



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Nikolina Peranić

# **Adsorpcija okolišnih kemikalija na čestice mikro- i nanoplastike**

**Kemijski seminar I**

Poslijediplomski sveučilišni studij Fizikalna kemija

Izrađen prema: T. Atugoda et al., *Environ. Int.* **149** (2021)

Zagreb, 2022.

# Sadržaj

<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Nastajanje mikro- i nanoplastike.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Adsorpcija na površinu plastike .....</b>	<b>3</b>
2.2.1. <i>Utjecaj okolišnih čimbenika na adsorpciju.....</i>	<i>4</i>
2.2.2. <i>Utjecaj polimernih svojstava na adsorpciju .....</i>	<i>5</i>
2.2.3. <i>Interakcije i mehanizmi adsorpcije .....</i>	<i>6</i>
2.2.4. <i>Karakterizacija mikro- i nanoplastike .....</i>	<i>7</i>
<b>§ 3. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>8</b>
<b>§ 4. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>IX</b>

## § 1. UVOD

Plastika je danas prisutna u svim sferama života zbog toga što je jeftin, trajan i široko primjenjiv materijal. Loše gospodarenje otpadom razlog je iz kojeg plastični proizvodi, čiji je raspad iznimno dugotrajan i štetan za okoliš, završavaju u rijekama, morima i tlu. Iako dugotrajan, proces degradacije plastike konstantno se odvija do razine mikro- i nanočestica kroz kombinaciju kemijskih i fizikalnih procesa. Zbog degradacije do sitnih čestica, živa su bića izložena plastici putem hrane, vode, inhalacije čestica iz zraka i ostalo. Od potvrđivanja prisutnosti u okolišu, mikroplastika izaziva širok interes znanstvenika za otkrivanjem štetnih utjecaja na okoliš i zdravlje ljudi.

Uz plastični otpad u okolišu često završava otpad iz farmaceutskih, tekstilnih, automobilskih i ostalih industrija. Mogućnost adsorpcije okolišnih zagađivača na površinu plastike posebno zabrinjava jer učinak takvih kombinacija nije u potpunosti razjašnjen. U ovom će radu biti razjašnjeno nastajanje mikro- i nanoplastike, kakvi sve čimbenici utječu na adsorpciju okolišnih kemikalija na površinu plastike i kakve se interakcije ostvaruju pri adsorpciji. Nadalje, spomenuti će se modeli kojima se opisuju mehanizmi adsorpcije te kojim se metodama mogu detektirati i karakterizirati mikro- i nanoplastika.

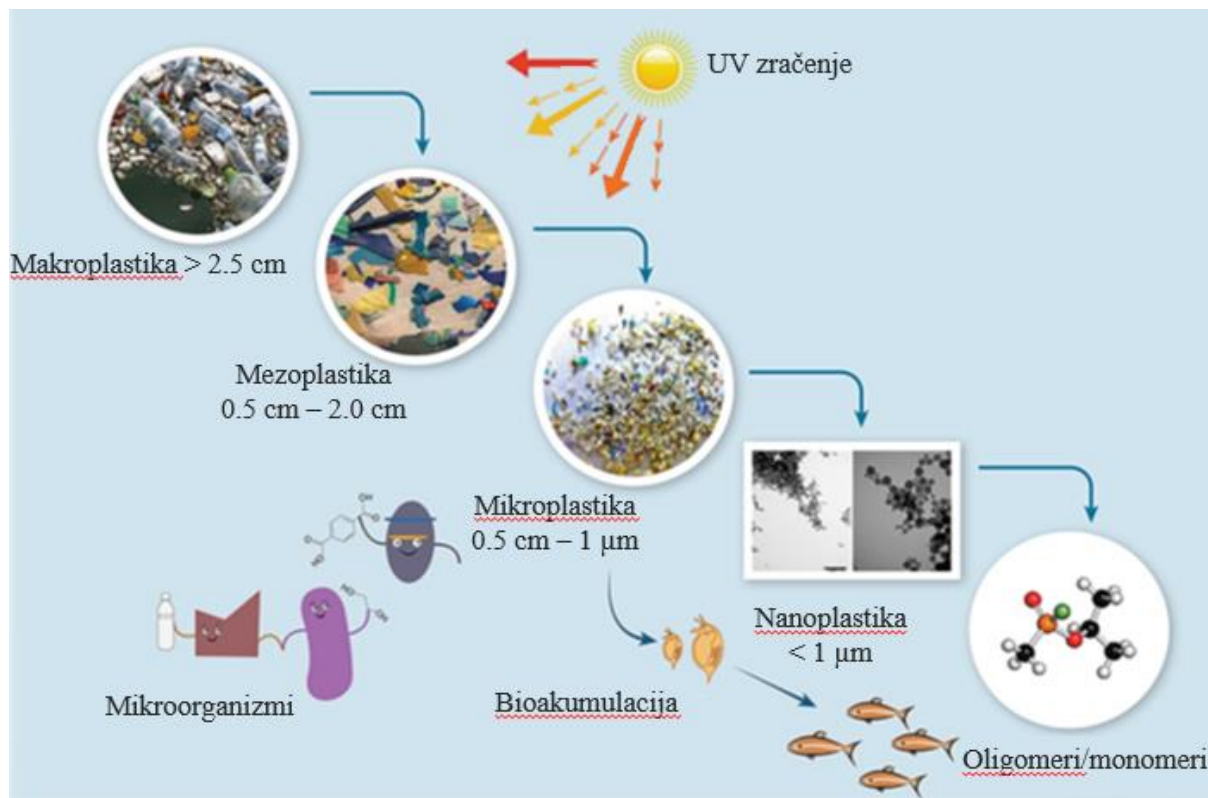
## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Nastajanje mikro- i nanoplastike

Na temelju njihovog nastajanja, čestice mikroplastike dijelimo na primarne i sekundarne. Primarna mikroplastika u okoliš dolazi direktno iz tvornica i nastaje prilikom proizvodnje. Sintetski proizvedeni plastični peleti, kuglice, vlakna i prašci za komercijalne svrhe spadaju u primarnu mikroplastiku. Tako nastala mikroplastika može ostati u izvornom obliku ili se dodatno obrađivati prema potrebi. U izvornom obliku dodaje se u mnoge paste za zube, kozmetičke proizvode s abrazivnim učinkom, sredstva za čišćenje i ostalo.<sup>1</sup>

Sekundarna mikroplastika nastaje degradacijom makro- i mezoplastike djelovanjem različitih procesa prikazanih na Slici 1. Čestice makroplastike definiraju se kao čestice plastike promjera većeg od 2,5 cm i u okolišu se raspadaju na mezoplastiku promjera u rasponu 0,5 cm – 2,0 cm. Daljnim usitnjavanjem mezoplastike dobiva se mikroplastika (0,5 cm – 1  $\mu$ m) iz koje naposljetku nastaje nanoplastika promjera manjeg od mikrometra. Nanoplastika se dalje raspada na oligomere i monomere od kojih su sačinjeni plastični polimeri što je također prikazano na Slici 1. U okolišu plastika je izložena procesu starenja pod utjecajem morskih struja i valova, fotooksidaciji pod utjecajem UV zračenja te termalnom raspadu pod različitim temperaturama. Uz navedeno, prisutna je i degradacija mikroorganizmima putem nastajanja biofilma na površini plastike. Takvi biofilmovi na površini mijenjaju njenu morfologiju te fizikalna i kemijska svojstva plastike. Polarnost površine, koja proizlazi iz nastajanja biofilma, može povećati ili smanjiti kapacitet adsorpcije plastike.

Krajnje produkte raspada makroplastike, zbog svojih malih veličina, mnogi organizmi lako unose putem prehrane ili disanja zbog čega dolazi do bioakumulacije i kruženja plastike u mnogim hranidbenim lancima.

Slika 1. Nastajanje mikro- i nanoplastike u okolišu.<sup>1</sup>

## 2.2. Adsorpcija na površinu plastike

Velika specifična površina plastike i njena hidrofobnost olakšavaju adsorpciju različitih organskih zagađivača kao što su policiklički aromatski ugljikovodici, koji potiču iz ispušnih plinova automobilskih motora, poliklorirani bifenili, koji su otpad elektroindustrija, ili polibromirani difenil eteri. Uz navedeno, u površinskim i otpadnim vodama detektiran je zabrinjavajući broj farmaceutika koji pripadaju skupinama najčešće korištenih lijekova kao što su antibiotici, protuupalni i lijekovi za srčane bolesti te antidepresivi. Osim spomenutih skupina spojeva, ističe se i adsorpcija teških metala na površinu različite plastike. Adsorpcija okolišnih kemikalija najviše je proučavana na česticama polietilena, polistirena, poli(vinil klorida) te poli(etilena-tereftalata). Mnogo je okolišnih i ostalih čimbenika koji utječu na kapacitet adsorpcije zagađivača na površinu plastike, a koji će biti opisani u sljedećim poglavljima.<sup>2</sup>

### 2.2.1. Utjecaj okolišnih čimbenika na adsorpciju

Adsorpcija okolišnih zagađivača na čestice mikro- i nanoplastike pod utjecajem je mnogih čimbenika. Kao jedan od najvažnijih, ističe se pH vrijednost sustava u kojem se adsorpcija odvija. Promjenom pH vrijednosti otopine, mijenjaju se fizikalno-kemijska svojstva spojeva a posljedično njihova reaktivnost i toksičnost. Većina lijekova i farmaceutskih proizvoda su ionizirajući spojevi koji su prisutni u obliku slabih kiselina ili slabih baza. Takvi spojevi posjeduju niz funkcionalnih skupina koje mogu disocirati i tvoriti različite ionske vrste ovisno o pH vrijednosti sustava. Također, površinski naboj čestica mikro- i nanoplastike uvelike ovisi o pH vrijednosti. Pri okolišno relevantnim pH vrijednostima površina mikroplastike negativno je nabijena.<sup>1</sup>

Ionska jakost sustava može promijeniti tijek adsorpcije na više načina. Budući da je površina mikroplastike negativno nabijena, kationi iz medija mogu se elektrostatski vezati na vezna mjesta plastike, čime se remeti naboj na površini. Ionske vrste lakše će pristupiti površinskim veznim mjestima nego molekulske, pa će tako elektroliti kompetirati s organskim molekulama za adsorpcijska mjesta. Uz navedeno, ionska jakost utječe na agregiranje čestica plastike čime se inhibira adsorpcija zbog nedostupnosti veznih mjesta. Osim inhibicije adsorpcije, u nekim slučajevima viša ionska jakost može djelovati suprotno povećavajući postotak adsorpcije. Dakle, učinak ionske jakosti uvelike ovisi o svojstvima adsorbenta, adsorbata i sustava u kojim se nalaze.

Nadalje, eventualne otopljene organske tvari u sustavu mogu blokirati pore na površini plastike čime se sprječava adsorpcija. Povećavanjem koncentracije otopljenih organskih tvari poput huminske ili fulvinske kiseline drastično se smanjuje kapacitet adsorpcije plastike. Na površini plastike nerijetko se odvija već spomenuti proces nastajanja biofilma što utječe na morfologiju površine. Adherencijom stanica iz okoliša nastaje sloj na površini plastike koji se ponaša kao barijera pri adsorpciji drugih molekula usporavajući tako samu adsorpciju.<sup>1,3</sup>

### 2.2.2. Utjecaj polimernih svojstava na adsorpciju

Od polimernih svojstava koja imaju utjecaj na adsorpciju među važnijima je kristaliničnost samog polimera koja određuje mehanička, termička i difuzijska svojstva. U kristalnim strukturama ograničena je mobilnost ugljikovodčnih lanaca i potrebne su veće količine energije kako bi došlo do prerasporeditaja u polimernom lancu. Nasuprot tome, amorfne strukture mnogo su fleksibilnije s nasumično orijentiranim lancima polimera, što uvelike olakšava interakciju organskih zagađivača s plastičnim polimerima.

Vrsta plastičnog polimera nameće se kao svojstvo s velikim utjecajem na adsorpciju. Različiti polimeri imaju različita fizikalno-kemijska svojstva ovisno o njihovim funkcionalnim skupinama. O tipu polimera ovisiti će površinski naboj plastike, polarnost te reaktivnost same površine plastike. Također, sterička svojstva svakog polimera različita su i mogu negativno utjecati na adsorpciju.<sup>3</sup>

Stupanj raspada plastike pod utjecajem različitih vremenskih uvjeta odrediti će kapacitet adsorpcije same površine. Oksidacijski procesi koji se odvijaju tijekom izlaganja različitim okolišnim uvjetima, unijet će u strukturu plastike različite funkcionalne skupine koje sadrže kisik poput karboksilne, hidroksilne ili ketonske. Uvođenjem takvih skupina u polimernu strukturu uvode se hidrofilna svojstva koja mijenjaju afinitete za vezanje na plastičnu površinu. Starenje plastike smanjuje hidrofobnost i pojačava elektrostatske interakcije između plastike i farmaceutskih proizvoda rezultirajući poboljšanjem njihove adsorpcije na površinu.

Iako veličina čestica plastike i njihova specifična površina imaju manju ulogu od ostalih svojstava polimera, one mogu utjecati na brzinu adsorpcije ili desorpcije, na kapacitet adsorpcije te na brzinu postizanja ravnoteže. Čestice nanoplastike mogu ubrzati difuziju ali imaju veću tendenciju za agregiranjem od mikroplastike. U slučaju agregiranih nanočestica plastike smanjuje se postotak adsorpcije i postizanje ravnoteže duži je proces nego u slučaju neagregiranih, manjih čestica.<sup>1,4</sup>

### 2.2.3. Interakcije i mehanizmi adsorpcije

Vrstu i jakost interakcija odabiru priroda polimera mikroplastike, kemijska svojstva adsorbata i okolišni uvjeti koji su opisani u poglavlju 2.2.1. Adsorpcija se pretežno odvija hidrofobnim i elektrostatskim interakcijama ali i drugim nekovalentnim interakcijama kao što su vodikove veze,  $\pi$ - $\pi$  interakcije i van der Waalsove sile. Površina plastike uglavnom je hidrofobna i negativno nabijena u okolišnim pH vrijednostima pa se na nju adsorbiraju hidrofobni organski spojevi i kationske vrste pomoću hidrofobnih i elektrostatskih interakcija. Vodikove veze ostvaruju se između mikroplastike koja sadrži akceptorske atome, poput poliamida, i spojeva s donorima vodikove veze, poput antibiotika amoksicilina. Lijekovi poput antibiotika i protuupalni lijekovi poput ibuprofena koji sadrže aromatske prstenove vezati će se na površinu plastike  $\pi$ - $\pi$  interakcijama. Slabe van der Waalsove interakcije ostvaruju se uglavnom između alifatskih polimera poput polietilena i poli(vinil-klorida).<sup>1</sup>

Kinetički modeli koriste se za procjenu postotka adsorpcije, koraka koji određuju brzinu adsorpcije zagađivača na površinu plastike te za istraživanje mehanizama adsorpcije. Adsorpcija je proces koji se odvija u više koraka a njezina kinetika najčešće se opisuje modelima pseudo-prvog ili pseudo-drugog reda te međučestične ili difuzije filma. Difuzijski modeli opisuju korake koji određuju brzinu reakcije dok se modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda reakcije opisuje cijeli proces adsorpcije. Ukoliko matematički modeli pseudo reda reakcije ne opisuju u potpunosti dobro mehanizam adsorpcije, on može biti detaljnije objašnjen modelima međučestične i difuzije filma. Model difuzije između čestica tj. model međučestične difuzije pretpostavlja da adsorbat difundira u pore adsorbenta tijekom adsorpcije. Difuzija filma proces je vođen interakcijama poput hidrofobnih i koristi se za predviđanje koraka koji određuje brzinu adsorpcije.<sup>1,5</sup>

Modeli adsorpcijskih izoterma koriste se za predviđanje količine adsorbata koja se može adsorbirati na čvrstu površinu te za određivanje da li se adsorpcija odvija u jednom ili više slojeva. Neki od najčešće korištenih modela su linearna adsorpcijska izoterma te Freundlichova i Langmuirova izoterma. U linearnom modelu izoterme koristi se distribucijski koeficijent adsorpcije koji je omjer između koncentracije u čvrstom stanju te ravnotežne koncentracije u tekućem stanju. Odnos tih faza ne mora biti linearan što zahtjeva korištenje modela nelinearnih adsorpcijskih izoterma odnosno Langmuirove ili Freundlichove izoterme.



Langmuirov model pretpostavlja da je površina adsorbenta uniformna, nema interakcije među adsorbentima i da se adsorpcija odvija samo na površini adsorbenta odnosno da je jednoslojna. Freundlichova izoterma prikladna je za mehanizam adsorpcije površina koje nisu uniformne te za prikazivanje adsorpcije u jednom ili više slojeva. Ovisno o sustavu izabire se najpogodniji opis mehanizma adsorpcije.<sup>6</sup>

#### 2.2.4. Karakterizacija mikro- i nanoplastike

Za karakterizaciju mikro- i nanočestica plastike koriste se brojne metode. Primarna veličina i oblik samih čestica mogu se odrediti transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM) a hidrodinamički promjer metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS). Za detekciju mikroplastike koristi se CHN/CHNS/CHNO analizator koji pomoću izgaranja uzorka može identificirati plastične materijale i kvantificirati ugljik, vodik, dušik te kisik ili sumpor u njima. Pomoću sustava koji objedinjuje procese pirolize, plinske kromatografije i masene spektrometrije (PyrGC/MS) plastika se zagrijavanjem raspada, plinskom kromatografijom odvaja a masenom spektrometrijom detektira.

Infracrvena mikrospektroskopija s Fourierovom transformacijom (Micro-FTIR) identificira plastične polimere prema njihovom karakterističnom IR spektru. Micro Ramanova spektroskopija (RMS) također se koristi za detekciju plastike ali njena prednost u odnosu na Micro-FTIR spektroskopiju svakako je identifikacija čestica do veličine 500 nm. Kao jedna od široko korištenih tehnika u ovom području ističe se skenirajuća elektronska mikroskopija s energijsko disperzivnim spektrometrom rendgenskih zraka (SEM/EDS). Metoda omogućava detekciju mikroplastike i njezinih degradacijskih produkata u uzorku do nanoskale. Pomoću SEM mikroskopa moguće je odrediti veličinu i morfologiju površine čestica plastike dok se EDS spektrometar može odrediti elementnu analizu mikroplastike u željenom uzorku.<sup>7</sup>

## § 3. ZAKLJUČAK

Proučavanje adsorpcije okolišnih zagađivača na površinu plastike važno je za bolje razumijevanje njihovog zajedničkog djelovanja na okoliš i živa bića u njemu. Na adsorpciju utječu okolišni čimbenici poput pH vrijednosti sustava, ionske jakosti, formiranja biofilma na površini te različitih tvari otopljenih u sustavu. Također, veliki učinak imaju svojstva polimera kao što su kristaliničnost, vrsta samog polimera, stupanj raspada plastike te veličina čestica. Najvažnije interakcije koje se ostvaruju pri adsorpciji su hidrofobne i elektrostatske ali veoma su zastupljene i vodikove veze te  $\pi$ - $\pi$  interakcije. Kako bi se postiglo razumijevanje mehanizama adsorpcije koriste se mnogi kinetički i modeli adsorpcijskih izoterma. Reakcije adsorpcije uglavnom slijede kinetiku pseudo-prvog ili pseudo-drugog reda dok se od izotermnih modela najviše koriste onaj Freundlichove i Langmuirove izoterme. Za detekciju i karakterizaciju mikro- i nanoplastike koriste se mnoge metode poput TEM mikroskopije, dinamičkog raspršenja svjetlosti i spektroskopske metode poput Micro-FTIR-a i Micro Ramanove spektroskopije.

## § 4. LITERATURNI IZVORI

1. T. Atugoda, M. Vithanage, H. Wijesekara, N. Bolan, A. K. Sarmah, M. S. Bank, S. You, Y. S. Ok, *Environ. Int.* **149** (2021) 106367.
2. L. Cabernard, S. Pfister, C. Oberschelp, S. Hellweg, *Nat. Sustain.* **5** (2022) 139-148.
3. T. Wang, L. Wang, Q. Chen, N. Kalogerakis, R. Ji, Y. Ma, *Sci. Total Environ.* (2020) 142427.
4. P. S. Tourinho, V. Kočí, S. Loureiro, C. A. M. van Gestel, *Environ. Pollut.* **252** (2019) 1246-1256.
5. A. W. Verla, C. E. Enyoh, E. N. Verla, K. O. Nwarorh, *SN Appl. Sci.* (2019) 1:1400.
6. L. Fu, J. Li, G. Wang, Y. Luan, W. Dai, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **217** (2021) 112207.
7. A. W. Verla, C. E. Enyoh, E. N. Verla, *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*, **2** (2019) 13-30.