

Postoje dvije metode za datiranje radioaktivnim ugljikom: ili brojenjem raspadnutih ^{14}C atoma u brojaču ili, češće, određivanjem još postojećih ^{14}C atoma masenim spektrometrom.

Uzorak materijala potrebno je pripremiti za ispitivanje oksidacijom pri $200\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom najmanje 2 sata, što dovodi do stvaranja CO_2 . Dobiveni CO_2 ukapljuje se u kriogenim uvjetima i dalje tretira, ovisno o metodi: za analitičke metode prevodi se npr. u benzol, dok se za brojač ili maseni spektroskop reducira u čisti ugljik.

Omjer $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ i $^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$ računa se u odnosu na referentnu tvar. Oznaka 0 pmC (pmC = postotak sadašnjeg ugljika, e. *percent moder carbon*) znači da uzorak sadržava fosilni ugljik, dok oznaka 100 pmC ^{14}C označuje uzorak sa sadržajem samo sadašnjeg ugljika.

Slaba točka postupka je činjenica da daje samo podatke o biogenom ugljiku, ne uzimajući u obzir ostale elemente poput vodika, kisika ili dušika. Tako se bioplastiku ojačanu staklenim vlaknima klasificira kao 100 % s biosnovom, jer je identificiran samo ugljik iz biosnove. Anorganska punila kao npr. CaCO_3 klasificiraju se kao materijali bez biosnove jer ne sadržavaju ^{14}C .

Drugu teškoću predstavlja procjena bioplastičnih mješavina. Komponente imaju različite sadržaje izravno iz ugljika, ali je u većini slučajeva teško ili nemoguće odrediti maseni ili volumni udio obnovljivih materijala direktno iz biosnove. Potrebno je uvijek za mješavine uzeti u obzir i korektivni faktor dobiven iz sadržaja ugljika pojedinih komponenata.

Označivanje vrsta bioplastike

Usporedno s uspostavljanjem metoda mjerenja razvijaju se i propisi vezani uz označivanje bioplastike. Materijali ili proizvodi načinjeni

od biomaterijala sve se više ispituju na sadržaj biogenog materijala i odgovarajuće se certificiraju.

Za sada je to u Europi moguće provesti u samo dvjema certifikacijskim ustanovama: *DIN Certco* (Njemačka) i *Vinçotte* (Belgija). Obje ustanove rabe metode za određivanje biogenog podrijetla koje su usklađene s normom *ASTM-D6866* i na toj se osnovi dobiva logo za označivanje.

DIN Certco daje logo kvalitete za proizvode s različitim udjelom biosnove: 20 – 25 %, 50 – 85 % i > 85 %, gdje brojke upućuju na sadržaj biološkog ugljika.

DIN Certco traži dvostruki minimalni standard pri proceduri certificiranja proizvoda. S jedne strane minimalnu razinu organskog materijala, koji se određuje gubitkom pri gorenju i koji ne smije biti manji od 50 %, te s druge strane minimalni sadržaj biogenog ugljika, koji mora biti veći od 20 %. U slučaju odstupanja vrijednosti za razinu biogenog ugljika dobiva se oznaka sadržaja ugljika < 20 %, ali bez certifikacijskog loga.

Vinçotte također daje certifikacijski logo prema razini biogenog ugljika, koju označuje zvjezdicama na lijevoj strani loga. Oznake su sljedeće: za razinu ugljika 20 – 40 % 1 zvjezdica, 40 – 60 % ugljika 2 zvjezdice, 60 – 80 % 3 zvjezdice i > 80 % 4 zvjezdice.

Nijedna certifikacija nije obvezna i proizvođač sam odlučuje hoće li je zatražiti. Za sada se intenzivno radi na stvaranju jedinstvenog nuputka na nacionalnim i internacionalnoj razini. Isto se tako razrađuju prijedlozi normi za određivanje udjela ostalih izotopa važnih za biomaterijale kao što su kisik, dušik i vodik.

Ionske kapljevine u službi zelene kemije

Priredila: Aleksandra Sander, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Ionic Liquids in Service of Green Chemistry

Ionic liquids, organic salts with melting point below $100\text{ }^\circ\text{C}$ due to large cation size and low symmetry, are a promising replacement for current organic solvents. Ionic liquids are not volatile, non-flammable and very stable, and they are easily recoverable.

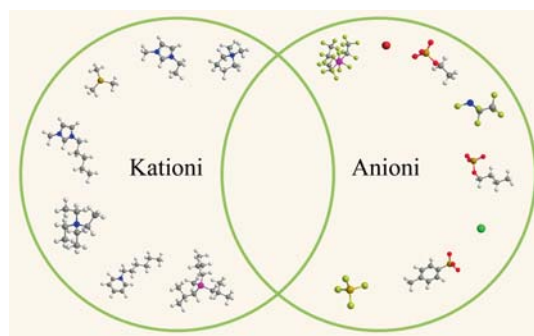
Uvod

Kada se govori o *zelenoj kemiji*, misli se na granu kemije koja se zasniva na primjeni principa koji reduciraju ili eliminiraju uporabu ili stvaranje opasnih tvari tijekom osmišljavanja, proizvodnje i uporabe nastalih produkata.¹ Većina postojećih procesa rabi hlapljiva organska otapala u barem jednom stupnju proizvodnje, čime nastaju velike količine otpadnih, za okoliš štetnih tvari. Kako bi se smanjila količina štetnog otpada koji na taj način nastaje, potrebno je zamijeniti hlapljiva organska otapala ekološki prihvatljivim otapalima ili novim postupcima. To bi se moglo postići provođenjem sinteze bez prisutnosti otapala ili zamjenom postojećih otapala vodom, superkritičnim otapalima ili ionskim kapljevina. U posljednje se vrijeme sve veća pozornost posvećuje istraživanjima vezanima za mogućnosti primjene ionskih kapljevina u različitim industrijskim procesima vezanima upravo za nove postupke i zamjenu mnogih toksičnih organskih otapala.

Što su to ionske kapljevine?

Ionske kapljevine su organske soli koje su pri sobnoj temperaturi u kapljevitoj stanju, a zbog svojih specifičnih svojstava, koja ne posjeduju nijedna druga tvar, prikladne su za raznovrsnu uporabu. Sastoje se od kationa

i aniona (slika 1) te posjeduju visok stupanj nesimetričnosti, zbog čega je onemogućena njihova kristalizacija. Uz definiciju ionskih kapljevina često se spominje i njihovo talište, koje je niže od $100\text{ }^\circ\text{C}$.



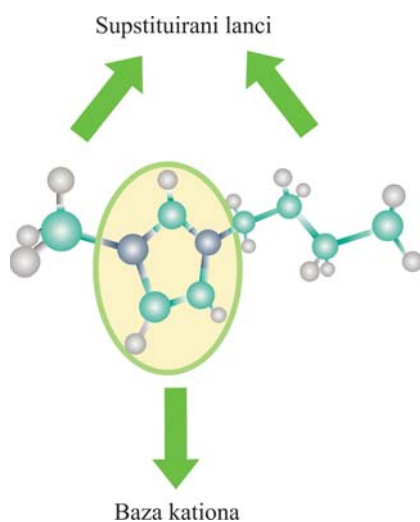
SLIKA 1 – Struktura ionske kapljevine

Upravo je nisko talište kriterij prema kojem se ionske kapljevine razlikuju od ostalih ionskih spojeva. Mogući izbor kombinacija kationa i aniona koji rezultira stvaranjem ionske kapljevine gotovo je neograničen (10^8),² čime je omogućeno dizajniranje ionskih kapljevina za specifične svrhe pa se stoga često nazivaju dizajniranim otapalima.³

Kation se sastoji od baze, s jednim ili više bočnih supstituiranih alkilnih lanaca (slika 2).

Vrsta i struktura kationa i aniona te njihova kombinacija utječu na svojstva ionske kapljevine, a time i mogućnost uporabe ionske kapljevine u odgovarajuće svrhe. Zbog već spomenutoga velikog broja mogućih ionskih kapljevina, gotovo je nemoguće unaprijed predvidjeti kako će

pojedina kombinacija aniona i kationa utjecati na njihova svojstva.^{4,6} Tako, na primjer, toplinska stabilnost i topljivost, kao i postojanost na zraku i vodi ovise o anionu. Veliki asimetrični kation odgovoran je za niske temperature tališta te utječe na viskoznost i gustoću ionske kapljevine.



SLIKA 2 – Struktura kationa

Svojstva ionskih kapljevina

Mogućnost primjene ionskih kapljevina u različitim industrijskim granama polazi od specifičnih svojstava koja one posjeduju. Prednosti ionskih kapljevina u usporedbi s konvencionalnim organskim otapalima su: sposobnost otapanja različitih organskih i anorganskih tvari; u kapljevitom su stanju u širokom rasponu temperatura; velika toplinska i elektrokemijska postojanost; velika električna vodljivost; nehlapljive su zbog zanemarivog tlaka para; neeksplozivne i nezapaljive; mogu biti hidrofilne ili hidrofobne; mogu se regenerirati i višestruko koristiti; veća selektivnost; povišena djelotvornost procesa; znatno više brzine reakcija i procesa. Ovisno o području primjene i pojedinom procesu iskorištavaju se navedena svojstva ionskih kapljevina.

Zeleni karakter ionskih kapljevina

Taj karakter ionskih kapljevina prije svega proizlazi iz činjenice da zbog svoje nehlapljivosti ne onečišćuju zrak.⁷⁻⁹ No njihov ukupni utjecaj na okoliš još je neistražen. Neke ionske kapljevine topive su u vodi, zbog čega predstavljaju potencijalnu opasnost za okoliš. Dosadašnja istraživanja pokazala su da anioni u manjoj mjeri utječu na toksičnost i biorazgradljivost ionskih kapljevina, dok duljina bočnog lanca na kationu ima znatan utjecaj.¹⁰ Toksičnost raste, a biorazgradljivost opada s porastom duljine lanca, čime zahtjevi za smanjenje toksičnosti i porast biorazgradljivosti dolaze u sukob. Neke su ionske kapljevine čak toksičnije od konvencionalnih organskih otapala. Dakle, ne može se govoriti o ionskim kapljevinama kao zelenim otapalima, ali se one mogu tako projektirati da budu zelene. Osim već spomenute nehlapljivosti zelenom karakteru svakako ide u prilog mogućnost višestruke uporabe, kao i regeneracije ionskih kapljevina te njihova neeksplozivnost i toplinska postojanost.

Primjena ionskih kapljevina

Širok raspon primjene ionskih kapljevina proizlazi upravo iz mogućnosti prilagodbe njihovih svojstava kombinacijom kationa i aniona.^{2,4,7,8,11} U kemijskim procesima ionske kapljevine upotrebljavaju se kao reaktivan medij koji omogućava bolje iskorištenje te sniženje proizvodnih troškova.^{2,12} Upotrebljavaju se u katalitičkim, biokatalitičkim i enzimskim

reakcijama, reakcijama nukleofilne supstitucije i disocijacije kiselina. Ionske kapljevine upotrebljavaju se kao elektroliti u litij-ionskim baterijama i solarnim ćelijama te elektrokemijskoj sintezi.⁴ Velika elektrokemijska postojanost ionskih kapljevina omogućava elektrokemijsko oblaganje neplemenitim metalima koje nije moguće provesti u konvencionalnim vodenim elektrolitima. Izuzetno dobra topivost plastike i bioplastike u ionskim kapljevinama otvara niz mogućnosti za proizvodnju novih spojeva te razvoj novih procesa vezanih za preradu plastike i bioplastike.^{13,14} Ionske kapljevine pokazale su se kao izuzetno dobri dodatci koji poboljšavaju svojstva plastike. Služe, na primjer, za povišenje čvrstoće, za oblaganje te kao antistatički aditivi. Mogu se također upotrebljavati kao hidraulične kapljevine, visokokvalitetna maziva te kao radni mediji u kompresorima i pumpama.¹⁵ Zahvaljujući jedinstvenim svojstvima vezanima za topljivost različitih organskih i anorganskih spojeva u ionskim kapljevinama, jednostavno se nameće primjena ionskih kapljevina u separacijskim procesima.¹⁶ Tako se ionske kapljevine mogu koristiti kao pomoćna komponenta u ekstrakcijskoj destilaciji te u ekstrakciji i apsorpciji kao selektivno otapalo. U posljednje vrijeme sve se veća pozornost posvećuje istraživanju mogućnosti uporabe ionskih kapljevina kao selektivnog otapala u procesima desulfurizacije i denitrifikacije motornih goriva kapljevinom ekstrakcijom.⁶ Ionske kapljevine rabe se i za transport i skladištenje jako toksičnih, eksplozivnih i reaktivnih plinova. Međutim, to nisu jedine mogućnosti s obzirom na njihov velik broj te činjenicu da se usprkos mnogobrojnim publiciranim radovima još radi o prilično neistraženom području.¹¹

Zaključak

Mogućnost sinteze mnogo većeg broja ionskih kapljevina u usporedbi s molekulnim otapalima te fino podešavanje njihovih svojstava svakako je izazov za razvoj novih postupaka. Međutim, prije njihove industrijske primjene nužno je stvaranje baze podataka koja će uključivati fizikalno-kemijska svojstva ionskih kapljevina te detaljna toksikološka istraživanja vezana za njihov utjecaj na okoliš. Potrebno je upozoriti na opravdanost zamjene konvencionalnih otapala i postupaka ionskim kapljevinama usporedbom s postojećim procesima. To uključuje, osim ekološkog aspekta, ekonomičnost sinteze, brzine reakcija i procesa, mogućnosti postupaka regeneracije te biorazgradnju ionskih kapljevina. I, konačno, potrebna je tehnička podrška te dostupnost dovoljnih količina ionskih kapljevina, koje bi osigurale njihovu komercijalnu primjenu.

KORIŠTEN LITERATURA

1. Anastas, P. T., Warner, J. C.: *Green Chemistry Theory and Practice*, New York, Oxford University Press, 1998.
2. Earle, M. J., Seddon, K. R.: *Ionic liquids. Green solvents for the future*, Pure Applied Chemistry, 72(2000)7, 1391-1398.
3. Freemantle, M.: *Designer solvents - Ionic liquids may boost clean technology development*, Chemical Engineering News, 76(1998), 32-37.
4. Laus, G. et al.: *Ionic Liquids: Current Developments, Potential And Drawbacks For Industrial Applications*, Lenzinger Berichte, 84(2005), 71-85.
5. Handy, T. S.: *Ionic Liquids – Classes And Properties*, InTech, Rijeka, 2011.
6. Kokorin, A.: *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*, InTech, Rijeka, 2011.
7. Rakita, P. E.: *Challenges to the commercial production of ionic liquids* In Ionic liquids as green solvents. Progress and prospects, ACS Symposium Series 856, American Chemical Society, Washington DC, 2003., 32-40.
8. Rogers, R. D., Seddon, K. R.: *Ionic Liquids – Industrial Applications to Green Chemistry*, ACS Symposium Series 818, American Chemical Society, Washington DC, 2002.
9. Holbrey, J. D., Rogers, R. D.: *Green Chemistry and Ionic Liquids: Synergies and Ironies*, ACS Symposium Series 818; American Chemical Society: Washington, DC, 2002., 2-14.

10. Peric, B. et al.: *Green chemistry: Ecotoxicity and biodegradability of ionic liquids* In Recent Advances in Pharmaceutical Sciences II, Transworld Research Network, Kerala, 2012., 89-113.
11. Handy, T. S.: *Applications Of Ionic Liquids In Science And Technology*, InTech, Rijeka, 2011.
12. Holbrey, J. D., Turner, M. B., Rogers, R. D.: *Selection of Ionic Liquids for Green Chemical Applications* In Ionic Liquids as Green Solvents, ACS Symposium Series 856, American Chemical Society, Washington DC, 2003., 2-12.
13. Kubisa, P.: *Ionic Liquids in the Synthesis and Modification of Polymers*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 43(2005)20, 4675-4683.
14. Gericke, M., Fardim, P., Heinze, T.: *Ionic Liquids — Promising but Challenging Solvents for Homogeneous Derivatization of Cellulose*, *Molecules*, (2012)17, 7458-7502.
15. Schluecker, E., Szarvas, L., Uerdingen, E.: *New Developments in Pumps and Compressors Using Ionic Liquids*, *Achema News*, 5-7, www.intermediates.basf.com.
16. Warren, D. M.: *Ionic liquids as solvents in separation processes*, Thesis, University of Natal, Durban, 2003.

Vijesti

Privedila: Gordana BARIĆ

Haitian International i dalje bilježi poslovne uspjehe

Uspirkos teškim uvjetima na tržištu *Haitian International* i dalje bilježi dobre poslovne rezultate. U 2012. godini tvrtka je prodala 22 000 ubrizgavalica i zabilježila prihod od oko 6,3 milijarde juana (ili približno 1,013 mlrd. USD) uz profitabilnost od 9,8 %, što je jednako rezultatu u prijašnjim godinama. Zahvaljujući inovacijama te velikom zanimanju kupaca za velike ubrizgavalice očekuje se i dalje stabilan izvoz.

I 2012. potvrdila je da je *Haitian* lider na tržištu ubrizgavalica. Predstavljene su ubrizgavalice druge generacije *Mars II*, *Venus II* i *Jupiter II*, koje su privukle pozornost inovativnošću, kvalitetom i dostupnom cijenom. Zahvaljujući njima te proizvodima u području srednjih i visokih sila zatvaranja te već poznatoj seriji električnih ubrizgavalica *Venus*, tvrtka je ostvarila dobre poslovne rezultate. *Haitianove* ubrizgavalice sve se češće nalaze u pogonima poznatih globalnih prerađivača plastike, koji su pokazali velik interes i za nove modele.

Prosječne cijene *Haitianovih* ubrizgavalica su porasle i iznosile su u 2012. od 40 000 do 50 000 USD. Najprodavanije su energijski učinkovite ubrizgavalice iz serije *Mars*, koje čine 75 % prodaje. Električnih ubrizgavalica serije *Zhafir Venus* prodano je 800, što je 14 % više nego u godini prije. Nova generacija dvopločnih ubrizgavalica serije *Jupiter*, sile zatvaranja od 12 200 kN i više, zabilježila je porast prodaje od 11 %.

Haitian Press release, 3/2013.

Belgijska plastičarska i gumarska industrija

Belgijski plastičari i gumarci udruženi su u *Federplast.be*, čiji je cilj povezivanje članova međusobno i s društvom kao cjelinom te razvoj plastičarske i gumarske industrije kao doprinosa održivoj budućnosti Belgije. Radi se o 256 prerađivača, uglavnom malim i srednjim tvrtkama s prosječno 45 zaposlenih. Kada se tomu pridodaju proizvođači polimernih materijala udruženi u *Belgijsku federaciju kemijske industrije (essenscia)*, dobije se broj od 304 tvrtke, s ukupno 34 000 zaposlenika (2,4 % manje nego godinu prije) te godišnjim prihodom od 14 milijardi eura. U međunarodnoj razmjeni samo iz ovog sektora sudjeluje čak 10,6 milijardi eura, čime se on pozicionira na prvo mjesto.

Nakon rasta u 2011. od 3,7 %, u 2012. je zabilježen pad u području proizvodnje polimernih proizvoda od 2,6 %, što je malo bolji rezultat od Francuske (-2,7 %), ali lošiji od Njemačke (-0,9 %) i Nizozemske (-0,7 %). Pri tome je vrijednost prerade pala za čak 5,4 %, a proizvodnje polimernih materijala porasla za 2,5 %.

Gubitak tržišta (u preradi) može se protumačiti jedino visokim troškovima rada koje se više ne može i kompenzirati visokom produktivnošću. Naime, kada se uzme u obzir produktivnost po trošku rada, tada je belgijska plastičarska i gumarska industrija ispod europskog prosjeka.

U Belgiji se (prema podacima iz 2011.) godišnje troši oko 200 kg plastike po stanovniku, a proizvodi čak 646 kg po stanovniku. U Belgiji živi oko 2,2 % ukupnog stanovništva Europske unije, a ona proizvodi 10 % te prerađuje 5 % plastike i kaučuka. Od ukupno proizvedenih polimernih materijala u EU, u Belgiji se proizvede 25 % PS-E, 21 % PE-HD-a, 16 % PP-a, 16 % PE-LD-a, 10 % PVC-a, 34 % PU itd. Ti podatci ne začuđuju jer je u Belgiji smješteno mnogo velikih proizvođača plastike, ali i prerađivača polimernih materijala (zahvaljujući trima velikim lukama, Antwerpenu, Zeebruggeu i Ghentu, u koje stižu sirovine za petrokemijsku industriju, ali služe i kao odlazne luke za materijale i gotove proizvode). Istodobno, Belgija je gusto premrežena naftovodima i plinovodima.

Studija *Eurostata* pokazala je kako je gotovo 80 % plastičarskih i gumarskih belgijskih tvrtki inovativno, što ih na tablici inovativnosti u plastičarskoj i gumarskoj industriji Europe smješta na drugo mjesto, nakon Njemačke (86 %), ali iznad Austrije (77 %), Švedske (72 %) i Nizozemske (68 %).

Za tako visoku razinu inovativnosti brinu se i profesionalne organizacije: *PlasticVision* (Centar za inovacije u plastičarskoj i gumarskoj industriji Flandrije), *PlastWin* (Inovacijski grozd plastičarske i gumarske industrije Valonije), *SIRRIS* (Belgijski centar za razvoj materijala), *FISCH* (Flandrijska inicijativa za održivu kemiju) i *GreenWin* (Valonska inicijativa za održivu kemiju i materijale). U Belgiji je nekoliko izvrsnih obrazovnih i istraživačkih centara za područje polimerstva (*Sveučilište u Leuvenu*, *Sveučilište u Ghentu* i *Sveučilište u Monsu*).

federplast.be Press Release, 27. 3. 2013.