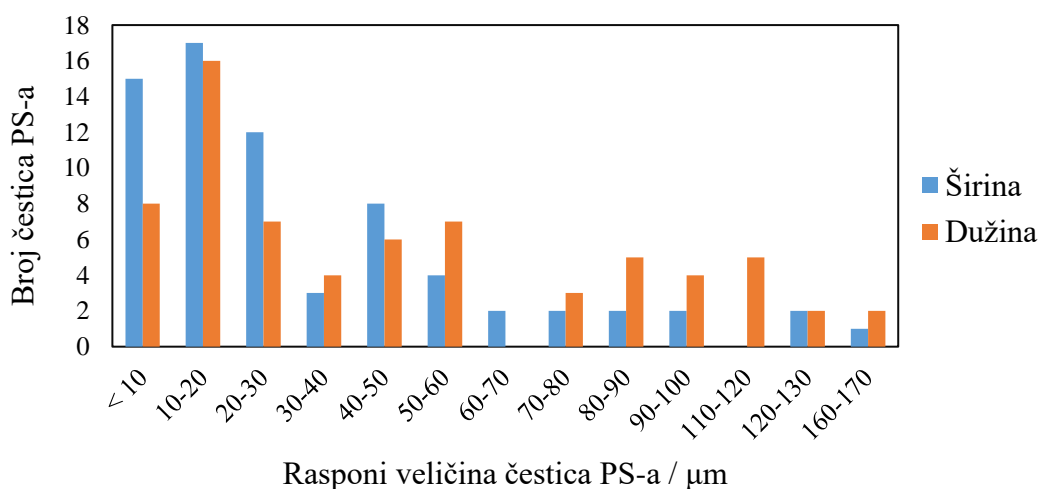
* *SP*

4.4. Raspodjela veličina čestica

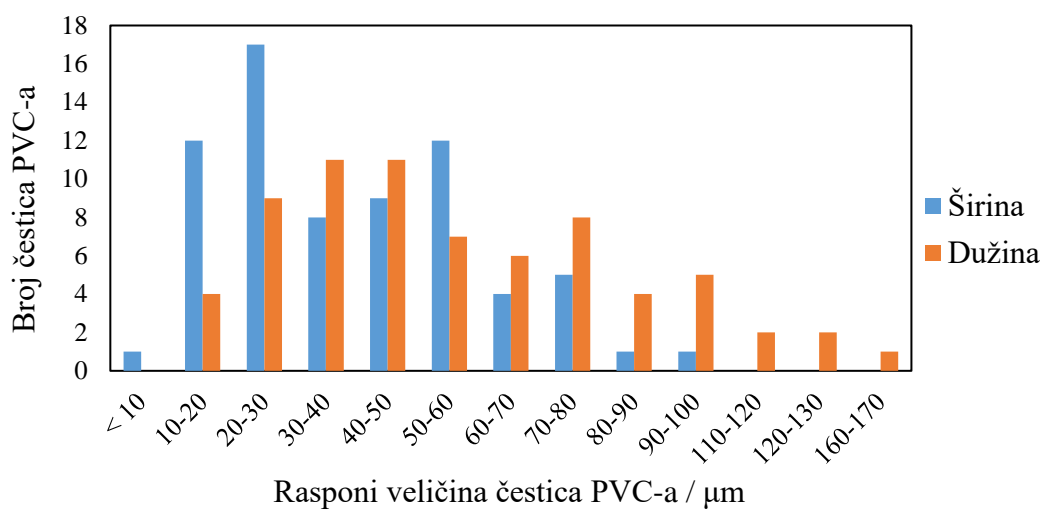
Postupak određivanja raspodjele veličina čestica MP-a opisan je u poglavlju 3.2.6. Na slikama 34 – 37 prikazani su rezultati raspodjele veličina čestica u obliku grafikona za početne uzorke PS-a i PVC-a te za uzorke nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa.



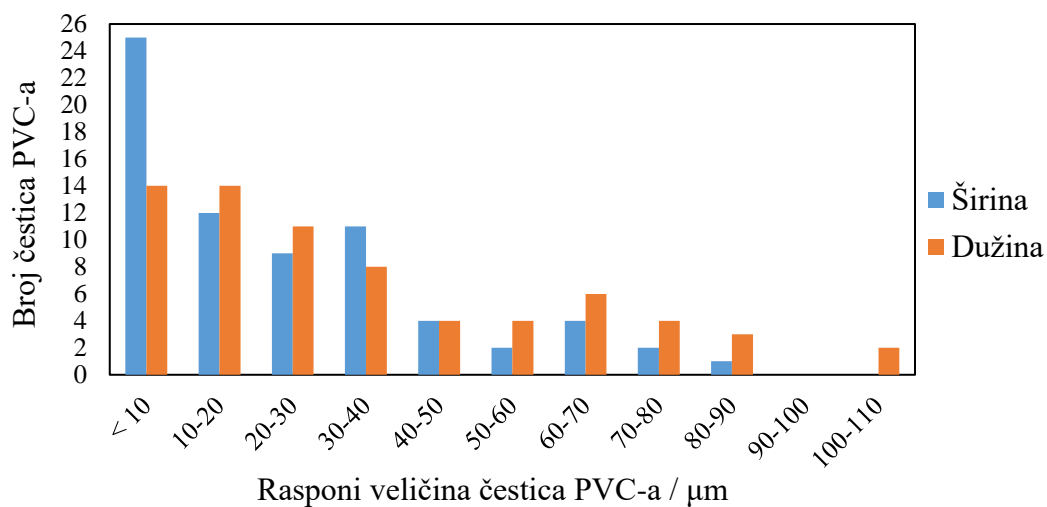
Slika 34. Grafikon raspodjele veličina čestica za početni PS.



Slika 35. Grafikon raspodjele veličina čestica PS-a pri optimalnim uvjetima provedbe UV-C/H₂O₂ procesa.



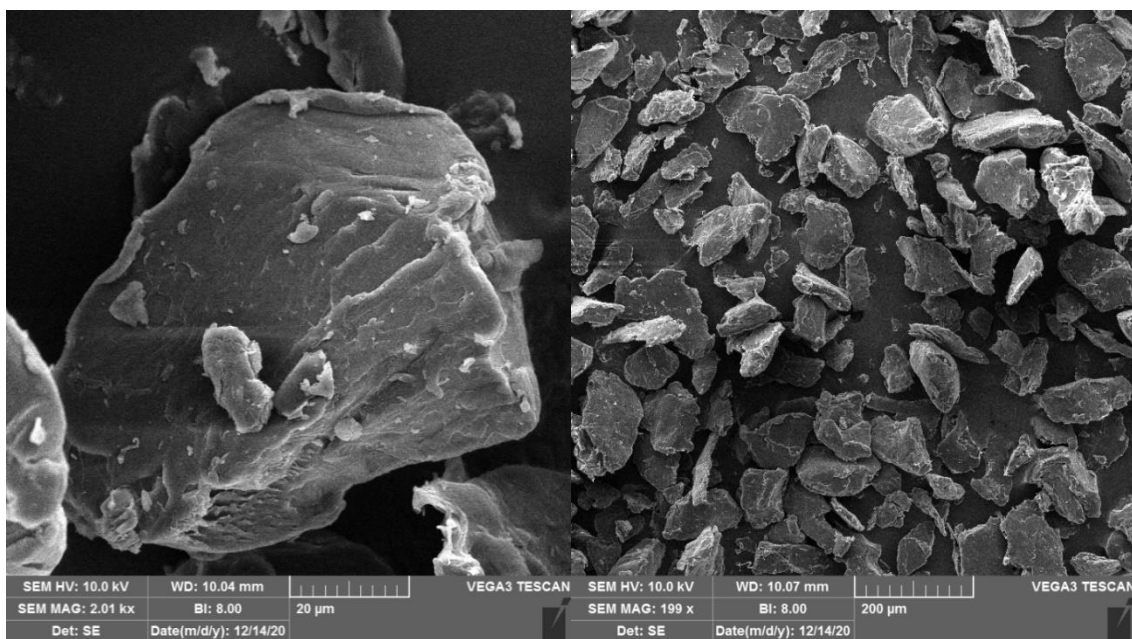
Slika 36. Grafikon raspodjele veličina čestica za početni PVC.



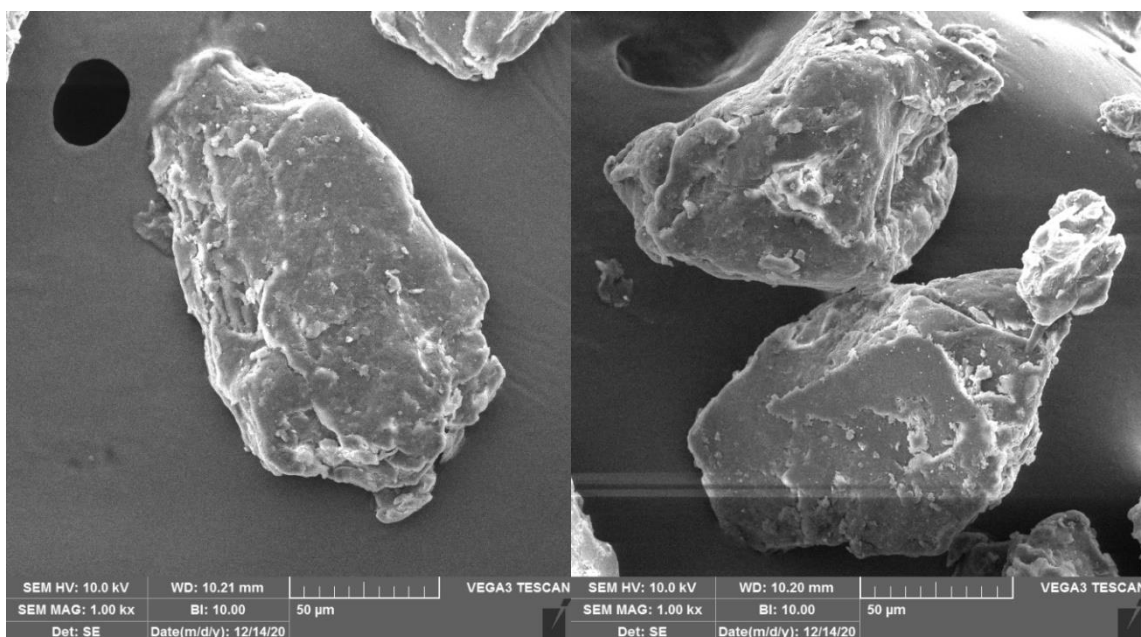
Slika 37. Grafikon raspodjele veličina čestica PVC-a pri optimalnim uvjetima provedbe UV-C/ H_2O_2 procesa.

4.5. SEM analiza

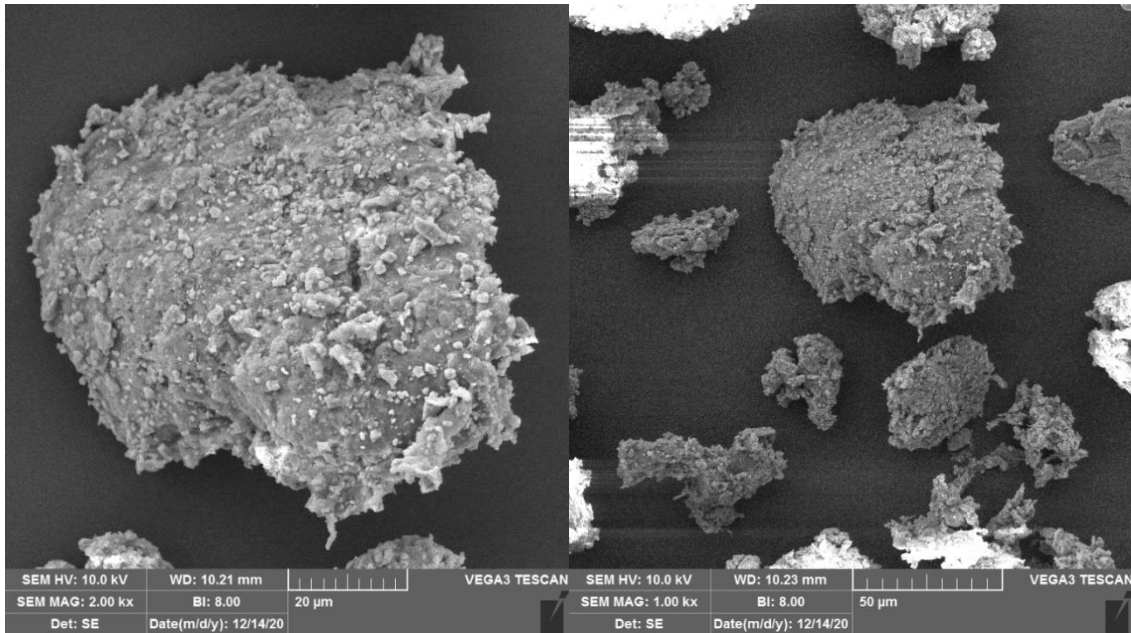
SEM analizom ispitivane su morfološke promjene PS-a i PVC-a nakon razgradnje. Dobiveni mikrografi prije provedbe UV-C/H₂O₂ procesa prikazani su na slikama 38 i 40, a nakon procesa na slikama 39 i 41. Postupak analize opisan je u poglavlju 3.2.7.



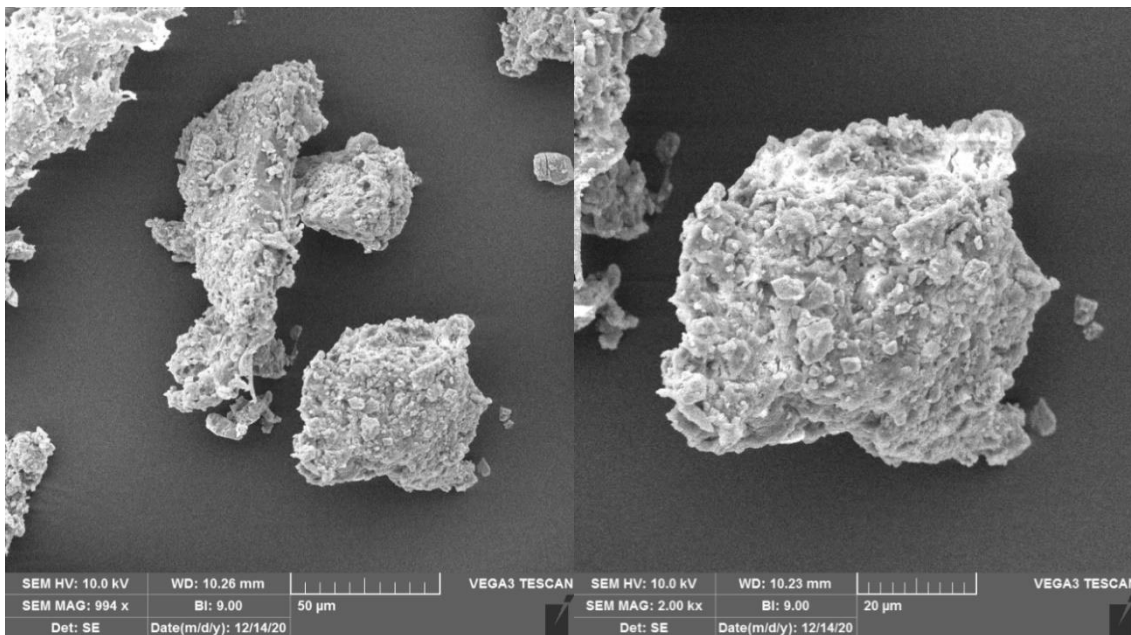
Slika 38. SEM mikrografi početnog PS-a.



Slika 39. SEM mikrografi PS-a nakon provedbe optimalnih uvjeta UV-C/H₂O₂ procesa.



Slika 40. SEM mikrografi početnog PVC-a.



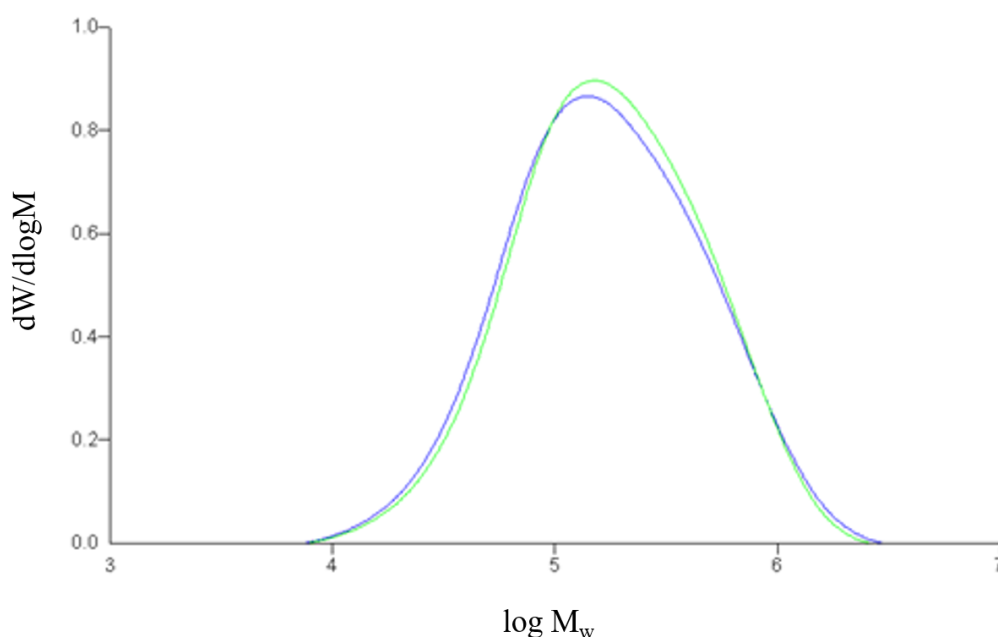
Slika 41. SEM mikrografi čestica PVC-a nakon provedbe optimalnih uvjeta UV-C/H₂O₂ procesa.

4.6. GPC analiza

GPC analizom, opisanom u poglavlju 3.2.8., određene su vrijednosti brojčanog i masenog prosjeka molekulskih masa kao i raspodjela mase za uzorke početnog PS-a i PS-a nakon provedenih optimalnih uvjeta UV-C/H₂O₂ procesa. Dobivene vrijednosti prosjeka molekulskih masa i indeksa disperznosti prikazani su u tablici 19. Raspodjela masa prikazana je diferencijalnom krivuljom na slici 42.

Tablica 19. Vrijednosti masenog prosjeka molekulskih masa početnog PS-a i PS-a nakon razgradnje pri optimalnim uvjetima te vrijednosti indeksa polidisperznosti (PD).

UZORAK	Maseni prosjek molekulskih masa (M_w)	Indeks polidisperznosti (PD)
Početni PS	273710	2,639
PS nakon UV-C/H ₂ O ₂ procesa pri optimalnim uvjetima	272154	2,476



Slika 42. Diferencijalne krivulje za početni PS (plava krivulja) i PS-a nakon razgradnje pri optimalnim uvjetima UV-C/H₂O₂ procesa (zeleno-žuta krivulja).

5. RASPRAVA

U posljednje vrijeme veliki broj istraživanja usmjeren je na MP-u koja potencijalno štetno djeluje na okoliš i sva živa bića. Teži se pronalaženju načina za učinkovito uklanjanje MP-a iz voda. U tu svrhu razmatra se primjena UV-C/H₂O₂ procesa za razgradnju MP-a i njegovo korištenje kao predtretmana za daljnje procese obrade, odnosno potpunog uklanjanja.

Cilj ovog rada bio je pronaći optimalne uvjete razgradnje PS-a i PVC-a primjenom spomenutog procesa. Praćen je utjecaj koncentracije H₂O₂, vremena razgradnje, mase MP-a i pH – vrijednosti na intenzitet razgradnje MP-a. FTIR spektroskopijom promatrani su FTIR spektri obje vrste MP-a, u kojima je praćena promjena intenziteta karakterističnih pikova odgovarajućih veza u strukturi PS-a i PVC-a. Nastale morfološke promjene i fragmentacija MP-a praćene su SEM analizom i raspodjelom veličina čestica. Osim toga, provedena je TOC analiza, za utvrđivanje koncentracije organskog ugljika u vodenoj fazi MP-a prije i nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa te GPC analiza, kojom je određena promjena molekularnih masa MP-a nakon razgradnje. Rezultati TOC, GPC i SEM analize te raspodjela veličina čestica pokazatelji su uspješnosti razgradnje PS-a i PVC-a pri određenim optimalnim uvjetima UV-C/H₂O₂ procesa.

5.1. FTIR analiza

FTIR analiza provedena je za dvije vrste MP-a, PS i PVC. Analizom spektara početnih uzoraka i usporedbom s bazom podataka, potvrđeno je da se radi o spomenutim vrstama MP-a (Slike 30 i 32). Za svaku vrstu MP-a pratili su se intenziteti njihovih karakterističnih pikova (na slikama označeni crveno), odnosno spektri su analizirani u skladu s literaturnim podatcima.

Za PS promatran je karakteristični pik na 3030 cm⁻¹ koji pripada aromatskom C-H istezanju i pik na ~ 1490 cm⁻¹ koji odgovara C=C vezi aromata. Isti su očekivani zbog prisutnosti aromatske skupine u strukturi molekule PS-a. promatran je i pik ~ 2920 cm⁻¹ koji odgovara alifatskom C-H istezanju te pik na ~ 1450 cm⁻¹ koji predstavlja CH₂ savijanje.^{42,84}

Za PVC promatran je pik na ~ 2920 cm⁻¹ koji je prisutan zbog postojanja alifatskog lanca u njegovoj strukturi. Taj pik označava asimetrično rastezanje C-H veze iz CH₂ skupine. Također, pratili su se pikovi na ~ 1330 i 1245 cm⁻¹ koji odgovaraju savijanju C-H veze u CHCl skupini. Tijekom određivanja optimalnih uvjeta, promatran je pik većeg intenziteta, onaj na 1245 cm⁻¹. Osim toga uočena su dva pika, na 609 i 636 cm⁻¹, koji označavaju C-Cl rastezanje. Zbog jednostavnosti analize promatran je jedan pik, na 609 cm⁻¹.^{107,108}

Nakon provedbe AOP-a, korištenjem H₂O₂ kao oksidacijskog sredstva, prema uvjetima prikazanim u tablici 7, provela se FTIR spektroskopija svih uzoraka MP-a. Uočeno je smanjenje intenziteta navedenih pikova kod svih MP-a izloženih UV-C/H₂O₂ procesu, bez obzira na uvjete. Smanjenje intenziteta pikova ukazuje na razgradnju MP-a što je potvrđeno i u istraživanju *Kaczmareka i suradnika*⁴², gdje je promatran utjecaj UV zračenja na razgradnju PS-a i PVC-a te je provođenjem FTIR spektroskopije također uočeno smanjenje intenziteta karakterističnih pikova u dobivenim spektrima.⁴² Pri onim uvjetima koncentracije oksidansa, vremena razgradnje, mase MP-a i pH – vrijednosti kod kojih je došlo do najvećeg smanjenja intenziteta pikova u odnosu na intenzitete pikova SP, razgradnja i fragmentacija MP-a su najveće. Osim smanjenja intenziteta, stvaranje novih skupina pokazatelj je da se početni polimerni lanac rascijepao na manje lance. Tako je, na primjer, kod uzoraka PS-a uočena pojava pika u području ~ 1740 cm⁻¹ koji odgovara rastezanju karbonilne (C=O) skupine. Kod PVC-a uočen je pik za C=O skupinu i prije razgradnje, što se smatra posljedicom nepotpunog procesa ekstrakcije prilikom proizvodnje.¹⁰⁹ Pri određenim uvjetima procesa, dolazi do porasta intenziteta pika za C=O skupinu kod PVC-a. Dakle, pojava C=O (~ 1740 cm⁻¹) skupine u spektrima uzoraka nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa ukazuje na razgradnju MP-a.^{42,82} Pojava C=O (~ 1740 cm⁻¹) i drugih skupina u FTIR spektrima kao dokaz razgradnje polimera, primijećena je i u istraživanjima *Kaczmareka i suradnika*⁴², *Caia i suradnika*¹⁰⁶ te *Mao i suradnika*⁸³ gdje se razgradnja čestica plastike poticala izlaganjem UV zračenju. Iako je, prema proučenim istraživanjima^{42,82}, očekivan nastanak i pika koji odgovara OH skupini (~ 3300 cm⁻¹), on je tijekom ovog istraživanja zamijećen samo kod mokrih uzoraka.

Analizom dobivenih spektara uočeno je da je i dalje prisutna većina svih karakterističnih pikova za pojedinu vrstu MP-a uz smanjenje intenziteta što ukazuje na djelomičnu razgradnju MP-a. Kod većine uzoraka do najvećeg smanjenja intenziteta pika došlo je na ~ 1450 cm⁻¹, odnosno kod pika koji predstavlja CH₂ savijanje. U spektrima su također uočeni pomaci pikova prema većim valnim duljinama, što je primijećeno kod PVC spektra gdje se pik sa 609 cm⁻¹ pomakao na 611 cm⁻¹ i kod pika na 2918 cm⁻¹ koji se pomakao na 2924 cm⁻¹. U radu *P. Pagesa*⁸¹, opisan je pomak karakterističnih pikova PE-a, uslijed izlaganja okolišnim uvjetima sunčeve svjetlosti i vlage, kao rezultat razgradnje PE-a. Na dalje, kod nekih uzoraka PS-a i PVC-a došlo je do blagog porasta intenziteta pika na ~ 2920 cm⁻¹ nakon razgradnje. Opisana pojava primijećena je i u istraživanjima razgradnje površine MP-a djelovanjem UV zračenja (*Liu i suradnici*⁴⁰), oksidacije ozonom (*Dan i suradnici*¹¹⁰) i izlaganjem električki nabijenoj plazmi (*Zhou i suradnici*¹¹¹). Navedeno može biti posljedica razgradnje MP-a. Konkretno kod PVC-a ova pojava ukazuje na moguću zamjenu atoma Cl s H uslijed deklorinacije.¹¹¹

Osim smanjenja i povećanja intenziteta te pomaka pojedinih pikova, uočena je i pojava novih pikova u području između 1000 i 1300 cm^{-1} što je u skladu s istraživanjem *Zhou i suradnika*¹¹¹, koji su promatrali površinsku razgradnju PVC-a izlaganjem električki nabijenoj plazmi, gdje je također uočena pojava novih pikova u navedenom području. Tijekom površinske oksidacije MP-a dolazi do porasta broj funkcionalnih skupina koje sadrže kisik što rezultira pojavom novih pikova na FTIR spektru.¹¹¹ Prema rezultatima istraživanja kojeg su proveli *Mao i suradnici*⁸³, nakon izlaganja PS-a UV zračenju dolazi do pojave pikova za skupine koje sadrže kisik (C-O na 1030 cm^{-1}) u spektru PS-a. Na slikama 31 i 33 prikazani su spektri PS-a i PVC-a nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa pri optimalnim uvjetima na kojima se mogu uočiti svi opisani utjecaji razgradnje MP-a.

U tablici 8, prikazane su dobivene vrijednosti ponovljivosti i preciznosti FTIR metode za PS i PVC. S obzirom, da su one manje od 5 %¹¹², FTIR analiza se pokazala kao precizna metoda, dobre ponovljivosti te je pouzdana za uočavanje promjena intenziteta karakterističnih pikova nakon izlaganja MP-a UV-C zračenju i određenim koncentracijama H₂O₂.

5.2. Dizajn eksperimenta

U svrhu dobivanja optimalnih uvjeta razgradnje MP-a provedbom UV-C/H₂O₂ procesa, korišten je program *Design Expert 7.1.5*. Kao odzivi korištene su relativne vrijednosti intenziteta promatranih pikova. Te vrijednosti su određene kao razlika intenziteta pojedinog pika uzorka MP-a, koji je bio podvrgnut AOP-u, u odnosu na intenzitet pika uzorka SP. Za predviđanje ponašanja promatranog sustava korišten je kvadratični model. Provedena je analiza varijance ANOVA za procjenu signifikantnosti sedam ispitivanih modela (za svaki karakteristični pik PS-a i PVC-a), odnosno njihove mogućnosti da opisuju varijabilnost podataka. Prema literaturi, svi modeli i/ili članovi modela su signifikantni ukoliko im je vrijednost *p* (pogreška modela) manja od 0,05.¹¹³ Prema *p* vrijednostima iz tablice 9 vidljivo je kako su svi promatrani modeli značajni. U većini modela, koncentracija H₂O₂ i vrijeme provedbe AOP-a su zadovoljile navedeni uvjet (Tablica 9). Prema tome se pretpostavlja da navedeni parametri značajno utječu na intenzitet razgradnje MP-a. Masa MP-a ima djelomičan utjecaj na razgradnju PVC-a, dok na razgradnju PS-a ne utječe pH – vrijednosti (Tablica 9). Općenito, prema dobivenim *p* vrijednostima, pH – vrijednost nije utjecajan parametar za razgradnju MP-a, iako se prema literaturnim podacima, veća razgradnja MP-a očekuje u kiselim uvjetima¹¹⁴, ali s obzirom da su ispitivane pH – vrijednosti bliske, pretpostavlja se da zbog toga pH – vrijednost nije značajno utjecala na razgradnju MP-a.

Zbog navedenog, masa MP-a i pH – vrijednost su odabrane kao konstantne vrijednosti pri određivanju optimalnih vrijednosti koncentracije oksidansa i vremena provedbe AOP-a. Regresijski koeficijent (R^2) je pokazatelj slaganja eksperimentalnih i modelom predviđenih podataka te u idealnom slučaju iznosi 1. Visoki regresijski koeficijenti (R^2) u kombinaciji s visokim korigiranim regresijskim koeficijentima (R^2_{adj}) ukazuju na dobar odabir modela prilikom analize. U ovome radu, modeli opisuju između 70 do 90 % prikazanih podataka s mogućim niskim postotkom pogreške modela što ukazuje na prihvatljiv odabir modela (Tablica 9).

U tablicama od 11 do 17 nalaze se trodimenzionalni prikazi odzivnih površina za razgradnju promatranih veza u strukturi ispitivanih MP-a, iz kojih se može vidjeti utjecaj procesnih parametara na razgradnju MP-a. Crvena boja označava područje onih procesnih parametara pri kojima je smanjenje intenziteta karakterističnih pikova nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa u odnosu na SP, najveće. Plava boja označava područje vrijednosti procesnih parametara koji najmanje pogoduju razgradnji MP-a. Također, promatraju se oblik i položaj trodimenzionalnog prikaza. Najviša područja na grafu odnose se na najviše vrijednosti odziva te ukazuju na najbolje procesne uvjete za provedbu razgradnje MP-a.

U tablicama 11, 12 i 13 prikazani su trodimenzionalni prikazi iz kojih se iščitava utjecaj koncentracije H₂O₂ i vremena provedbe AOP-a na razgradnju CH₂, CH i CCl veza u molekuli PVC-a. Prema tablici 11, veća razgradnja CH₂ veze odvija se pri uvjetima najdužeg izlaganja UV zračenju i srednjoj ispitivanoj koncentraciji oksidansa. Također, tome pridonose manje mase PVC-a i kiseli medij. Najveći utjecaj na promjenu alifatske CH veze ima duže vrijeme izlaganja te više koncentracije oksidansa (Tablica 12). Međutim, veće promjene intenziteta karakterističnog pika za CH vezu uočene su pri većim masama PVC-a i neutralnim uvjetima pH – vrijednosti. U tablici 13 prikazan je utjecaj procesnih parametara na deklorinaciju PVC-a. Proces deklorinacije je najizraženiji pri dužem vremenu odvijanja AOP-a i manjim koncentracijama H₂O₂. Neutralne pH – vrijednosti i male mase PVC-a pogoduju opisanom procesu.

Promatranjem utjecaja procesnih uvjeta na promjenu intenziteta pika za C=C vezu PS-a, vidljivo je da istom doprinosi duže vrijeme odvijanja procesa i najveća koncentracija korištenog oksidansa (Tablica 14). Osim toga, navedenom pogoduju niže pH – vrijednosti i srednja promatrana masa MP-a. Općenito, niti jedni od primijenjenih uvjeta značajno ne utječu na promjenu intenziteta pika C=C veze, odnosno njenu razgradnju. Pretpostavlja se da je razlog tome stabilnost dvostruke veze u aromatskom prstenu.⁴¹

Razgradnji alifatske i aromatske CH veze u strukturi PS-a (Tablica 15 i 16) pogoduju najduže vrijeme izlaganja UV zračenju i najveća koncentracija oksidansa. Uzimajući u obzir utjecaj mase MP-a i pH –vrijednosti, bolja razgradnja postiže se pri manjoj masi PS-a i u kiselijim uvjetima. Prethodno opisani uvjeti također su najutjecajni za razgradnju CH₂ veze PS-a (Tablica 17).

Prema dizajnu eksperimenta provedenom za određivanje optimalnih procesnih uvjeta za provođenje AOP-a, pretpostavlja se da različite koncentracije H₂O₂, vrijeme izlaganja MP-a procesu te tip veze i vrsta MP-a određuju intenzitet razgradnje. Programom *Design Expert* 7.1.5. dobiveni su optimalni uvjeti za razgradnju promatranih veza PS-a i PVC-a. Iz dobivenih podataka, izračunate su srednje vrijednosti procesnih parametara koje su uzete kao konačni optimalni uvjeti za razgradnju PS-a i PVC-a provođenjem UV-C/H₂O₂ procesa (Tablica 10). Optimalni uvjeti provedbe UV-C/H₂O₂ procesa za PS su vrijeme razgradnje u trajanju 82,62 min za masu PS-a 30,42 mg pri koncentraciji H₂O₂ od 19,54 mM i pH – vrijednost 6,25. Optimalni uvjeti provedbe UV-C/H₂O₂ procesa za PVC su vrijeme razgradnje u trajanju 89,84 min za masu PVC-a 34,36 mg pri koncentraciji H₂O₂ 9,72 mM i neutralnom pH – vrijednosti 7,03. Prema dosad provedenim istraživanjima, očekivano je da će razgradnja MP-a biti bolja sa što dužim vremenom izlaganja uvjetima procesa.⁴² U radu *Luo i suradnika*³⁸, zaključeno je da dulje vrijeme razgradnje površine MP-a rezultira povećanim intenzitetom C=O skupine u FTIR spektrima, a isto su uočili *Mao i suradnici*⁸³ koji su zaključili kako s porastom vremena razgradnje raste intenzitet pikova koji pripadaju skupinama koje sadrže kisik.

S obzirom na sve navedeno, može se zaključiti da su potrebna dodatna istraživanja kako bi se utvrdili optimalni uvjeti razgradnje za pojedinu vrstu MP-a jer stupanj razgradnje ovisi o svojstvima i karakteristikama svakog polimera. Predlaže se i ispitivanje šireg područja pH – vrijednosti. Potrebno je ispitati utjecaj svakoga faktora pojedinačno kako bi se moglo govoriti o zasebnom utjecaju svakoga faktora jer ovim pristupom se mogu odrediti samo utjecaji kombiniranih uvjeta razgradnje MP-a.

5.3. TOC analiza

U tablici 18 nalaze se vrijednosti TOC-a koje su određene u vodenim fazama SP PVC-a i uzoraka PVC-a nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa. Što su procesni uvjeti provođenja UV-C/H₂O₂ procesa bliži optimalnim uvjetima koji su određeni u programu *Design Expert* 7.1.5., vrijednosti TOC-a su bile veće. Navedeno je u skladu s očekivanjem, s obzirom da prilikom razgradnje MP-a, uslijed generiranja reaktivnih hidroksilnih radikala, dolazi do fragmentacije⁷³ iste i cijepanja polimernog lanca te otapanja organskog ugljika u vodi.⁹¹ Uočen je trend promjene koncentracije TOC-a u analiziranim vodenim fazama MP-a nakon razgradnje, s obzirom na procesne uvjete pri kojima je AOP proveden. Najveća promjena koncentracije TOC-a u vodenoj fazi PVC-a, nakon razgradnje u odnosu na SP, dobivena je pri uvjetima najdužeg vremena razgradnje (90 min) te srednjoj vrijednosti koncentracije H₂O₂ (10,5 mM), a iznosila je 4,29 mg/L.

Vrijednosti TOC-a za uzorke vodenih faza PS-a nakon razgradnje se ne razlikuju značajno od one vrijednosti koja je dobivena za uzorak SP PS-a te se stoga nisu ni navodile. Pretpostavlja se da je zbog prisutnosti aromatskog prstena u strukturi PS-a njegova fragmentacija manje izražena u odnosu na PVC.⁴¹ Razgradnja PVC-a je izraženija zbog lake deklorinacije i jednostavne alifatske polimerne strukture.⁴² Osim toga, prisutnost benzenskog prstena, utječe na ograničenu rotaciju oko jednostrukih veza u polimernom lancu PS-a, zbog čega navedena vrsta MP-a ima ukrućenu nesavitljivu konformaciju.⁴² Samim time, fragmentacija i mineralizacija PS-a su otežane te je porast koncentracije TOC-a nakon provedenog UV-C/H₂O₂ procesa minimalan, a osjetljivost uređaja nije dovoljna da bi se tako male promjene mogle mjeriti.

5.4. Raspodjela veličina čestica

Raspodjela veličina čestica MP-a provedena je s ciljem određivanja stupnja razgradnje čestica, odnosno kako bi se utvrdilo dolazi li prilikom provedbe UV-C/H₂O₂ procesa do fragmentacije čestica MP-a, odnosno nastajanja čestica manjih dimenzija.

Raspodjela veličina prikazana je u grafikonima na slikama 34 – 37. Za čestice PS-a može se vidjeti kako je najveći udio čestica prije provedbe AOP-a u rasponu do 60 μm, a za čestice PVC-a to je raspon između 10 - 80 μm (Slike 34 i 36).

Iz dobivenih grafikona PS-a (Slika 35) i PVC-a (Slika 37) nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa pri optimalnim uvjetima razgradnje, uočava se stvaranja većeg broja čestica MP-a veličine < 10 μm u odnosu na početni uzorak kod obje vrste MP-a. Veća promjena u veličini, odnosno njihove raspodjele uočava se kod PVC-a gdje dolazi do znatnog porasta broja čestica < 10 μm. Generalno gledano, nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa i dalje su prisutne čestice MP-a većih dimenzija, dakle nije došlo do njihove značajne fragmentacije. Prema radu *Songa i suradnika*¹¹⁵ pretpostavlja se da bi veća fragmentacija MP-a bila moguća uz dodatnu primjenu mehaničkih sila.

Kod PVC-a je uočeno nastajanje više čestica s manjim rasponom veličina u odnosu na PS što ukazuje da je fragmentacija značajnija kod uzorka PVC-a. Dobiveni rezultati slažu se s rezultatima TOC analize kojima se potvrđuje da primjenom UV-C/H₂O₂ procesa ne dolazi do potpune mineralizacije MP-a te da je PVC osjetljiviji na dane uvjete razgradnje.

5.5. SEM analiza

Elektronskom pretražnom mikroskopijom (SEM) pratile su se promjene na površinama čestica PS-a i PVC-a prije i nakon provedbe razgradnje UV-C/H₂O₂ procesa. SEM mikrografije prikazane su na slikama 38-41.

Na SEM mikrografima PS-a i PVC-a prije provedbe AOP-a (Slike 38 i 42) uočavaju se neravnine na površini. Ta pojava nastaje kao posljedica usitnjavanja čestica MP-a u kriomlinu prilikom čega je došlo do oštećenja glatke površine granula plastike. Na mikrografima PS-a (Slika 39) i PVC-a (Slika 41) nakon provedbe razgradnje UV-C/H₂O₂ procesom pri optimalnim uvjetima, na površini čestica primijećena je pojava većeg broja jama i pukotina. Promjena morfologije površine i dodatno oštećenje površine u skladu je s literaturnim podacima⁷³ gdje su iste posljedice uočene nakon izlaganja čestica plastike UV zračenju i djelovanju oksidansa. Uspoređujući stupanj razgradnje kod obje vrste MP-a prema odgovarajućim mikrografima, vidi se kako je promjena morfologije površine uočljivija kod čestica PVC-a. Prema radu *Maoa i suradnika*⁸³, što je duže vrijeme razgradnje MP-a, odnosno izlaganje UV zračenju, površina MP-a postaje hrapavija te se stvara više pukotina koje postaju sve šire.

5.6. GPC analiza

Kako bi se odredila promjena molekulske mase uzorka PS-a, odnosno fragmentacija PS-a njegovim izlaganjem AOP-u, primijenjena je metoda kromatografije isključenjem. Dva su osnovna mehanizma razgradnje polimernih uzoraka, površinska razgradnja i razgradnja u masi materijala.¹¹⁶ Razgradnju u masi materijala karakterizira znatna promjena molekulskih masa polimernih molekula prije nego se znatno promijeni masa uzorka. Karakteristika površinske razgradnje jest promjena mase uzoraka, dok se molekulska mase ne mijenja.¹¹⁶

Za PVC nije bilo moguće provesti GPC analizu, jer otapanje u THF-u nije bilo potpuno. Pri razgradnji MP-a očekivana je fragmentacija i stvaranje molekula manjih molekulskih masa te smanjenje molekulske mase PS-a nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa pri optimalnim uvjetima.⁴² Vrijednost brojčanog prosjeka molekulskih masa PS-a nakon razgradnje se ne mijenja bitno u odnosu na vrijednost brojčanog prosjeka molekulskih masa PS-a prije razgradnje, što znači da razgradnja PS-a uslijed provedbe UV-C/H₂O₂ procesa pri danim uvjetima nije značajna. Navedeno je u skladu s očekivanjima, s obzirom na strukturu polimera PS-a i prethodnim analizama. Stupanj disperznosti polimera se nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa blago smanjio (Tablica 19). S obzirom da nije došlo do značajne promjene molekulske mase nakon razgradnje pri optimalnim uvjetima, pretpostavlja se da je došlo samo do površinske razgradnje PS-a što je i utvrđeno prethodnim analizama. Na slici 42 prikazane su dobivene diferencijalne krivulje raspodjele molekulskih masa za početni uzorak PS-a i uzorak PS-a nakon razgradnje pri optimalnim uvjetima. Zbog blagog pomaka diferencijalne krivulje PS-a udesno nakon razgradnje, odnosno smanjenja masenog prosjeka molekulskih masa, pretpostavljena je minimalna razgradnja. Međutim, iz dobivenih diferencijalnih krivulja raspodjele mase pretpostavlja se kako nije došlo do značajnog smanjenja molekulske mase PS-a nakon provedbe UV-C/H₂O₂ procesa. Dakle, provođenje UV-C/H₂O₂ procesa pri optimalnim uvjetima ne dovodi do potpune mineralizacije PS-a, već samo do površinske razgradnje. Rezultati dobiveni GPC analizom su u skladu s provedenim FTIR, TOC i SEM analizama za uzorke PS-a.

6. ZAKLJUČAK

Napretkom industrije dolazi do sve većih potreba za plastikom. Njezina proizvodnja i potrošnja svakodnevno raste. Plastični otpad koji završi u okolišu podložan je okolišnim utjecajima koji uzorkuju promjenu svojstava i fragmentaciju plastike čime nastaje mikroplastika (MP). Zbog veličine čestica i velike specifične površine, MP-a je pogodna za adsorpciju štetnih tvari te se uslijed bioakumulacije toksični utjecaj na žive organizme povećava. U svrhu uklanjanja MP-a iz okoliša, razmatra se primjena naprednih oksidacijskih procesa (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs). Takvim procesima nastaju visoko reaktivni radikali koji imaju mogućnost promijeniti morfologiju površine i djelomično razgraditi čestice MP-a, što može ubrzati daljnju razgradnju.

Cilj ovog istraživanja bio je odrediti optimalne uvjete za razgradnju MP-a, PS-a i PVC-a, veličine čestica manjih od 90 μm , provedbom UV-C/H₂O₂ procesa. Ispitalo se četiri faktora za koje se pretpostavljalo da će imati utjecaja na razgradnju MP-a. Eksperiment se proveo prema Box–Behnken dizajnu, a optimalni uvjeti određeni su korištenjem programskog paketa *Design Expert 7.1.5*. Optimalni uvjeti za razgradnju PS-a su vrijeme trajanja UV-C/H₂O₂ procesa 82,62 min pri koncentraciji H₂O₂ od 19,54 mM za masu PS-a 30,42 mg i pH – vrijednost medija 6,25. Optimalni uvjeti za razgradnju PVC-a primjenom UV-C/H₂O₂ procesa su vrijeme trajanja procesa 89,84 min pri 9,72 mM koncentraciji H₂O₂ za masu PVC-a od 34,26 mg uz pH – vrijednost medija 7,03. Provedenim analizama je utvrđena minimalna razgradnja MP-a. UV-C/H₂O₂ proces najviše je utjecao na površinsku razgradnju čestica, što je potvrđeno SEM i GPC analizom. Dok za PS nije bilo moguće izmjeriti preniske koncentracije organskog ugljika, TOC analiza je ukazala na značajniju razgradnju PVC-a. GPC analizom PS-a nisu uočene značajnije promjene molekulske mase.

S obzirom na navedeno, može se zaključiti da UV-C/H₂O₂ proces nije pogodan za potpunu mineralizaciju i uklanjanje ispitanih vrsta MP-a iz vodenih sustava. Međutim, zbog površinske razgradnje i fragmentacije čestica, navedeni proces se predlaže kao predtretman MP-a. Izgledno je da pravi potencijal UV-C/H₂O₂ procesa ne leži u njegovoj zasebnoj primjeni, već u kombinaciji s drugim, ekološki prihvatljivim procesima, poput biorazgradnje. Takvim pristupom bi se ujedno smanjila količina kemikalija primijenjena u UV-C/H₂O₂ procesa te bi se cjelovit proces uklanjanja približio ideji zelene kemije i održivosti.

7. ZAHVALA

Prvenstveno se zahvaljujemo našem mentoru izv. prof. dr. sc. Šimi Ukiću što nas je primio pod svoje mentorstvo te nam omogućio izradu rada za Rektorovu nagradu i prenio nam razna znanja koja su uvelike olakšala rad u laboratoriju i pisanje ovoga rada.

Zahvaljujemo asistentici Kristini Bule, mag. ing. oecoing. koja nam je pružila veliku podršku i pomoć te pokazala izrazito strpljenje tijekom izrade ovoga rada. Također, joj se zahvaljujemo na danim smjernicama i uputama koje su bile od velikog značaja te su doprinjele ovome radu.

Zahvaljujemo se dr. sc. Matiji Cvetniću na danim savjetima te uloženom vremenu i trudu da nam prenese svoja znanja koja su bila od velike pomoći pri izradi rada.

Također, zahvaljujemo se svima sa Zavoda za analitičku kemiju koji su svojom pozitivnom energijom, razumijevanjem i susretljivošću pomogli te značajno olakšali provođenje pokusa u laboratoriju.

Na kraju, veliko hvala našim obiteljima, kolegicama, dečkima Antoniju i Brunu i prijateljima koji su pokazali veliko strpljenje i pružili nam bezuvjetnu podršku.

Hvala Vam što ste bili uz nas, tjerovali nas da ne odustanemo i što ste vjerovali u nas!

8. LITERATURA

1. A. G. Kumar, K. Anjana, M. Hinduja, K. Sujitha, G. Dharani, (2019), *Review on plastic wastes in marine environment – Biodegradation and biotechnological solutions*, Marine Pollution Bulletin, 150, 110733.
2. D. Klingelhöfer, M. Braun, D. Quarcoo, D. Brüggmann,, D. A. Groneberg, (2020), *Research landscape of a global environmental challenge: Microplastics*, Water Research, 170, 115358.
3. S. L. Wright, F. J. Kelly, (2017), *Plastic and human health: a micro issue*, Environmental Science & Technology, 51(12), str. 6634-6647.
4. I. A. Ricardo, E. A. Alberto, A. H. Silva Junior, D. L. P. Macuvele, N. Padoin, C. Soares, H. G. Riella, M. C. V. M. Starling, A. G. Trovo, (2021), *A critical review on microplastics, interaction with organic and inorganic pollutants, impacts and effectiveness of advanced oxidation processes applied for their removal from aqueous matrices*, Chemical Engineering Journal, 424, 130282.
5. Y. Deng, R. Zhao, (2015), *Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment*, Current Pollution Reports, 1(3), str. 167-176.
6. Z. Janović, (1997), *Polimerizacije i polimeri: Polimerizacijske reakcije, procesi i materijali*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, str. 110-134.
7. T. Nguyen, (2019), *Evaluation of environmental conditions on the sorption of PAHs onto synthetic and natural fibres*, Master's thesis in Environmental Toxicology and Chemistry, Norwegian University of Science and Technology, Norveška, str. 1-26.
8. C. Espinosa, M. A. Esteban, A. Cuesta, (2016), *Microplastics in Aquatic Environments and Their Toxicological Implications for Fish*. Toxicology - New Aspects to This Scientific Conundrum.
9. Z. Janović, (1997), *Polimerizacije i polimeri: Polimeri radikalnih polimerizacija*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, str. 317-368.
10. <https://www.quora.com/What-is-the-Structure-of-Polystyrene> (pristupljeno 23.10.2020.)
11. <https://sciencestruck.com/polystyrene-properties> (pristupljeno 23.10.2020.)
12. <https://www.britannica.com/science/polyvinyl-chloride> (pristupljeno 25.10.2020.)

13. <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinyl-chloride-pvc-plastic> (pristupljeno 25.10.2020.)
14. <https://pvc.org/about-pvc/pvcs-physical-properties> (pristupljeno 25.10.2020.)
15. I. Chubarenko, A. Bagaev, M. Zobkov, E. Esiukova, (2016), *On some physical and dynamical properties of microplastic particles in marine environment*, Marine Pollution Bulletin, 108 (1-2), str. 105-112.
16. J. Sun, X. Dai, Q. Wang, M. C. M. van Loosdrecht, B. J. Ni, (2019), *Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal*, Water Research, 152 str. 21-37.
17. C. B. Crawford, B. Quinn, *Microplastic Pollutants: Microplastics, standardisation and spatial distribution*, Amsterdam, 2017, str. 101-130.
18. <https://portals.iucn.org/library/sites/library/files/documents/2017-002-En.pdf> (pristupljeno 16.12.2020.)
19. H. Westphalen, A. Abdelrasoul, *Water Challenges of an Urbanizing World: Challenges and Treatment of Microplastics in Water*, 2018.
20. K. L. Law, R. C. Thompson, (2014), *Microplastics in the seas*, Science, 345 (6193), str. 144-145.
21. K. Waldschläger, S. Lechthaler, G. Stauch, H. Schüttrumpf, (2020), *The way of microplastic through the environment – Application of the source-pathway-receptor model (review)*, Science of the Total Environment, 713, 136584.
22. M. Cole, P. Lindeque, C. Halsband, T. S. Galloway, (2011), *Microplastics as contaminants in the marine environment: A review*, Marine Pollution Bulletin, 62 (12), str. 2588-2597.
23. S. Galafassi, L. Nizzetto, P. Volta, (2019), *Plastic sources: A survey across scientific and grey literature for their inventory and relative contribution to microplastics pollution in natural environments, with an emphasis on surface water*. Science of The Total Environment, 693, 133499.
24. https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf (pristupljeno 16.12.2020.)

25. S. Klein, I. K. Dimzon, J. Eubeler, T. P. Knepper, (2017), *Analysis, Occurrence, and Degradation of Microplastics in the Aqueous Environment*, *Freshwater Microplastics*, 58, str. 51-67.
26. <https://www.theguardian.com/environment/2019/aug/22/microplastics-in-water-not-harmful-to-humans-says-who-report> (pristupljeno 17.12.2020.)
27. M. Pirsaebeha, H. Hossini, P. Makhdoumi, (2020), *Review of microplastic occurrence and toxicological effects in marine environment: Experimental evidence of inflammation*, *Process Safety and Environmental Protection*, 142, str. 1-14.
28. H. S. Auta, C. Emenike, S. Fauziah, (2017), *Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions*. *Environment International*, 102, str. 165-176.
29. M. Hui, P. Shengyan, L. Shibin, B. Yingchen, S. Mandal, X. Baoshan, (2020), *Microplastics in aquatic environments: Toxicity to trigger ecological consequences*, *Environmental Pollution*, 261, 114089.
30. V. Godoy, M. A. Martín-Lara, M. Calero, G. Blázquez, (2019), *Physical-chemical characterization of microplastics present in some exfoliating products from Spain*, *Marine Pollution Bulletin*, 139, str. 91-99.
31. C. Espinosa, M. A. Esteban, A. Cuesta, *Microplastics in Aquatic Environments and Their Toxicological Implications for Fish*, *Toxicology - New Aspects to This Scientific Conundrum*, 2016.
32. M. Cherif Lahimer, N. Ayed, J. Horriche, S. Belgaied, (2017), *Characterization of plastic packaging additives: Food contact, stability and toxicity*, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, str. 1938-1954.
33. J. Li, K. Zhang, H. Zhang, (2018), *Adsorption of antibiotics on microplastics*, *Environmental Pollution*, 237, str. 460-467.
34. A. L. Andrady, (2011), *Microplastics in the marine environment*, *Marine Pollution Bulletin*, 62 (8), str. 1596-1605.
35. T. H. Pham, H. T. Do, L. A. Phan Thi, P. Singh, P. Raizada, J. Chi-Sheng Wu, V. H. Nguyen, (2020), *Global challenges in microplastics: From fundamental understanding to advanced degradations toward sustainable strategies*, *Chemosphere*, 267, 129275.

36. K. H. Webb, J. Arnott, J. R. Crawford, P. E. Ivanova, (2013), *Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate)*, *Polymers*, 5 (1), str. 1-18.
37. A. L. Andrady, *Plastics and Environmental Sustainability*, John Wiley & Sons, 2015, str. 147-157.
38. H. Luo, Y. Zhao, Y. Li, Y. Xiang, D. He, X. Pan, (2020), Aging of microplastics affects their surface properties, thermal decomposition, additives leaching and interactions in simulated fluids, *Science of the Total Environment*, 714.
39. J. Nicholson, *The Chemistry of Polymers: Polymer Degradation*, Royal Society of Chemistry, London, 2006, str. 117-129.
40. P. Liu, L. Qian, H. Wang, X. Zhan,; K. Lu, Gu, G. Cheng, G. Shixiang, (2019), *New Insights into Aging Behavior of Microplastics Accelerated by Advanced Oxidation Processes*, *Environmental Science & Technology*, 53 (7), str. 3579-3588.
41. B. Gewert, M. M. Plassmann, M. MacLeod, (2015), *Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment*, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(9), str. 1513-1521.
42. H. Kaczmarek, M. Swiatek, A. Kaminska (2004), *Modification of polystyrene and poly(vinyl chloride) for the purpose of obtaining packaging materials degradable in the natural environment*, *Polymer Degradation and Stability*, 83, str. 35-45.
43. <https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Aging+of+Polymers> (pristupljeno 11.11.2020.)
44. <https://www.polymersolutions.com/blog/aging-plastics> (pristupljeno 11.11.2020.)
45. <https://www.engineeringcivil.com/plastic-cracking-of-concrete.html> (pristupljeno 27.11.2020.)
46. M. Dong,; Q. Zhang, X. Xing, W. Chen, Z. She, Z. Luo, (2020), *Raman spectra and surface changes of microplastics weathered under natural environments*. *Science of The Total Environment*, 739, 139990.
47. G. Wypych, *Microscopic Mechanisms of Damage Caused by Degradants*, *Atlas of Material Damage*, 2012, str. 105-283.

48. G. Wypych, *PVC Formulary: Environmental Stress Cracking*, ChemTec Publishing, Ontario, Canada, 2014.
49. J. Jansen, (2015), *Plastic Failure through Environmental Stress Cracking*, Plastic Engineering, str. 30-35.
50. W. S. Choong, T. Hadibarata, D. K. Ho Tang, (2021), *Abundance and Distribution of Microplastics in the Water and Riverbank Sediment in Malaysia – A Review*, Biointerface Research in Applied Chemistry, 11 (4), str. 11700-11712.
51. T. S. Tofa, K. L. Kunjali, S. Paul, J. Dutta, (2019), *Visible light photocatalytic degradation of microplastic residues with zinc oxide nanorods*, Environmental Chemistry Letters 17, str. 1341-1346.
52. V. T. Wallder, *Aging Problems of Plastics*, Bell Laboratories Record, <http://wedophones.com/TheBellSystem/pdf/plastics.pdf>
53. J. A. Harvey, *Handbook of Environmental Degradation of Materials: Chemical and physical aging of plastics*, 2005, str. 153-163.
54. J. M. Hutchinson, (1994), *Physical aging of polymers*, Progress in Polymer Science, 20 (4), str. 703-760.
55. <https://www.ptonline.com/articles/the-mystery-of-physical-aging-part-1> (pristupljeno 14.11.2020.)
56. L. C. E. Struik, (1977), *Physical Aging in Plastics and Other Glassy Materials*, Polymer Engineering and Science, 17 (3), str. 165-173.
57. Y. Sun, J. Yuan, T. Zhou, Y. Zhao, F. Yu, J. Ma (2020), *Laboratory simulation of microplastics weathering and its adsorption behaviors in an aqueous environment: A systematic review*. Environmental Pollution, 114864.
58. R. Kaur, A. Talan, B. Tiwari, S. Pilli, B. Sellamuthu, R. D. Tyagi, R. D. (2020), *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Constructed wetlands for the removal of organic micro-pollutants*, Emerging Organic Micro-pollutants, str. 87-140.
59. G. S. Wang, S.T. Hsieh, and C.S. Hong, (2000), *Destruction of humic acid in water by UV light - Catalyzed oxidation with hydrogen peroxide*. Water Research 34(15), str. 3882-3887.

60. P. D. Phonsy, *Investigations of Advanced Oxidation Processes as potential environment friendly techniques for the degradation of plastic pollutants*, Ph.D. Thesis under the Faculty of Environmental Studies, 2018.
61. J. L. Wang, L. J. Xu, , (2012), *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application*, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(3), str. 251-325.
62. M. A. Oturan, J. J. Aaron, (2014), *Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review*, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), str. 2577-2641.
63. R. Munter, (2001), *Advanced Oxidation Processes-Current Status and Prospects*, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry*, 50, 2, str. 59-80.
64. A. K. Biń, S. Sobera-Madej, (2012), *Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV-C/H₂O₂ and O₃) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment*, *Ozone: Science & Engineering*, 34(2), str. 136-139.
65. J. C. Mierzwa, R. Rodrigues, A. C. S. C. Teixeira, *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: UV-Hydrogen Peroxide Processes*, University of Sao Paulo, Sao Paulo, 2018, str. 13-48.
66. P. D. Phonsy, *Investigations on Advanced Oxidation Processes as potential environment friendly techniques for the degradation of plastic pollutants: Degradation of Plastics*, Cochin University of Science and Technology, Kerala, India, 2018, str. 25-46.
67. B. Grote, *Application of Advanced Oxidation Processes (AOP) in Water Treatment*, 37th Annual Qld Water Industry Operations Workshop Parklands, Gold Coast, 2012, str. 18-23.
68. E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, (2003), *Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge*, *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1-3), str. 91-106.
69. G. Wang, (2000) *Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide*. *Water Research*, 34 (15), str. 3882-3887.
70. A. Bratovčić, (2019), *Degradation of Micro- and Nano-Plastics BY Photocatalytic Methods*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications*, 3 (3), str. 1-9.

71. G. Centi, S. Perathoner, *Advanced Oxidation Processes in Water Treatment, u: Handbook Of Advanced Methods And Processes In Oxidation Catalysis*, London, 2014.
72. M. I. Litter, *Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*, The Handbook of Environmental Chemistry, 2, 2005, str. 325-366.
73. T. Hüffer, A. K. Weniger, T. Hofmann, (2018), *Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles*, Environmental Pollution, 236, str. 218-225.
74. H.G. Merkus, *Particle size measurements; fundamentals, practice, quality*. Springer Science and Business Media B.V., Dordrecht, The Netherlands, 2009.
75. J. P. M. Syvitski, *Principles, Methods and Applications of Particle Size Analysis*, Cambridge University Press 2007.
76. A. Mazzoli, G. Moriconi, (2014), *Particle size, size distribution and morphological evaluation of glass fiber reinforced plastic (GRP) industrial by-product*, Micron, 67, str. 169-178.
77. W. Wang, J. Wang, (2018), *Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 108, str. 195-202.
78. L. G. Wade, *Organska kemija, Školska knjiga*, Zagreb, 2017.
79. A. Käßler, D. Fischer, S. Oberbeckmann, G. Schernewski, M. Labrenz, K.-J. Eichhorn, B. Voit, (2016), *Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both?* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 408(29), str. 8377-8391.
80. W. J. Shim, S. H. Hong, S. Eo, (2016), *Identification methods in microplastic analysis: A review*, Analytical Methods, 9(9), str. 1384-1391.
81. P. Pages, *Thermal analysis. Fundamentals and applications to material characterization: Characterization of polymer materials using FT-IR and DSC techniques*, 2005, str. 121-140.
82. T. Hüffer, A. K. Weniger, T. Hofmann, *Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles*, Environmental Pollution, 2018, 236, str. 218-225.
83. R. Mao, M. Lang, X. Yu, R. Wu, X. Yang, X. Guo, (2020), *Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals*, Journal of Hazardous Materials, 122515.

84. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, Introduction to Spectroscopy: Infrared Spectroscopy, USA, 2001, str. 13-101.
85. <https://www.impact-solutions.co.uk/plastic-testing/testing-capabilities-list/various-material-analysis-2/scanning-electron-microscopy> (pristupljeno 3.12.2020.)
86. S. Kurajica, S. Lučić Blagojević, Uvod u nanotehnologiju: Karakterizacija na nanorazini, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
87. J. Wagner, Z.-M. Wang, S. Ghosal, C. M. Rochman, M. Gassel, S. Wall, (2016), *Novel Method for the Extraction and Identification of Microplastics in Ocean Trawl and Fish Gut Matrices*, Analytical Methods, 9(9), str. 1479-1490.
88. K. Zhang, J. Su, Jing, X. Xiong, X. Wu, Xiang, C. Wu, J. Liu, (2016), *Microplastic pollution of lakeshore sediments from remote lakes in Tibet plateau, China*, Environmental Pollution, 219, str. 450-455.
89. E. Lember, K. Pachel, E. Loigu, (2019), *Removal of heavy metals and total organic carbon from wastewater using powdered activated carbon*, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 68 (1), str. 100-110.
90. https://internal.custhelp.com/ci/okcsFattach/get/1018805_6 (pristupljeno 29.12.2020.)
91. L. Zhu, S. Zhao, T. B. Bittar, A. Stubbins, D. Li, (2020), *Photochemical dissolution of buoyant microplastics to dissolved organic carbon: Rates and microbial impacts*, Journal of Hazardous Materials, 383, 121065.
92. C. Romera-Castillo, M. Pinto, T. M. Langer, X. A. Álvarez-Salgado, G. J. Herndl, (2018), *Dissolved organic carbon leaching from plastics stimulates microbial activity in the ocean*, Nature Communications, 9(1).
93. N. P. Cheremisinoff, Condensed Encyclopedia of Polymer Engineering Terms: *Gel permeation chromatography*, Noyesa, New Jersey, 2001, str. 112-115.
94. Z. Janović, (1997), *Polimerizacije i polimeri: Molekulne mase i raspodjela molekulnih masa*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, str. 29-33.
95. https://www.waters.com/waters/en_US/Size-exclusion-chromatography-%28SEC%29-Gel-Permeation-Chromatography-%28GPC%29Guide/nav.htm?cid=10167568&locale=en_US (pristupljeno 15.2.2021.)

96. https://hr.wikipedia.org/wiki/Kromatografija_isklju%C4%8Denjem (pristupljeno 16.2.2021.)
97. T. Biver, S. Bianchi, M.R. Carosi, A. Ceccarini, A. Corti, E. Manco, V. Castelvetro, (2018), *Selective determination of poly(styrene) and polyolefin microplastics in sandy beach sediments by gel permeation chromatography coupled with fluorescence detection.*, Marine Pollution Bulletin, 136, str. 269-275.
98. J. R. Wagner, E. M. Mount, H. F. Giles, *Design of Experiments*, Extrusion, 2019, str. 291-308.
99. M. Cavazzuti, (2012), *Design of Experiments*, Optimization Methods, str. 13-42.
100. S. L. C. Ferreira, R. E. Bruns, H. S. Ferreira, G. D. Matos, J. M. David, G. C. Brandao, E. G. P. da Silva, L. A. Portugal, P. S. dos Reis, A. S. Souza, W. N. L. dos Santos, *Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods*, Analytica Chimica Acta, 2007, 597, str. 179-186.
101. <https://www.weibull.com/hotwire /issue130/hottopics130.htm> (pristupljeno 10.12.2020.)
102. <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3362.htm> (pristupljeno 10.12.2020.)
103. J. Arnerić, Kristijan Potrka, *Modeli analize varijance (ANOVA)*, 2019.-2020., Matematičko-fizički list, LXX 1
104. <https://www.statisticssolutions.com/manova-analysis-anova/> (pristupljeno 16.2.2021.)
105. <https://www.statisticshowto.com/probability-and-statistics/hypothesis-testing/anova/> (pristupljeno 16.2.2021.)
106. L. Cai, J. Wang, J. Peng, Z. Wu, X. Tan, (2018), *Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments*, Science of The Total Environment, 628, str. 740-747.
107. E. J. Park, B. C. Park, Y. J. Kim, A. Canlier, T. S. Hwang, (2018), *Elimination and Substitution Compete During Amination of Poly(vinyl chloride) with Ehtylenediamine: XPS Analysis and Approach of Active Site Indeks*, Macromolecular Research, 13233.

108. B. Cao, Y. Sun, J. Guo, S. Wang, J. Yuan, S. Esakkimuthu, Q. Wang, (2019), *Synergistic effects of co-pyrolysis of macroalgae and polyvinyl chloride on bio-oil/bio-char properties and transferring regularity of chlorine*, Fuel, 246, str. 319-329.
109. GAFTI Analytical Method, *Determination of Polyvinyl Chloride (PVC) by FTIR*, str. 1-13.
110. G. Dan, Z. H. Zhang, X. A. Zeng, Z. Han, W. B. Luo, C. Tang, S. Y. Quek, (2014)., *Synergetic Effects of Pulsed Electric Field and Ozone Treatments on the Degradation of High Molecular Weight Chitosan*, International Journal of Food Engineering, 10(4).
111. L. Zhou, T. Wang, G. Qu, H. Jia, L. Zhu, (2020), *Probing the aging processes and mechanisms of microplastic under simulated multiple actions generated by discharge plasma*, Journal of Hazardous Materials, 398, 122956.
112. I. Taverniers, M. De Loose, E. Van Bockstaele, (2004), *Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 23(8), str. 535-552.
113. R. H. Myer, D. C. Montgomery, *Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Usign Designed Experiments*, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, SAD, 2002.
114. M. Prica, A. Tubić, M. Lončarski, V. Gvoić, S. Vasiljević, Ž. Pavlović, J. Agbaba, (2020), *Application of advanced oxidation process for the removal of synthetic water-based printing dye and microplastics from aqueous solution*, 10th International Symposium on Graphic Engineering and Design.
115. Y. K. Song, S. H. Hong, M. Jang, G. M. Han, S. W. Jung, W. J. Shim, (2017), *Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type*, Environmental Science & Technology, 51(8), str. 4368-4376.
116. R. Blažić, A. Ressler, D. Žagar, (2015), *In vitro enzimaska razgradnja poli(ϵ -kaprolaktona) i PCL/GEL mješavine za biomedicinsku primjenu*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Sažetak

Autori: Lorena Valek i Katarina Stipković

Razgradnja mikroplastike primjenom UV-C/H₂O₂ procesa

Uslijed intenzivne i kontinuirane uporabe plastike te neadekvatnog zbrinjavanja plastičnog otpada, globalno se povećava količina plastike u okolišu. Najveću prijetnju predstavljaju čestice plastike manje od 5 mm koje se nazivaju mikroplastikom (MP). MP u okolišu ima štetan utjecaj na organizme i ekosustav u cijelini.

S obzirom da klasične metode obrade voda nisu dovoljno učinkovite u uklanjanju MP-a, u novije se vrijeme ispituje primjena naprednih oksidacijskih procesa (eng. *Advanced Oxidation Processes*, AOP). AOP-i su procesi u kojima, pod utjecajem energije, dolazi do stvaranja vrlo reaktivnih radikalnih vrsta kao što su, primjerice, hidroksilni radikali. Nastali radikali su u mogućnosti potpuno ili djelomično razgraditi organske onečišćujuće tvari iz vodenih medija.

U ovome radu ispitana je razgradnja MP čestica polistirena (PS) i poli(vinil-klorida) (PVC), veličina manjih od 90 μm, primjenom UV-C/H₂O₂ procesa. Eksperimenti su provedeni prema Box–Behnken dizajnu. Čestice MP-a okarakterizirane su FTIR, SEM i GPC analizom, a vodena faza TOC analizom. Određena je i raspodjela veličina čestica prije i nakon razgradnje. Optimalni uvjeti UV-C/H₂O₂ procesa za razgradnju MP-a određeni su u računalnom programu *Design Expert 7.1.5*.

Rezultati istraživanja pokazali su da je primjenom UV-C/H₂O₂ procesa moguće ostvariti razgradnju mikročestica PS-a i PVC-a. No, pri primjenjenim uvjetima utvrđena je tek djelomična fragmentacija čestica i njihova površinska razgradnja. Veća razgradnja postignuta je u slučaju PVC-a. Za obje plastike utvrđena je ovinost efikasnosti razgradnje o koncentraciji oksidansa i vremenu trajanja procesa.

Ključne riječi: Mikroplastika; Napredni oksidacijski procesi; Polistiren; Poli(vinil-klorid); UV-C/H₂O₂ razgradnja

Abstract

Authors: Lorena Valek and Katarina Stipković

Microplastic degradation by UV-C/H₂O₂ process

Due to the intensive and continuous use of plastic materials and inadequate disposal of related waste, the amount of plastics in the environment is increasing globally. The biggest threat to the environment is posed by plastic particles smaller than 5 mm, called microplastics (MP). Once in the environment, MP causes various adverse effects on organisms and has a negative effect on the entire ecosystem.

The conventional water treatment methods are not efficient enough in MP removal from polluted waters. Therefore, application of advanced oxidation processes (AOPs) in MP removal have been recently tested. AOPs are processes in which, under the influence of energy, highly reactive radicals are formed (for example, hydroxyl radicals). These radicals are able to degrade (completely or partially) organic pollutants from aqueous media.

In this research, AOP degradation of polystyrene (PS) and poly(vinyl chloride) (PVC) particles, with sizes below 90 µm, was tested by UV-C/H₂O₂ process. The experiments were performed according to the Box–Behnken experimental design. Tested MP particles were characterized by FTIR, SEM and GPC analysis and the water phase was analyzed by TOC. The particle size distribution was determined before and after the degradation. Optimal conditions for UV-C/H₂O₂ degradation of PS and PVC microparticles were determined by computer program *Design Expert 7.1.5*.

The results of the research confirmed the degradation of PS and PVC microparticles in the case of applied UV-C/H₂O₂ processes. However, only partial fragmentation and surface degradation were detected under the applied conditions. The degradation efficiency varied depending on the type of the applied plastics. Higher degradation was achieved for PVC particles. The effect of oxidant concentration and duration of the oxidation treatment was evident for both plastics.

Key words: Microplastic; Advanced oxidation process; Polystyrene; Poly(vinyl chloride); UV-C/H₂O₂ degradation

Životopis

Lorena Valek rođena je 3. lipnja 1998. u Zagrebu. Osnovnu školu Josipa Zorića pohađala je u Dugom Selu, a 2013. godine upisuje VII. gimnaziju u Zagrebu. Maturirala je 2017. godine nakon čega upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer Primijenjene kemije. Po završetku druge godine studija odrađuje praksu u Centru za forenzička ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“. Po završetku preddiplomskog studija 2020. godine stekla je akademski naziv Sveučilišna prvostupnica (*baccalaurea*) primijenjene kemije (univ. bacc. appl. chem.) uz pohvalu (*cum laude*).

Katarina Stipković rođena je 27. svibnja 1998. u Zagrebu. Pohađala je Osnovnu školu „Ljubo Babić“ u Jastrebarskom, a 2013. upisuje Opću gimnaziju u Jastrebarskom. Maturirala je 2017. nakon čega upisuje studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Po završetku druge godine studija, odradila je stručnu praksu u tvrtki Jamnica plus d.o.o. Po završetku preddiplomskog studija 2020. godine, stekla je akademski naziv Sveučilišna prvostupnica (*baccalaurea*) primijenjene kemije (*univ. bacc. appl. chem.*) uz veliku pohvalu (*magna cum laude*). 2020. godine dobila je nagradu za najbolju studenticu preddiplomskog studija Primijenjena kemija generacije 2019./2020.