

Adsorpcija prioritetnih onečišćivala na Fe(OH)₃

Furač, Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:649576>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-19**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dora Furač

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dora Furač

ADSORPCIJA PRIORITETNIH ONEČIŠĆIVALA NA $\text{Fe}(\text{OH})_3$

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv.prof. dr. sc. Šime Ukić

Članovi ispitnog povjerenstva: izv.prof. dr. sc. Šime Ukić

prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

dr. sc. Mirjana Novak Stankov

Zagreb, rujan 2018.



Ovaj rad je izrađen u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost 7992 „Modeliranje okolišnih aspekata napredne obrade voda za razgradnju prioriternih onečišćivala“ na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu čiji je voditelj prof. dr. sc. Tomislav Bolanča.

Zahvaljujem svome mentoru izv. prof. dr.sc. Šimi Ukiću na svom profesionalnom pristupu prema radu koji prenosi na nas studente te beskrajnom strpljenju, pomoći i razumijevanju koje mi je omogućio tijekom izrade ovog završnoga rada.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Tomislavu Bolanči zbog mogućnosti rada u fakultetskoj spin-off tvrtki Comprehensive Water Technology d.o.o., u kojoj sam stekla vještine i nova znanja radeći na modernoj analitičkoj opremi.

Hvala asistentu Matiji Cvetniću, mag. ing. cheming., na neiscrpoj energiji koju je potrošio otkrivajući mi tajne istraživačkog rada te velikom znanju koje je prenosio u tumačenju dobivenih rezultata i izradi modela. Hvala na toplom osmjehu koji uvijek ohrabruje. Hvala na pozitivnoj kritici koja potiče za dalje. Hvala na opuštenoj i ugodnoj radnoj atmosferi. Hvala na prijateljstvu koje ostaje trajno.

Hvala i mr. sc. Marinku Markiću koji je uvijek spreman pomoći i riješiti problem na što bezbolniji način. Radna atmosfera u laboratoriju, uz ovako dobru ekipu, bila je uvijek opuštajuća i poticajna.

Na poslijetku, hvala mojoj obitelji koja je uvijek uz mene. Najboljoj mami koja uvijek pretjerano strepi. Najboljem tati koji zna kada je potreban zagrljaj. Najboljoj sestri Lani koja me nasmijava kada je najteže. Bakama koje su uvijek uz mene i pomažu mi na putu prema dalje.

SAŽETAK

Farmaceutici su nova onečišćivala koja su se bioakumulirala u okolišu zadnjih pedesetak godina. Pripadaju skupini izuzetno stabilnih organskih spojeva, otrovnih za živi svijeti otpornih na biološku i fotolitičku razgradnju. Konvencionalne metode obrade otpadnih voda nisu pretjerano efikasne za njihovo uklanjanje. Stoga je potrebno istražiti i razviti dodatne metode kako bi se poboljšala učinkovitost njihova uklanjanja.

Svrha ovoga rada bila je istražiti uklanjanje farmaceutika deksametazona adsorpcijom na željezovom(III) hidroksidu pri različitim pH vrijednostima i različitim koncentracijama adsorbensa s ciljem smanjenja opterećenja vode na izlazu procesa obrade otpadnih voda. Utvrđeno je da na učinkovitost uklanjanja utječu oba ispitivana parametra. Na temelju dobivenih rezultata uklanjanje je opisano modelom odzivnih površina te su određeni optimalni uvjeti procesa. U svrhu procjene valjanosti razvijenog modela provedena je analiza varijance (ANOVA). Razvoj plana, statistička analiza te ANOVA provedene su korištenjem programskog paketa Design Expert 10.0, StatEase, SAD.

Ključne riječi: uklanjanje farmaceutika, onečišćenje, onečišćivalo, deksametazon, $\text{Fe}(\text{OH})_3$

SUMMARY

Pharmaceuticals are new class of pollutants that have been accumulated in the environment for the last fifty years. They belong to a group of extremely stable organic compounds, toxic to the living world and resistant to biological and photolytic degradation. Conventional wastewater treatment methods have been insignificantly efficient for their removal. Therefore, it is necessary to explore and develop additional methods to improve the efficiency of their removal.

The aim of this work was to investigate the removal of pharmaceutical dexamethasone by adsorption on iron(III) hydroxide at different pH values and different concentration of the adsorbent. The intention was to reduce level of the pollution at outlet of wastewater treatment process. The experiments indicated that efficiency of pesticide removal was affected by both tested parameters. Based on the obtained results, the removal was described by the *response surface methodology* and the optimal process conditions were determined. An ANOVA analysis was performed to evaluate the validity of the developed model. The experimental design, statistical analysis, and ANOVA were performed using the software package Design Expert 10.0, StatEase, USA.

Key words: removal of pharmaceuticals, pollution, pollutant, dexamethasone, $\text{Fe}(\text{OH})_3$

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. ONEČIŠĆENJE OKOLIŠA	3
2.1.1. Izvori onečišćenja vodenog okoliša	4
2.1.2. Prijenos onečišćivala u okolišu	7
2.2. KONTROLA KEMIJSKOG ONEČIŠĆENJA U EUROPSKOJ UNIJI I REPUBLICI HRVATSKOJ	9
2.2.1. Prioritetne tvari i nova onečišćivala	11
2.3. FARMACEUTICI KAO NOVA ONEČIŠĆIVALA	14
2.3.1. Deksametazon	16
2.4. METODE UKLANJANJA FARMACEUTIKA ŽELJEZOM	17
2.4.1. Koagulacija i flokulacija	17
2.4.2. Kemijsko uklanjanje	20
2.4.3. Adsorpcija	23
2.5. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA	25
2.5.1. Puni faktorski plan	26
2.5.2. Metoda odzivnih površina.....	27
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	29
3.1. Instrumenti i ostali pribor	29
3.2. Kemikalije i otopine	29
3.3. Izvedba eksperimenta.....	31
3.4. Adsorpcija na Fe(OH) ₃	32
3.5. Eksperimentalni dizajn.....	32
4. REZULTATI I RASPRAVA	34
4.1. Adsorpcija deksametazona	34
5. ZAKLJUČAK	40
6. LITERATURA.....	41
ŽIVOTOPIS	46

1. UVOD

Vodeni tokovi oduvijek su bili prijammnici krutog i tekućeg otpada kojeg se ljudska populacija riješavala kao nepotrebnog pouzdajući se pri tome u njihovo prirodno pročišćavanje razrjeđivanjem ili biološkim putem (pomoću bakterija). Međutim, porast stanovništva te industrijski i tehnološki napredak uzrokovali su povećanje količina ispuštenih komunalnih i industrijskih otpadnih voda te time i onečišćenje vodotokova i podzemnih voda. Onečišćenje vodenog okolišauz emisiju stakleničkih plinovatako postaje gorući problem cijelog čovječanstava jer štetno utječe na zdravlje čovjeka i sveobuhvatni hranidbeni lanac.

U svrhu zaštite okoliša i zdravlja ljudi, danas se otpadne vode podvrgavaju obradi prije ispuštanja u prijammnik pri čemu se uklanjaju glavni izvori onečišćenja koji su definirani zakonskim propisima i podvrgnuti redovitom nadzoru. Međutim, razvojem organske i farmaceutske industrije u otpadnim vodama uočena je prisutnost novih i međusobno različitih sintetičkih kemijskih spojeva koji nisu dovoljno istraženi i smatraju se potencijalno toksičnim za okoliš i ljudsko zdravlje.

Zakonodavstvo Europske unije u području zaštite okoliša osvijestilo je ovaj problem i dugoročno odredilo strategiju vodene politike na europskom prostoru dokumentom Okvirna direktiva o vodama (ODV 2000/60/EC)¹. Njen Dodatak X. (2455/2001/EC)² sadrži listu prioriternih tvari za koje se sumnja da su onečišćivala koja predstavljaju potencijalni rizik za vodeni okoliš. Veliki dio farmaceutika tzv.nova onečišćivala nalaze se na listi praćenja (tzv. *watch lista*) te se provode znanstvena istraživanja s ciljem utvrđivanja njihove toksičnosti, mogućnosti uklanjanja iz otpadnih voda, bioakumulacije i biorazgradnje, kako bi se definirali ili odbacili kao prioritetne tvari.

Svrha ovoga rada je istražiti uklanjanje farmaceutika deksametazona adsorpcijom na željezov(III) hidroksid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) pri različitim pH vrijednostima i različitim koncentracijama adsorbensa s ciljem smanjenja opterećenja vode na izlazu pri obradi otpadnih voda. Na temelju dobivenih rezultata uklanjanje je opisano modelom odzivnih površina (engl.*Response Surface Methodology*, RSM) te su određeni optimalni uvjeti procesa. U svrhu procjene valjanosti razvijenog modela provedena je analiza varijance. Razvoj plana, statistička analiza

te analiza varijance provedene su korištenjem programskog paketa Design Expert 10.0, StatEase, SAD.

2. OPĆI DIO

2.1. ONEČIŠĆENJE OKOLIŠA

U području zaštite okoliša koriste se dva termina onečišćenje (engl. *contamination*) i zagađenje (engl. *pollution*) koji su definirani u hrvatskim enciklopedijama.³⁻⁵ Prema tim izvorima zagađenje je "ljudskom djelatnošću uzrokovano unošenje zagađivala u okoliš koje uzrokuje štetne posljedice za živa bića i ljudsko zdravlje, onemogućuju ili ometaju tradicijske ljudske djelatnosti, smanjuju kvalitetu zraka, vode ili tla te opću ili estetsku vrijednost prirodnih ekosustava ili dobara." Također, onečišćenje je "pojava neke tvari u okolišu u nekom određenom mjestu, vremenu i koncentraciji, koja nije posljedica nekog trajnog stanja i koje ne uzrokuje štetu kao zagađenje."

Prema hrvatskom Zakonu o izmjenama i dopunama Zakona o vodama (NN 46/2018)⁶ u članku 2. točka 56 izraz onečišćenje definira se kao "izravno ili neizravno unošenje tvari ili topline u vodu, zrak ili tlo izazvano ljudskom djelatnošću, što može biti štetno za ljudsko zdravlje ili kakvoću vodnih ekosustava ili kopnenih ekosustava izravno ovisnih o vodnim ekosustavima, koje dovodi do štete za materijalnu imovinu, remeti značajke okoliša, zaštićene prirodne vrijednosti ili utječe na druge pravovaljane oblike korištenja okoliša". Isti zakon dalje u članku 2. točka 58 definira i onečišćujuće tvari kao "tvari koje mogu izazvati onečišćenje, a tu se ubrajaju opasne, prioritetne i druge onečišćujuće tvari." (NN 46/2018).

Iz navedenog je vidljivo da je u hrvatskom zakonodavstvu došlo do nedosljednosti u upotrebi tih naziva jer se engleska riječ *pollution* iz ODV 2000/60/EC prevodi u službenom specijalnom izdanju ove Direktive na hrvatskom jeziku kao *onečišćenje* te je tako prenesena i u hrvatske zakone.

U ovom radu koristit će se pojmovi i izrazi koji su regulirani hrvatskim zakonodavstvom iako se u srednjoškolskim i sveučilišnim udžbenicima često koriste termini zagađenje i zagađivala okoliša.

2.1.1. Izvori onečišćenja vodenog okoliša

Voda je najvažniji prirodni resurs za sva živa bića. Danas je sve manje čistih i zdravih prirodnih izvora vode za piće budući da se u njima pronalaze niske koncentracije raznih onečišćivala koja su teško razgradiva i vrlo postojana. Onečišćenje vodenog okoliša mogu izazvati različite vrste tvari koje imaju i različit utjecaj na ekosustav i ljude, a mogu se podijeliti u nekoliko skupina⁷:

- mineralne soli (kloridi, sulfati) i metali: otrovni za vodeni svijet te putem njih ulaze u hranidbeni lanac,
- organske tvari i hranjiva (spojevi dušika i fosfora): uzrokuju smanjuju količinu kisika u vodi i time porast aerobnih algi,
- organska (mikro) onečišćivala: postojane organske onečišćujuće tvari (engl. *peristent organic pollutants*, POPs), pesticidi, i insekticidi koji utječu na razmnožavanje i time uzrokuju poremećaj živog svijeta vodenog okoliša,
- patogeni mikroorganizmi iz otpada: uzrokuju zarazne bolesti,
- suspendirane čestice: smanjuju prodiranje Sunčeve svjetlosti u vodi i time uzrokuju poremećaj fotosinteze biljaka i fitoplanktona,
- fizikalno-kemijske promjene: ispuštanje vruće vode, promjena pH vrijednosti, promjena boje,
- radioaktivne tvari.

Izvori navedenih onečišćivala su različite industrije (kemijska, prehrambena, farmaceutska, kožna, papirna, električna, obojena i crna metalurgija, industrija plemenitih metala), postrojenja za obradu otpadnih voda tih industrija i različita odlagališta otpada. Današnje industrijsko društvo koristi više od 100000 kemijskih tvari koje se nalaze na Europskom popisu komercijalnih tvari (EINECES)⁸ i koje su podijeljene u nekoliko glavnih skupina. U daljem tekstu navedene su samo one koje se odnose na onečišćenja vodenog okoliša.

Postojana organska onečišćivala

Postojana organska onečišćivala (POP) su izuzetno opasna skupina onečišćivala zbog svoje postojanosti, mogućnosti prijenosa na velike udaljenosti, akumulacije u tkivima i

velikog broja svojih srodnih spojeva i enantiomera. U skupinu POP-a ubrajaju se dioksini i furani, poliklororani bifenili(PCB), poliklorirani naftaleni (PCN), poliklorirani alkani (PCA), toksafen, poliaromatski ugljikovodici (PAH) i bromirana usporivala gorenja (BFR). Toksafen ima 32 768 teorijskih srodnih spojeva od kojih je 50 do 100 pronađeno u uzorcima iz okoliša.⁹

Pesticidi

Pesticidi su endokrino aktivne tvari namijenjene uništavanju živih bića (korova i nametnika). Svojom akumulacijom u okolišu doveli su do negativnog utjecaja na razvoj spolnih organa, mozga, neplodnosti, karcinoma, a potpuni negativni učinci još uvijek su predmet znanstvenih istraživanja. Njihov utjecaj povezuje se s povećanjem neplodnosti kod muškaraca i ranijim ulaskom djevojčica u pubertet.

U skupinu pesticida ubrajaju se organoklorni pesticidi (DDT, dieldrin, lindan), triazini (atrazin), fenoksidne kiseline, organofosfati (glifosat, klorfenvinos), acetamidi/acetanilidi, ureje, tiokarbamati.¹⁰

Farmaceutici i sredstva za osobnu higijenu

Farmaceutici i sredstva za osobnu higijenu su terapijski ljudski i veterinarski lijekovi, dodatci prehrani, sintetički mirisi (nitromošusi, policiklični mošusi, makrociklični mošusi, acikličnimošusi), sredstava za zaštitu od UV zračenja, antiseptici, parabeni (konzervansi u kozmetičkoj industriji), repelenati te prirodni i sintetički hormona. U svijetu se danas koristi više od 3000 različitih farmaceutski aktivnih spojeva i sredstava za osobnu higijenu koji su nađeni u ispuštima nakon obrade otpadnih voda, u površinskim vodama, u tlima, pa čak i u vodovodnim vodama. U vrlo niskim koncentracijama utječu štetno na vodene ekosustave jer se biološki ne razgrađuju, a trajno se ispuštaju i time bioakumuliraju u okolišu.¹¹

Perfluorirani spojevi

Perfluorirani spojevi (PFC) su skupina spojeva s potpuno fluoriranim hidrofobnim linearnim ugljikovim lancem povezan s jednom ili više hidrofilnih skupina. PFC spojevi odbijaju ulje i vodu te se koriste u ambalaži za hranu, voskovima, sredstvima za poliranje i sl. Postojani su i akumuliraju se vezanjem za proteine te tako ulaze u prehrambeni lanac postaju kancerogeni i utječu na endokrini sustav organizama.

Omekšivala

Omekšivala ili plastifikatori su esteri ftalne kiseline (PAE) i bisfenol A (BPA). Koriste se kao omekšivala za poli(vinil-klorid) (PVC), adhezive i tanke celulozne prevlake. PAE je tvar niske toksičnosti, ali su endokrini modulatori te utječu na endokrine poremećaje kod ljudi i životinja. BPA se koristi u izradi različitih vrsta posuda za hranu i piće. Oslobađa se hidrolizom ili prirodnom razgradnjom polikarbonatne plastike te negativno utječe na plodnost, razvoj i neurokemijsko ponašanje. Nekoliko europskih zemalja zabranilo je upotrebu BPA u posudama i bočicama za dječju hranu.¹²

Protukorozijska sredstva

Protukorozijska sredstva subenzotriazol (BT) i toliltriazol (TT). Koriste se kao inhibitori korozije u atmosferi i pod vodom, a zbog svoje polarnosti pokretljivi su i brzo se šire u površinskim vodama.¹³

Površinske aktivne tvari

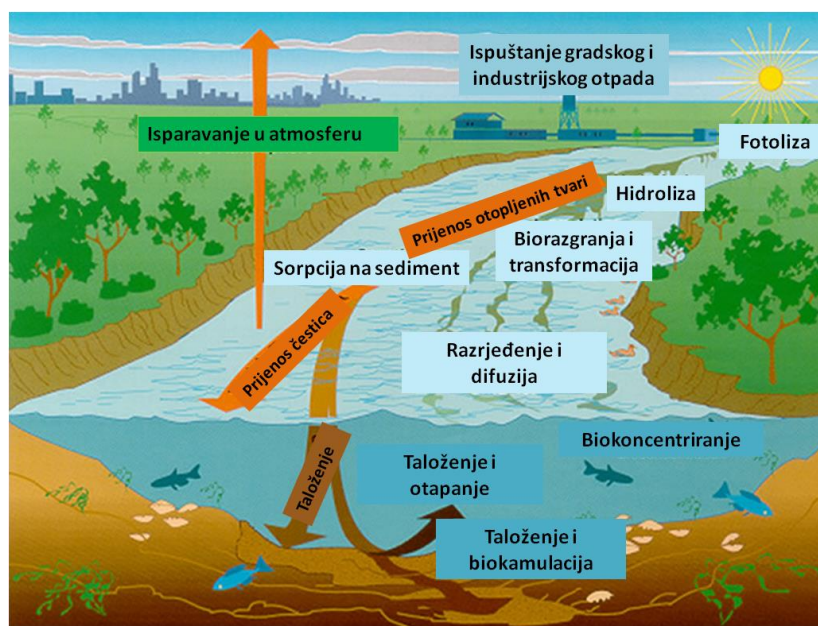
Površinske aktivne tvari mogu biti neionski, anionski, kationski ili amfoterni spojevi. Najraširenija upotreba im je u sapunima, detergentima, sredstvima za pranje suđa i odjeće. Zbog velike primjene u vodenim otopinama najvažnija su antropogena onečišćivala. Negativan učinak na okoliš, zbog kojeg je veliki dio njih zabranjen, jest taj da mogu učiniti pokretljivim nepolarna onečišćivala poput policikličkih aromatskih ugljikovodika ili teških metala.¹⁴

Izvore onečišćenja u okolišu uglavnom uzrokuju ljudi svojom antropogenom djelatnošću iako onečišćenja mogu biti i prirodna. Prema načinu ispuštanja u okoliš razlikujemo točkasto i difuzno. Točkasto onečišćenje ispušta se u vodu na točno određenom mjestu, a mogući izvori istjecanja su postrojenja za obradu komunalnih i industrijskih otpadnih voda, ribogojilišta, istjecanja nafte iz cjevovoda i sl. Mjesto točkastog onečišćenja treba sanirati trenutnim zahvatom ili dugoročnim ulaganjima u nadzor i obradu ispusta. Difuzno onečišćenje javlja se na mjestima i područjima gdje se opasne tvari koriste u velikim količinama i raspršena su na većem području kao što su primjerice prodiranje u površinske i podzemne vode pesticida iz poljodjelstva i šumarstva, onečišćivala s cesta ili upotrebe gnojiva. Difuzna onečišćenja teže je odrediti, a saniranje zahtijeva promjene u načinu i upravljanjem zemljištima.⁷

2.1.2. Prijenos onečišćivala u okolišu

Onečišćenja u okolišu mogu se širiti zrakom, vodom i tlom te živim organizmima putem hranidbenog lanca. Glavni procesi koji su odgovorni za sudbinu i prijenos onečišćivala u vodenom okolišu i sudjeluju u njihovoj razgradnji i transformaciji su: biotička razgradnja, abiotička oksidacija, hidroliza, fotoliza, adsorpcija/desorpcija, isparavanje, raspršivanje te bioakumulacija (slika 1).

Navedeni procesi dijele se na dijele abiotičke i biotičke; ovi procesi međusobno su ovisni. Abiotički procesi su procesi koji se zbivaju pod utjecajem neživih parametara u okolišu (npr. atmosfera, temperatura, sunčeva svjetlost, radijacija, kiša, snijeg, vjetar,...).⁷ Biotički procesi su procesi koji se zbivaju pod utjecajem biotičkih čimbenika odnosno živih mikroorganizama.



Slika 1. Prijenos onečišćivala u okolišu¹⁵

Izravna fotoliza je abiotički proces u kojem se pod utjecajem Sunčeve svjetlosti onečišćivala u površinskim vodama transformiraju i razgrađuju. Osim izravne fotolize, u okolišu se javljaju i reakcije neizravne fotolize u kojoj do transformacije onečišćivala dolazi prijenosom energije s prirodnih fotoosjetljivih spojeva ili uslijed reakcije s nepostojećim oksidansima (hidroksidnim radikalom, peroksidnim radikalom, molekularnim kisikom u singletnom elektronskom stanju i sl.). Fotolitičke reakcije vrlo su složene te uključuju i čitav

niz paralelnih reakcije pri čemu nastaju i međuproducti koji mogu biti toksičniji od početnog spoja, mogu zadržati svojstva početnog spoja ili kao najbolje rješenje izgubiti toksičnost i aktivnost početnog spoja.

Hidroliza je kemijska reakcija s vodom u kojima dolazi do nastanaka brojnih hidrolitičkih produkata koji mogu utjecati na promjenu toksičnosti onečišćivala, ali i na promjene pH vrijednosti vodenog okoliša.

Biotička razgradnja je proces u kojem mikroorganizmi svojim metabolitičkim ili enzimatskim procesima mijenjaju strukturu onečišćivala, a u nekim slučajevima produkti biorazgradnje mogu biti štetniji od tvari koja je razgrađena. Biotičke razgradnje uglavnom su brže od abiotičkih i postižu različite stupnjeve razgradnje onečišćivala:

- primarna biorazgradnja do stupnja u kojoj dolazi do promjene u strukturi tvari te se gubi njeno specifično toksično svojstvo
- okolišno prihvatljiva razgradnja do stupnja uklanjanja nepoželjnih svojstva spoja
- potpuna biorazgradnja redukcijom ili oksidacijom do jednostavnih molekula (ugljičkov dioksid, metan, nitrati, amonijak, voda).

Bioakumulacija je izravan proces nakupljanja kemijskih onečišćivala iz abiotičkog okoliša (vode) ili iz izvora hrane (prehrambeni prijenos) u organizam. Onečišćivala u vodene organizme ulaze pasivnom difuzijom kroz membrane pluća, škrge, probavni trakt. U organizmima se akumuliraju zbog nemogućnosti razgradnje. Odumiranjem biomase dolazi do njenog taloženja i otapanja na dnu površinskih voda, ali i do procesa biorazgradnje različitih stupnjeva. Međutim, potrebno je napomenuti da produkti nastali biorazgradnjom ponekad mogu biti štetniji od razgrađene tvari što predstavlja dodatni problem u zaštiti okoliša.

2.2.KONTROLA KEMIJSKOG ONEČIŠĆENJA UEUROPSKOJ UNIJI I REPUBLICI HRVATSKOJ

Kontrola kemijskog onečišćenja u Europskoj uniji i Republici Hrvatskoj regulirana je zakonskim propisima i direktivama koje su se donosile i mijenjale od početka sedamdesetih godina prošlog stoljeća do danas sukladno s razvojem ljudske svijesti o problemu zaštite okoliša. U svrhu uvida u trenutno važeće propise, u ovom poglavlju kratko će biti prikazani najvažniji od njih prema povijesnom redosljedu, a zatim će se definirati prioritetne tvari i nova onečišćivala.

Početakom 70-ih godina 20. stoljeća uslijed pomora ribe u velikim europskim rijekama i Sjevernom moru uočene su visoke razine kemijskog onečišćenja što je bio povod za hitan široki strateški pristup donošenja zakonskih propisa za uklanjanje kemijskih tvari obradom otpadnih voda na razini europske zajednice.¹⁶ Direktiva o ispuštanju opasnih tvari u vodeni okoliš zajednice 76/464/EEZ¹⁷ donesena je 1976. i u njoj su kemijska onečišćivala u Popisu I podijeljena na vrlo toksična, postojana i bioakumulativna, a njihovo ispuštanje regulirano je na razini cijele zajednice.

Popis I sadržavao je nepolarne organske tvari odnosno postojana organska onečišćivala i teške metale.

Popis II sadržavao je onečišćivala koja su ocijenjena kao manje opasna, a regulacija njihovog ispuštanja prepuštena je državama članicama EU.

U periodu od 25 godina, zbog primjene Direktive 76/464/EEZ, došlo je do značajnog smanjenja onečišćenja voda iz industrijskih točkastih izvora, ali ne i iz raspršenih izvora budući da oni nisu bili uključeni u odredbe direktive. U nastojanju da se nadomjesti ti nedostaci Eurospka unija donosi 2000. godine ODV 2000/60/EC kao osnovni dokument kojim se uspostavlja novi sustav za sprječavanje i kontrolu kemijskog onečišćenja površinskih i podzemnih voda. Uvodi se kombinirani pristup u kontroli emisije iz točkastih i raspršenih izvora.¹

Budući da 2000. godine dio zemalja Europe nisu bile članice Unije, ali i radi rješavanja problema na globalnoj razini, 2001. donesena je Stocholmska konvencija o postojanim organskim onečišćujućim tvarima prema kojoj jedvanaest spojeva i skupina spojeva proglašeno je najopasnijim kemijskim spojevima koji predstavljaju svjetsku

prijetnju.¹⁸ Zemlje potpisnice, među kojima je i Hrvatska, pristaju smanjiti ih, ukloniti proizvodnju, upotrebu ili njihovo ispuštanje u okoliš. U skupini pesticida to su aldrin, kloridan, DDT, endrin, heksaklorbenzen i dieldrin koji je ujedno i produkt raspada aldрина. U skupini insekticida to su heptaklor, mirex i toksafen. U skupini postojećih organskih onečišćivala to su poliklorirani bifenili (PCB) koji imaju više od 209 teorijski srodnih spojeva te poliklorirani dioksini i poliklororani furani koji su “nenamjerna onečišćivala” jer su nusproizvodi spaljivanja i industrijskih procesa.

Nadalje, Europski parlament proširuje ODV 2000/60/EC Dodatakom X (2455/2001/EC)¹⁹ koji sadrži popis prioritetnih tvari odnosno tvari koje su identificirane kao poseban problem zbog rasprostranjenosti u površinskim i priobalnim vodama. Unutar njih definirana je podskupina prioritetnih opasnih tvari za koje vrijede strožiji ciljevi zaštite okoliša zbog svojih svojstava visoke postojanosti, bioakumulacije i toksičnosti (PBT svojstva).

Standardi kakvoće okoliša (SKO) za prioritetne tvari i određene druge onečišćujuće tvari u površinskim vodama utvrđeni su Direktivom 2008/105/EC.²⁰

Tehničke specifikacije za analitičke metode pri praćenju stanja voda čime su određeni osnovni zahtjevi o kvaliteti okoliša i voda na području Europske Unije utvrđuje Direktiva 2009/90/EC.²¹

Trenutno je važeća Direktiva 2013/39/EC²² kojom su izmijenjene i dopunjene ODV 2000/60/EC, 2008/105/EC i 2009/90/EC.

Republika Hrvatska još uvijek pripada skupini zemalja s najočuvanijom prirodom i okolišem, a svijest o očuvanju okoliša i zaštiti prirodnih dobara regulirana je Ustavom i zakonodavstvom o zaštiti okoliša. Također, kao članica Europske unije Hrvatska je svojim Zakonom o zaštiti okoliša (NN 80/13,153/13,78/15,12/18)²²⁻²⁵ i Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 151/14, 78/15 i 61/16)²⁶⁻²⁸ prihvatila sve prethodno navedene direktive Europske unije.

Hrvatske vode su pravna osoba za upravljanje vodama osnovane Zakonom o vodama (NN 107/9 i 150/05)²⁹⁻³⁰, a osnivač Hrvatskih voda je Republika Hrvatska. Na mrežnim stranicama ovog tijela mogu se pronaći sve Direktive EU koje je kao pravna osoba ova institucija dužna objaviti.³¹

U Republici Hrvatskoj pokazatelji kakvoće industrijskih otpadnih voda koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje ili u površinske vodotokove te njihove granične vrijednosti

uređene su Zakonom o zaštiti okoliša (NN 80/13)³², Zakonom o vodama (NN 153/09³³, 63/11³⁴, i 14/14³⁵), Pravilnikom ograničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13) te Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 73/13³⁶; 151/14³⁷).

2.2.1. Prioritetne tvari i nova onečišćivala

Prioritetne tvari su tvari ili skupine tvari koje predstavljaju značajan rizik za vode uključujući i rizik za vode koje se zahvaćaju za piće.

Prioritetne opasne tvari supodskupina prioriternih tvari koje zbog svojih PBT svojstava predstavljaju visoki rizik za vode (NN 73/13, 151/14).

Prema zahtjevima ODV-a potrebno je postupno smanjivanje onečišćenja prioriternim tvarima te prekid ili postupno ukidanje emisija prioriternih opasnih tvari u vodni okoliš koje se nalaze na popisu Dodataka X (2455/2001/EC).

Prva prioriterna lista Dodataka X sadržavala je 33 prioriternih tvari i njihove standarde kvalitete, ali je Europska komisija uočila potrebu proširenja liste opasnih tvari te se svake četiri godine vrši revizija odnosno preispitivanje popisa prioriternih tvari. Znanstvenim praćenjima utvrđuju se nove tvari kojese zatim uključuju na popis kao prioriterni. Tako je prva prioriterna lista nadopunjen sa 12 novih prioriternih tvari te ih je sada ukupno 45 i prikazani su u tablici 1.³⁸

Pored prioriternih tvari, države članice EU-a na temelju praćenja površinskih voda (tzv. *monitoring*) moraju samostalno identificirati ostala kemijska onečišćivala koja ometaju ispunjavanje ciljeva ODV-a te ih predložiti u postupku revizije prioriternih liste. Državama članicama, također, je omogućeno da međusobno odvojeno prikažu učinak tvari na kemijsko stanje vodenog okoliša koje se ponašaju prema PBT svojstvima. Državama članicama, također, je omogućeno da međusobno odvojeno prikažu učinak tvari na kemijsko stanje vodenog okoliša koje se ponašaju kao PBT.³⁹

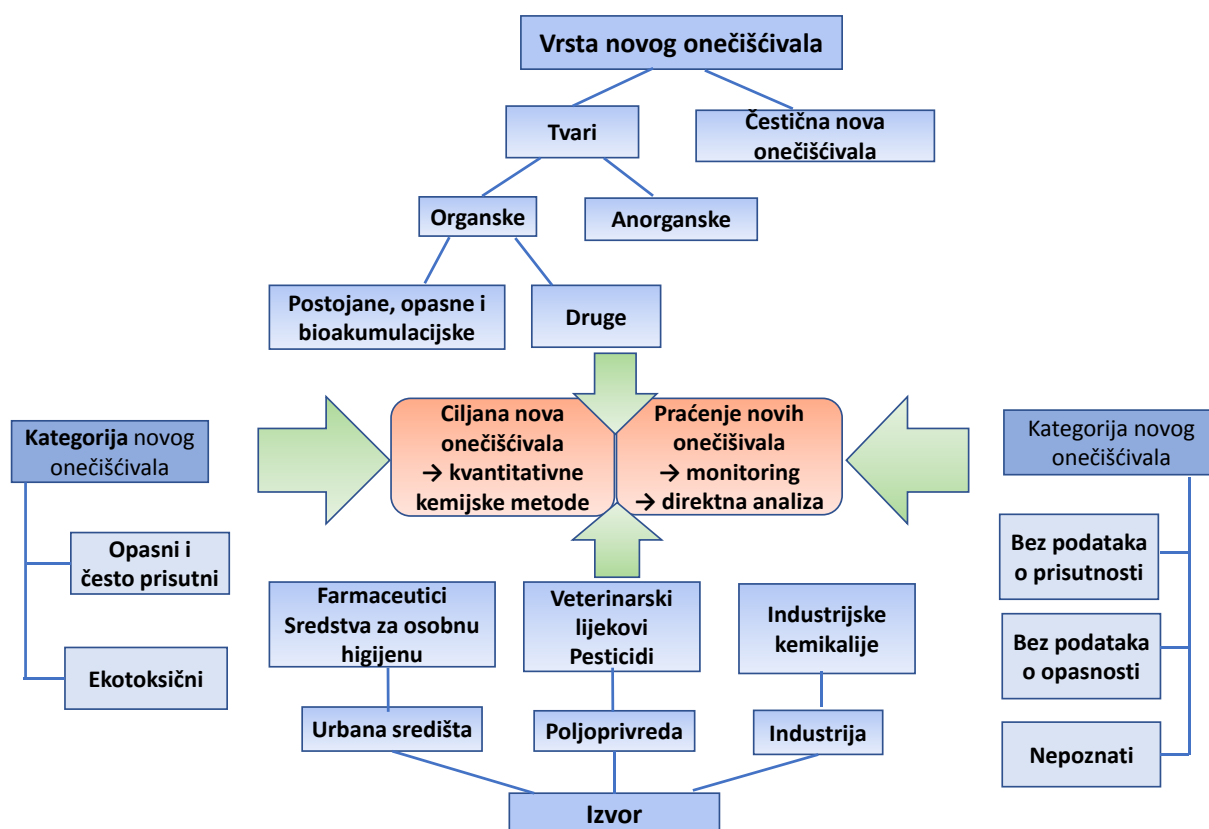
U skupinu ostalih kemijskih onečišćivala ubrajaju se tzv. nova onečišćivala koja se mogu definirati kao spojevi koji trenutno nisu uključeni u redoviti nadzor, ali su budući kandidati za prioriternu listu. Ovisno o rezultatima provedenih istraživanja njihove toksičnosti, mogućnosti uklanjanja, mogućnosti bioakumulacije, mogućnosti biorazgradnje te rezultatima kontrole njihova pojavljivanja u različitim dijelovima okoliša mogu se uključiti u prioriternu listu.

Tablica 1. Popis prioritetnih tvari u području vodene politike Europske Unije³⁸

	CAS broj	EU broj	Naziv prioritetne tvari	Utvrđena kao prioritetno opasna tvar
1	15972-60-8	240-110-8	alaktor	
2	120-12-7	204-371-1	antracen	DA
3	1912-24-9	217-617-8	atrazin	
4	71-43-2	200-753-7	benzen	
5	ne primjenjuje se	ne primjenjuje se	bromirani difenil-eteri	DA
6	7440-43-9	231-152-8	kadmij i njegovi spojevi	
7	85535-84-8	287-476-5	kloroalkani, c10-c13	DA
8	470-90-6	207-432-0	klorfenvinfos	
9	2921-88-2	220-864-4	klorpirifos	
10	107-06-2	203-458-1	1,2-dikloroetan	
11	75-09-2	200-838-9	diklorometan	
12	117-81-7	204-211-0	di(2-etilheksil)ftalat	DA
13	330-54-1	206-354-4	diuron	
14	115-29-7	204-079-4	endosulfan	DA
15	206-44-0	205-912-4	fluoroanten	
16	118-74-1	204-273-9	heksaklorobenzen	DA
17	87-68-3	201-765-5	heksaklorobutadien	DA
18	608-73-1	210-168-9	heksaklorocikloheksan	DA
19	34123-59-6	251-835-4	izoproturon	
20	7439-92-1	231-100-4	olovo i njegovi spojevi	
21	7439-97-6	231-106-7	živa i njezini spojevi	DA
22	91-20-3	202-049-5	naftalen	
23	7440-02-0	231-111-4	nikal i njegovi spojevi	
24	ne primjenjuje se	ne primjenjuje se	nonilfenoli	DA
25	ne primjenjuje se	ne primjenjuje se	oktilfenoli	
26	608-93-5	210-172-0	pentaklorobenzen	DA
27	87-86-5	201-778-6	pentaklorofenol	
28	ne primjenjuje se	ne primjenjuje se	poliaromatski ugljikovodici	DA
29	122-34-9	204-535-2	simazin	
30	ne primjenjuje se	ne primjenjuje se	tributilkositreni spojevi	DA
31	12002-48-1	234-413-4	triklorobenzeni	
32	67-66-3	200-663-8	triklorometan	
33	1582-09-8	216-428-8	trifluralin	DA
34	115-32-2	204-082-0	dikofol	DA
35	1763-23-1	217-179-8	perfluorooktan sulfoničk kis. i njeni derivati	DA
36	124495-18-7	ne primjenjuje se	kinoksifen	DA
37	ne primjenjuje se	ne primjenjuje se	dioksini i spojevi poput dioksina	DA
38	74070-46-5	277-704-1	aklonifen	
39	42576-02-3	255-894-7	bifenoks	
40	28159-98-0	248-872-3	cibutrin	
41	52315-07-8	257-842-9	cipermetrin	
42	62-73-7	200-547-7	diklorvos	
43	ne primjenjuje se	ne primjenjuje se	heksabromociklododekan	DA
44	76-44-8/1024-573	200-962-3/213-831-0	heptaklor i heptaklor epoksid	DA
45	886-50-0	212-950-5	terbutrin	

Nova onečišćivala stavljaju se na popis (lista) praćenja, tzv. *watch lista*. Popis sadrži najviše 10 tvari ili skupina tvari koje nisu bile uključene u sustavni monitoring niti su bile predmet dosadašnjih popisa te o njihovoj pojavi i ponašanju u okolišu nema puno podataka. O rezultatima monitoringa tvari s *watch liste* države članice izvješćuju Europsku komisiju unutar perioda od 21 mjesec nakon uključivanja tvari na listu u svrhu postizanja dobrog kemijskog stanja površinskih voda u budućnosti i sprječavanja onečišćenje okoliša.³⁸

Nova onečišćivala trenutno zaokupljaju pozornost znanstvenika budući da predstavljaju potencijalu opasnost za okoliš zbog svog konstantnog unosa i akumulacije u njemu. Za većinu njih nema procjene opasnosti, ekotoksikoloških podataka niti zakonske regulative, ali su u tijeku kontinuirana praćenja kako bi se identificirali izvori i mjesta njihovog ispuštanja te koncentracija u komunalnim i industrijskim otpadnim vodama. Kontinuiranim praćenjem dobit će se znanstveni uvid u osnovne spoznaje o učestalosti pojavljivanja i prijenosu različitih kategorija ovih spojeva u okolišu.

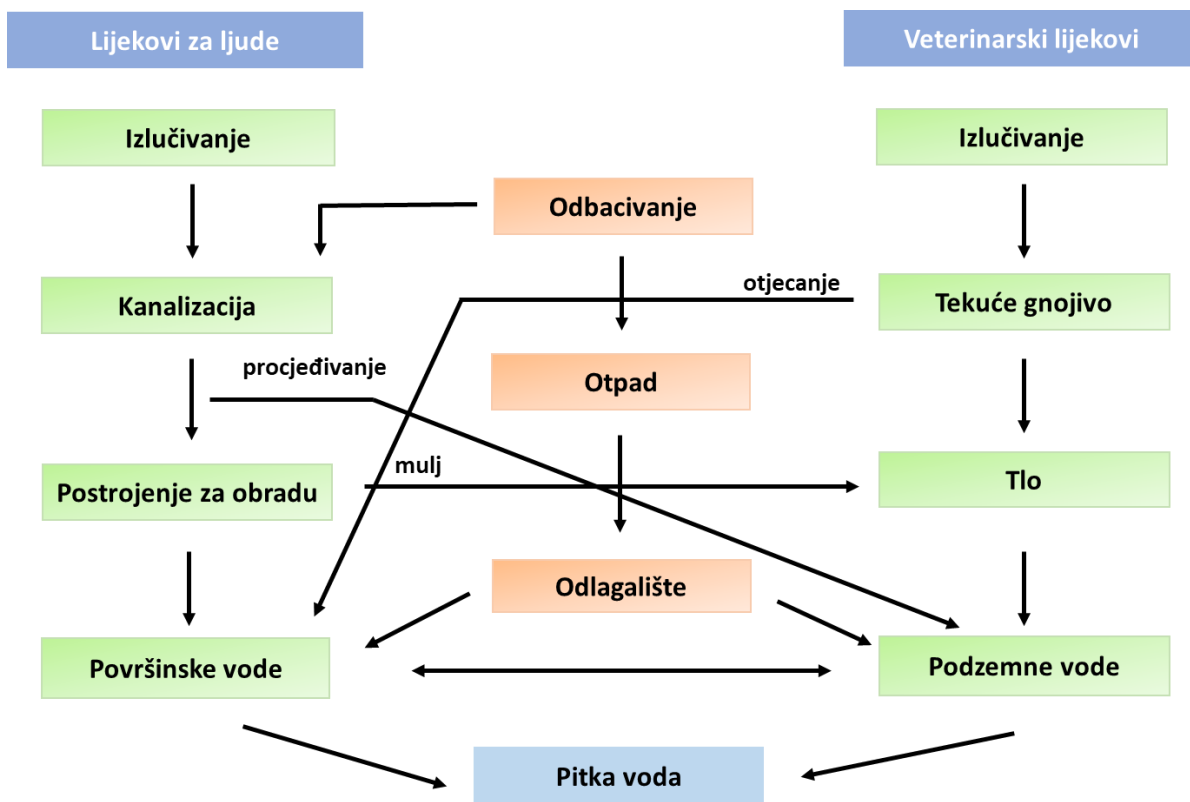


Slika 2. Različite vrste novih onečišćivala i njihovi izvori³⁹

Nova onečišćivala nisu samo novi i mnogobrojni sintetički kemijski spojevi već i prirodno nastali spojevi i produkti njihove razgradnje metaboliti i nusprodukti. U nova onečišćivala ubrajaju se kategorije spojeva dane u poglavlju 2.1.1 uključujući i toksine alga i modrozelenih alga (cijanobakterija), nusproizvode dezinfekcije, hormone i endokrine modulatore, nanomaterijale i silikosane. Na slici 2 prikazani su različite vrste novih onečišćivala i njihovi izvori.

2.3.FARMACEUTICI KAO NOVA ONEČIŠĆIVALA

Farmaceutici su spojevi koji se upotrebljavaju za sprječavanje ili liječenje bolesti kod ljudi i životinja uključujući i promotore rasta u veterinarskoj medicini. Nagli i veliki razvitak farmaceutika tijekom 20. stoljeća uzrokovao je u visoko razvijenim zemljama korištenje više od 3000 različitih farmaceutski aktivnih spojeva. Molekulska masa tih spojeva je manja od 500 g/mol, umjereno su topljivi u vodi i liofilni su kako bi bili biorasploživi i bioaktivni. Prosječna godišnja potrošnja farmaceutika po stanovniku u svijetu je procijenjena na 15 grama, a u industrijaliziranim državama ta vrijednost se povećava i iznosi između 50 i 150 grama.⁴⁰ Paradoksalna je činjenica da su razvijeni kako bi bili stabilni i u malim dozama postigli farmakološke učinke na žive organizme u svrhu liječenja, ali upravo zbog te stabilnosti njihovim ispuštanjem u okoliš čini se istovremeno i neželjeni učinak na sve organizme i čovjeka budući da su otkriveni i u vodama za piće. Na slici 3 prikazani su putevi kojima farmaceutici dospijevaju u okoliš. Jedan od njih je izlučivanje u komunalne vode iz organizma kao smjesa osnovnog spoja i metabolita koji je obično polarniji i hidrofilniji od osnovnog lijeka.⁴¹ Također, farmaceutici u okoliš dospijevaju i nepropisnim odlaganjem neupotrebljenih farmaceutika, upotrebom kao dodatak prehrani u akvakulturi te najvećim dijelom izlaskom iz postrojenja za obradu voda budući da se konvencionalnim postupcima vrlo teško uklanjaju iz otpadnih voda. U nekim slučajevim koncentracija farmaceutika na izlazu postrojenja za obradu otpadnih voda veća je nego na ulazu što dovodi do zaključka je pretvorbom metabolita ponovno nastao početni spoj. Neučinkovitim uklanjanjem farmaceutika iz otpadnih voda oni dospijevaju u okoliš putem aktivnog mulja sa postrojenja ili vodenim tokovima. Danas se razvijaju moderne tehnologije kojima se omogućuje učinkovitije uklanjanje organske onečišćujuće tvari iz vode, a jedna od njih su i napredni oksidacijski procesi (engl. *advanced oxidation process*).

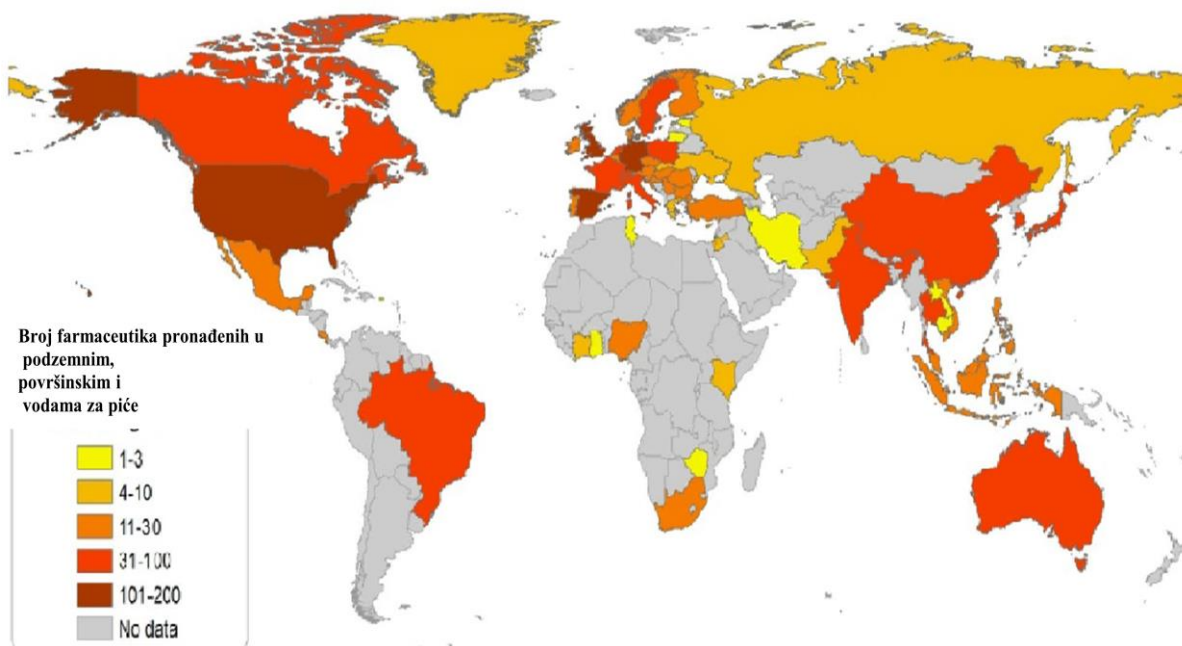


Slika 3. Izvori farmaceutika u okolišu⁴¹

Za učinkovitije praćenjem ponašanja i pokretljivosti farmaceutika u okolišu potrebno je poznavati njegove fizikalno-kemijske karakteristike i svojstva: koeficijent razdiobe oktanol/voda (K_{OV}), koeficijent razdiobe (K_d), konstante ionizacije (K_K) i koeficijent sorpcije na organski ugljik (K_{OC}). Poznavanje navedenih koeficijenta daje uvid o mogućnosti adsorpcije farmaceutika na tlo i sediment te sklonosti abiotičkoj ili biotičkoj razgradnji.⁴²

Koncentracije farmaceutika koje su detektirane u podzemnim i površinskim vodama niske su (ng/L), ali zabrinutost raste zbog njihovog kontinuiranog ispuštanja i akumulacije u vodama, nemogućnosti razgradnje i nemogućnosti uklanjanja. Na slici 4 prikazana je karta svijeta sa brojem pronađenih farmaceutika u podzemnim, površinskim i pitkim vodama.⁴³

Zbog navedenog rastućeg problema prilikom formiranja liste za prvu dopunu prioriternih tvari, među 12 predloženih spojeva našla su se po prvi puta i tri farmaceutika diklofenak, estradiol 17-beta i estradiol 17-alfa. Nakon monitoringa nisu uključeni na listu prioriternih tvari, ali su ostali na *watch listi* koja se proširuje svake četiri godine.



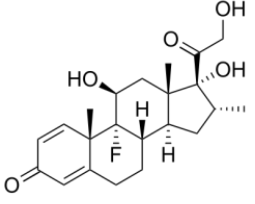
Slika 4. Pronađeni farmaceutici u podzemnim, površinskim i pitkim vodama svijeta⁴³

2.3.1. Deksametazon

Farmaceutik deksametazon (tablica 2) je sintetski kortikosteroidni antibiotik u širokoj upotrebi koji ima isto djelovanje kao i prirodni kortikosteroidi (steroidni hormoni kore nadbubrežne žlijezde). Derivat je prednizolona koji na devetom atomu ugljika ima atom fluora čime se povećava glukokortikoidno djelovanje, a smanjuje se mineralokortikoidan i imunosupresivan učinak. Koristi se u liječenju upala, autoimunih i reumatskih bolesti, u sprječavanju alergijskog anafilaktičkog šoka te u liječenju krvnih, hormonalnih i imunoloških poremećaja.

Najveća upotreba deksametazona je zabilježena u Kini gdje su u rijekama u naseljenim mjestima pronađene koncentracije od 52 do 390 ng/L. U otpadnim vodama provedena su mjerenja te su pronađene koncentracije koje iznose i do 1050 ng/L. Neželjeni učinci dugotrajnog izlaganja deksametazonu mogu utjecati na sintezu i tok glukoze te na spolnu diferencijaciju životinja i ljudi. U tablici su dane osnovne karakteristike deksametazona.⁴⁴⁻⁴⁶ U prirodi dolazi do razgradnje deksametazona pri čemu se stvaraju spojevi koji su toksičniji za okoliš.

Tablica 2. Struktura i karakteristike deksametazona

	Karakteristike	Struktura
Kemijska formula	C ₂₂ H ₂₉ FO	
Molarna masa / g mol ⁻¹	392,467	
Izgled	bijela krutina	
Gustoća / g cm ⁻³	1,850	
Talište / °C	262	
Topljivost u vodi / mg/L pri 25 °C	89	

2.4. METODE UKLANJANJA FARMACEUTIKA ŽELJEZOM

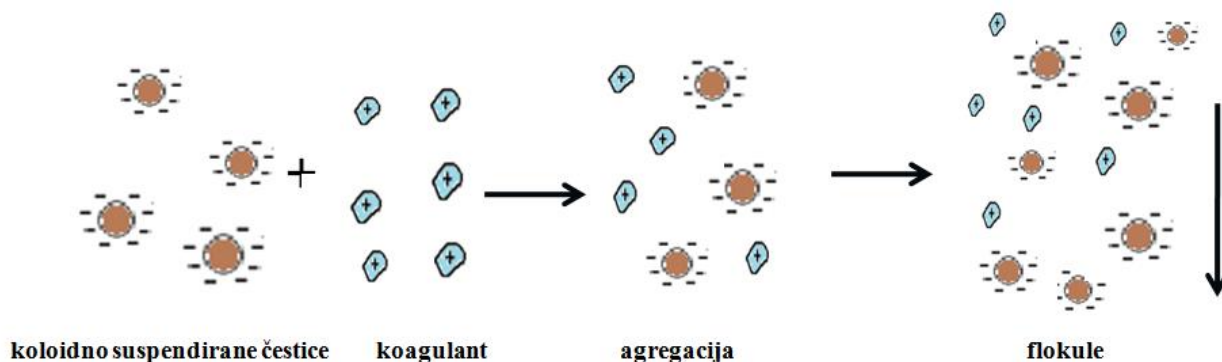
Štetni učinci farmaceutika za okoliš na vodene ekosustave i ljudsko zdravlje zahtijevaju razvitak novih tehnologija za njihovo uklanjanje iz otpadnih voda. Važnu ulogu u razvoju novih tehnologija imaju željezo (Fe) i mangan (Mn) zbog svoje dostupnosti i niske cijene koštanja. Iako se ove tehnologije trenutačno ne koriste za uklanjanje farmaceutika, potrebno ih je dalje razvijati kako bi se procijenila njihova učinkovitost. Pri obradi otpadnih voda za uklanjanje pomoću željeza primjenjuju se tehnologije koje se temelje na fizikalno-kemijskim i kemijskim procesima te će u ovom poglavlju biti kratko opisane.⁴⁷

2.4.1. Koagulacija i flokulacija

Koagulacija je fizikalno-kemijski proces kojim se iz otpadnih voda uklanjaju koloidne čestice iz koloidne suspenzije dodatkom koagulativnog sredstva (koagulanata). Koloidne čestice, uključujući i farmaceutike, malih su dimenzija (promjera 1 do 1000 nm) i negativnog su električnog naboja koji uzrokuje njihovo međusobno odbijanje i time dugotrajnu stabilnost i mutnoću suspenzije. U procesu koagulacije u otpadnu vodu dodaju se koagulant koji

neutraliziraju negativni naboj koloidnih čestica čime dolazi do njihove destabilizacije. U procesu flokulacije destabilizirane čestice koloida međusobno se privlače sa koagulantom i agregiraju odnosno povezuju se u veće flokule što dovodi do taloženja.

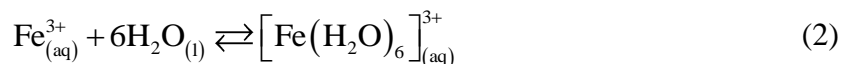
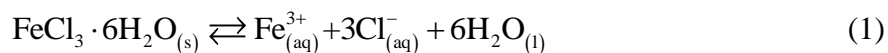
Na slici 4 prikazan je pojednostavljeni mehanizam koagulacije i flokulacije. Potrebno je naglasiti da neki autori potpuno izjednačavaju značenje pojmova koagulacija i flokulacija.⁴⁸

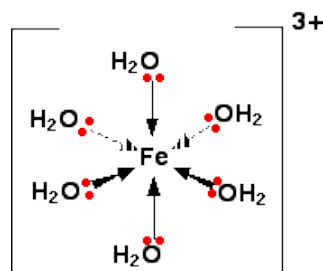


Slika 4. Pojednostavljeni mehanizam koagulacije i flokulacije

Koagulanti koji se dodaju su dvovalentne ili trovalentne soli metala koje u vodenim otopinama hidroliziraju stvarajući topljive monomere, dimere ili polimerne hidrokso-metalne komplekse koji destabiliziraju koloidne čestice. Vrlo često se pri obradi različitih tipova otpadnih voda kao koagulanti upotrebljavaju željezove(III) soli i to najčešće željezov(III) sulfat heptahidrat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) i željezov(III) klorid heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).⁴⁹

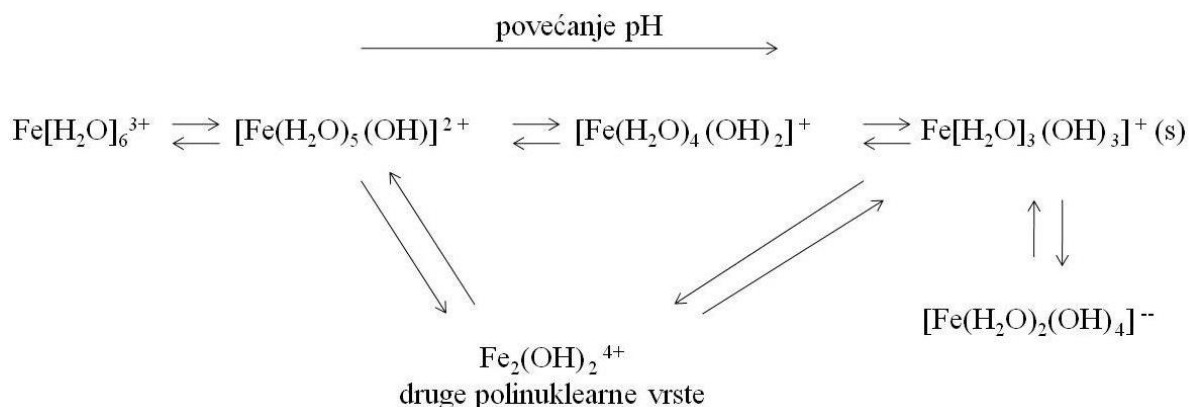
Otapanjem dolazi do disocijacije soli (jedn. (1)), a nakon toga šest molekula vode kao ligandi koordinativnom kovalentnom vezom pomoću slobodnog elektronskog para na kisiku vežu se na centralni željezov(III) kation (jedn. (2)). Struktura nastalog kompleksa prikazana je na slici 5.





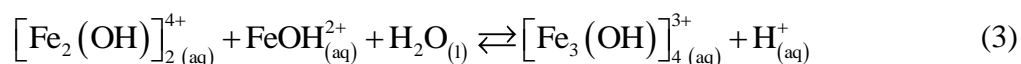
Slika 5. Strukturna formula vodenog kompleksa Fe^{3+} iona⁵⁰

Nakon nastanka hidrokolmpleksa, hidroliza se odvija prema navedenoj shemi pri čemu nastaju različiti monomerni hidrolitički produkti prikazani na slici 6 koji dovode u konačnici do nastanka amornog koloidnog $\text{Fe}(\text{OH})_3$ taloga.⁵¹



Slika 6. Shema nastanka monomernih i polinuklearnih hidrolitičkih produkata Fe^{3+} iona

Zadnjih godina istraživanja znanstvenika posvećena su novim polimernim anorganskim koagulantima kao što su polimerni željzov sulafat (PFS molekulske formule $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ pri čemu je $n < 2$, a $m > 10$. U mehanizam nastanka polimernih hidrolitičkih produkata uključeni su monomerni hidrolitički produkti primjerice prema reakciji (3).



U svom radu Xing i Sun⁵² su pokazala da je više od 70% farmaceutika iz otpadne vode farmaceutske industrije, koja je sadržavala cefpirom, aztreonam, cefoperazon, cefatrizin, ceftazidim i druge kemikalije, uspješno uklonjeno flokulacijom i koagulacijom s PFS.

Također, rezultati su pokazali da na učinkovitost uklanjanja utječu pH vrijednost i koncentracija PFS. Visokoj učinkovitosti uklanjanja pridonosi nastanak velikih količina velikih polinuklearnih kompleksnih iona kao što su $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$. Najveće uklanjanje postiže se pri optimalnoj pH vrijednosti od 4s $\gamma(\text{PFS}) = 300 \text{ mg/dm}^3$. Razlozi učinkovitog uklanjanja mogu se objasniti tako što PFS sadrži velike količine polinuklearnih kompleksnih iona kao što su $(\text{Fe}_2(\text{OH})_3) 3\text{C}$, $(\text{Fe}_2(\text{OH})_2) 4\text{C}$ i $(\text{Fe}_8(\text{OH})_{20}) 4\text{C}$, što dovodi do veće učinkovitosti uklanjanja.⁵²

2.4.2. Kemijsko uklanjanje

U kemijskom uklanjanju farmaceutika željezo (Fe) igra važnu ulogu u konvencionalnim procesima kao oksidacijsko ili redukcijsko sredstvo te u naprednim oksidacijskim procesima (AOP) kao katalizator: primjerice Fe (II) u Fenton procesima.⁵³⁻⁵⁵

2.4.2.1. Oksidacijsko-redukcijski procesi

Kemijsko uklanjanje farmaceutika uprocesu pročišćavanja voda odvija se kemijskom oksidacijom s oksidacijskim sredstvima (Fe(III) ili Fe(VI)) ili kemijskom redukcijom s redukcijskim sredstvima kao što su nano čestice Fe (engl. *nano zerovalent ion*, nZVI).^{56,57}

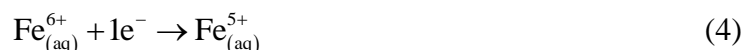
Željezo se najčešće nalazi u oksidacijskim stanjima (II) i (III), a od većih oksidacijskih stanja u (IV), (V) i (VI). Ferat ion (FeO_4^{2-}) u oksidacijskom stanju (VI) postojan je u obliku stabilnih soli (Na_2FeO_4 , Ag_2FeO_4 , Ba_2FeO_4 , K_2FeO_4), jako je oksidacijsko sredstvo, selektivne je reaktivnosti i produkti nastali njegovom razgradnjom netoksični su. Zbog navedenih svojstava obećavajuća je tvar (engl. *environmentally friendly*) koja se sve više kao oksidans zamjenjuje kromate, permanganate i rutenate. Prilikom dodatka ferata kao oksidacijskog sredstva u procesima obrade vodaredukcijom ferata (FeO_4^{2-}) u trovalentno željezo Fe(III) postiže se trostruki učinak:

- oksidacija onečišćivala
- dezinfekcija vode

- uklanjanje suspendiranih i koloidnih čestica: nastaje Fe(OH)₃ te dolazi do koagulacije i flokulacije.

Oksidacija onečišćivala odvija se u dva stupnja. U prvom stupnju reducira se Fe(VI) u Fe(V), a u drugom stupnju dolazi do oksidacije onečišćivala pri čemu se reducira Fe(V) u Fe(III):

I. stupanj:

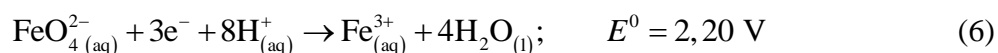


II. stupanj:

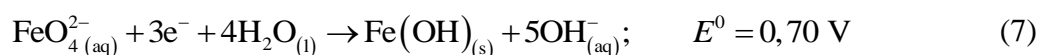


Željezo(III) zatim hidrolizira prema reakciji (3) navedenoj u poglavlju 2.4.1.

Prema standardnom redukcijskom potencijalu vidljivo je da su ferati najjači oksidansi u kiselom mediju dok u lužnatom njihova oksidacijska moć opada. Redukcija ferata u Fe (III) u kiselom može se prikazati reakcijom:



Redukcija ferata u lužnatom može se prikazati reakcijom:



Nanočestice željeza mogu se brzo oksidirati u oksidacijsko stanje (II) ili (III) što se može prikazati reakcijama (8) i (9), a pri tome vrlo brzo reduciraju organske i anorganske nečistoće⁵⁸:



U svom radu Yang i suradnici⁵⁹ su pokazali su da je postignuta učinkovitost od 88% uklonjenih farmaceutika za odabane farmaceutike i druge mikroonečišćivače kombinacijom oksidacije, flokulacije i koagulacije s Fe(VI). Zahvaljujući visokom standardnom redoks potencijalu Fe(III) (+ 0.770 V), uklanjanje antibiotika tetraciklina uz prisustvo Fe(III) je 2-20

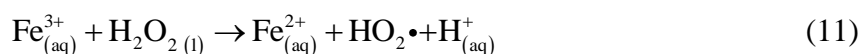
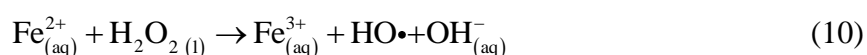
puta veće nego bez Fe(III). Pri pH 7 i 20 °C, povećanje početne koncentracije tetraciklina je uzrokovalo smanjenje brzine reakcije dok je povećanje početne koncentracije Fe(III) rezultiralo smanjenjem brzine reakcije.⁵⁹

2.4.2.2. Napredni oksidacijski procesi (AOP)

U kemijskom uklanjanju farmaceutika naprednim oksidacijskim procesima (AOP), kao što su Fentonovi procesi, fotoliza ili ozonizacija, željezo je katalizator prilikom nastanka slobodnih radikala kao što su hidroksilni (OH•) ili sulfatni radikal (SO₄•⁻) koji se koriste kao jaki oksidansi za razgradnju organskih spojeva.⁶⁰ Navedeni radikali sposobni su vrlo brzo i neselktivno oksidirati veliki broj teško razgradivih organskih onečišćivala u lakše razgradive komponente pri čemu ne nastaju ili nastaju vrlo male količine sekundarnog otpada. AOP procesi mogu se provoditi pri sobnim temperaturama i atmosferskom tlaku što ih čini prihvatljivim s tehnološkog i ekonomskog stajališta.

Na primjeru Fentonovih procesa objasnit će se katalitički učinak željeza. Fentonovi procesi su procesi oksidacije organskih tvari Fentonovim reagensom kojeg čine mješavina Fe²⁺ soli i vodikovog peroksida (H₂O₂) u omjeru od 1:5 do 1:25. Mehanizam reakcije otkrili su Haber i Weiss su 1934. godine te su ustanovili da Fe²⁺ ioni iniciraju i kataliziraju raspad H₂O₂ i stvaranje visoko reaktivnih hidroksilnih radikala (HO•).

Osnovne reakcije Fentonovog katalitičkog ciklusa su prikazane jednadžbama (10) i (11).



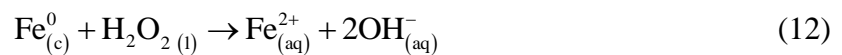
Na uspješnost razgradnje organskih onečišćivala utječe nekoliko procesnih parametara: koncentracija Fe²⁺ iona, koncentracija H₂O₂, pH vrijednost, temperatura, vrijeme trajanja reakcije te utjecaj medija. Ovisno o tipu prisutnog organskog onečišćivala nizom radikalnih reakcija mogu nastati različiti oksidacijski nusprodukti zbog čega su potrebne dodatne količine H₂O₂ potrebne za nastavak razgradnje.

Optimalno pH područje za provedbu Fentonovog procesa kreće se između 3 i 5 zbog toga što unatoč slaboj topljivosti Fe³⁺ u reakcijama Fentonovog procesa ne dolazi do taloženja

hidroksida budući da Fe^{3+} prelazi u Fe^{2+} u reakcijama s oksidacijskim produktima. Kod pH vrijednosti većih od 7, Fentonov reagens postaje neupotrebljiv zbog nastajanja FeO , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ koji kataliziraju raspad peroksida bez nastajanja hidroksilnih radikala. U praktičnoj primjeni Fentonov se proces vodi na temperaturi između 20 i 40 °C, a daljim porastom temperature do 50 °C raste i brzina reakcije. Međutim, daljnim porastom temperature dolazi do termičkog raspada vodikovog peroksida na kisik i vodu te brzina razgradnje onečišćivala naglo opada.

Vrijeme potrebno za provedbu Fentonovog procesa najviše ovisi o koncentraciji Fe^{2+} soli te o svojstvima i koncentraciji onečišćivala u otpadnoj vodi. Za razgradnju jednostavnijih organskih tvari potrebno je od 30 do 60 minuta dok je za kompleksne spojeve potrebno nekoliko sati.⁶¹

Procesi Fentonovog tipa uključuju i primjenu elementarnog željeza, Fe^0 . U ovom procesu vodikov peroksid oksidira željezov prah u Fe^{2+} ion prema jednadžbi (12).



Nastali Fe^{2+} ioni reagiraju dalje s vodikovim peroksidom stvarajući hidroksilne radikale koji razgrađuju organsku tvar prema jednadžbama (8) i (9) već navedenim u poglavlju 2.4.2.1.⁶¹

2.4.3. Adsorpcija

Adsorpcija (*lat. adsorptio*, prijanjanje) je sposobnost neke čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini veže odnosno adsorbira adsorbate koji mogu biti molekula plina ili otopljene tvari iz otopine.

Prema mehanizmu adsorpcije razlikujemo:

- a) fizikalnu adsorpciju: međusobno privlačenje čestica adsorbata i adsorbensa slabim Van der Waalsovima silama
- b) ionska adsorpcija: elektrostatsko privlačenje Coulombovim silama između nabijenih čestica u otopini i adsorbensa
- c) kemisorpcija: molekule na površini adsorbensa vežu se jakim kovalentnim vezama.

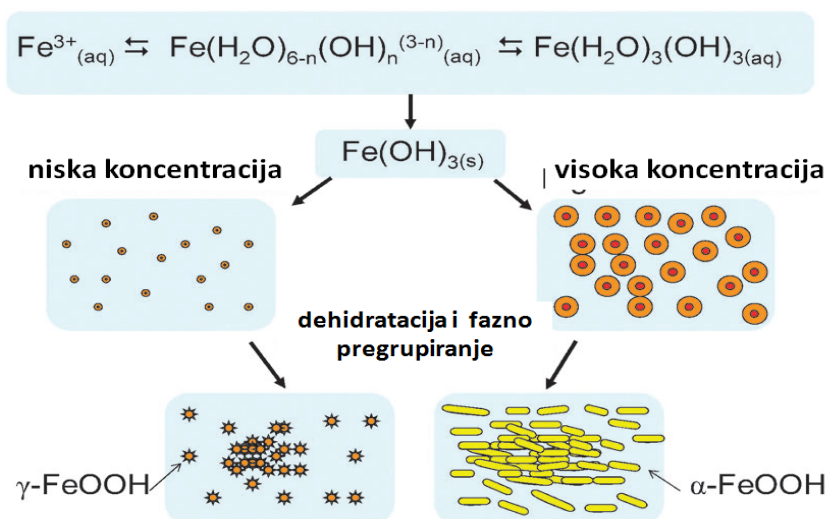
Učinkovitost adsorpcijskog procesa ovisi o prirodi i aktivnoj specifičnoj površini adsorbensa, koncentraciji, veličini i strukturi otopljene tvari, temperaturi i pH vrijednosti otopine. Polarne tvari jače će se adsorbirati na polarnim adsorbensima, a što je topljivost tvari manja adsorpcija će biti veća. Adsorpcijski proces farmaceutika na porozni adsorbens odvija se u četiri faze:

1. Difuzija farmaceutika koloidnih čestica koje su negativnog električnog naboja do graničnog sloja adsorbensa.
2. Difuzija farmaceutika kroz granični sloj do površine adsorbensa
3. Ulazak farmaceutika kroz pore adsorbensa do adsorpcijskih mjesta.
4. Vezanje farmaceutika na slobodna adsorpcijska mjesta.

Istovremeno s adsorpcijskim procesom zbiva se i suprotan proces desorpcije te nakon nekog vremena dolazi do uspostavljanja dinamičke ravnoteže između adsorbiranih molekula i onih koje se nalaze u otopini. Dinamičku ravnotežu karakterizira jednaka brzina suprotnih procesa, adsorpcije i desorpcije. Takav sustav opisuje se matematičkim jednadžbama adsorpcijskim izotermama. Adsorpcijske izoterme opisuju ovisnost količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa u ovisnosti o koncentraciji otopljene tvari pri konstantnoj temperaturi, a najčešće korištene su semiempirijske Freundlichova i Langmuirova izoterma.⁶²

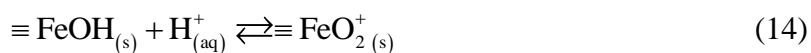
Oksidi i hidroksidi željeza rašireni su u prirodi i time igraju veliku ulogu u pokretljivosti onečišćivala u okolišu zbog njihove adsorpcije ili desorpcije na površinu oksida ili amorfnog hidroksida (getita, FeOOH). Budući da su dobri adsorbensi oksidi /hidroksidi željeza koriste se u procesima obrade otpadnih voda. Zadnjih godina i njihove nanočestice (promjer čestice 10 do 100 nm) koriste se za vrlo učinkovito uklanjanje farmaceutikazbog svoje izuzetno visoke specifične površine.⁶³

Kao što je već rečeno u poglavlju 2.4.1., u procesima obrade voda za dobivanje oksida/hidroksida željeza najčešće se koriste željezov(III) sulfat heptahidrat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) i željezov(III) klorid heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Na slici 7 prikazana je shema nastanka taloga hidroksida nakon otapanja soli u vodi, a daljenjom dehidratacijom nastale bi nano čestice strukture $\alpha\text{-FeOOH}$ ili $\gamma\text{-FeOOH}$ ovisno o početnoj koncentraciji soli.⁶⁴



Slika 7. Shema nastanka taloga željezovog hidroksida nakon otapanja soli u vodi⁶⁴

Željezov hidroksid ima veliki broj OH- skupina na svojoj površini koja određuju njegova svojstva i daju mu polarni karakter. Hidroksidne skupine OH⁻ mogu se lako protonirati i deprotonirati što se može pokazati reakcijom pri čemu ≡ označavaju površinu:



Na tako protoniranu ili deprotoniranu površinu mogu se vezati farmaceutici monodentatno (jedna veza), bidentatno (dvostruka veza) ili polidentatno (višestruka veza) stvarajući pri tome stabilne kompleksne površinske vrste.

2.5. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA

Razvojem informatičkih tehnologija razvijaju se kompjutorski programi koji na temelju eksperimentalnih podataka omogućuju predviđanje i simuliranje određenih procesa ili ponašanja određenih sustava u određenim uvjetima. Tim pristupom poboljšava se učinkovitost određenog procesa te se dobiju maksimalno moguće količine informacija iz

relativno malog broja eksperimentalnih podataka. U tu svrhu koristi se statistička metoda planiranja eksperimenta (engl. *Design Of Experiments*, DOE).⁶⁵

Statističko planiranje eksperimenata bavi se metodama takvog izvođenja eksperimenta koje osigurava sakupljanje podataka primjerenih statističkoj analizi na osnovu koje će se moći donijeti valjani zaključci. Metoda obuhvaća plan eksperimentiranja i statističku obradu rezultata.

Pravilna upotreba statističkih metoda povećava učinkovitost eksperimentiranja, a zaključci temeljeni na eksperimentalnim podacima dodatno se potvrđuju. Također, DOE matematički povezuje međudjelovanje određenih varijabli (faktora) i time ispituje sve njihove moguće kombinacije čime se smanjuje broj eksperimenata. Na temelju matematičkih jednažbi postavljaju se model koji predviđa međusobno djelovanje svih faktora u promatranom sustavu model za bilo koju kombinaciju faktora, optimira kritične faktore i određuje najbolju kombinaciju vrijednosti faktora. Za uspješnu upotrebu DOE potrebno je pravilno definirati problem, pravilno ga planirati i analizirati te prepoznati razlike između praktične i statističke važnosti provođenja eksperimenta određenim redoslijedom. Najčešće korišteni matematički modeli u DOE su model nasumičnih blokova (engl. *Randomized Block Design*), latinski kvadrat (engl. *Latin Square*), puni faktorski plan (engl. *Full Factorial Plan*), frakcijski faktorski plan (engl. *Fractional Factorial*), Box–Behnken model itd.

2.5.1. Puni faktorski plan

Najčešće korištena metoda eksperimentalnog dizajna je puni faktorski plan (engl. *Full Factorial Plan*, FFP). Shematski se puni faktorski plan može prikazati kao matrica pri čemu su točke na vrhu eksperimenti. Korištenjem n faktora na k razinama dobije se n^k mogućnosti. Primjerice, u slučaju FFP 3^2 dobije se matrica s 9 različitih eksperimenata. Dobiveni eksperimentalni podaci obrađuju se statistički i razvija se jednažba prvog reda koja predstavlja empirijski model za opisivanje tzv. metode odzivne površine (engl. *Response Surface Methodology*, RSM).⁶⁶

Puni faktorski plan s dva nivoa je najjednostavniji oblik FFP-a, a sastoji se od k faktora i dva nivoa za svaki faktor. Računanjem veličine uzorka izrazom $N(L,k)=L^k$ za puni

faktorski plan s dva nivoa vrijedi $N=2^k$, tj. dobije se matrica s 2^k različitih eksperimenata. Dva dobivena nivoa nazivaju se *gornji* i *donji* nivo, a označavaju se $s+1$ i $s-1$. Vrijednost 0 označava središnju točku u kojoj svi faktori imaju vrijednost između njihovog gornjeg i donjeg nivoa. Time se određuje broj potrebnih eksperimenata i njihovog provođenja, a zatim se dobiveni rezultati moraju obraditi i prikazati metodom odzivnih površina.

2.5.2. Metoda odzivnih površina

Metoda odzivnih površina je široko primjenjiv i učinkovit alat koji se koristi kod statističkog planiranja eksperimenta. Sastoji se od grupe matematičkih i statističkih tehnika korištenih za razvoj funkcionalne ovisnosti utjecajnih nezavisnih faktora y na zavisne pridružene varijable (odziv) x_1, x_2, \dots, x_n kroz odzivnu funkciju. Matematički određena odzivna funkcija preko zakonitosti ili odnosa nezavisnih varijabli daje konkretne zaključke o prirodi pojave koji su temelj za optimiranje metodama optimizacije. Funkcijska ovisnost se najčešće određuje primjenom punog faktorskog plana, a dana je polinom nižeg stupnja:

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (15)$$

pri čemu ε predstavlja slučajnu pogrešku uočenu u odgovoru y . Odzivna površina je površina dobivena iz $f(x_1, x_2)$, a može se prikazati grafički kao trodimenzionalni graf ili graf kontura. U metodi odzivnih površina obično se koriste dva modela: model prvog i model drugog stupnja. Poboljšanje optimizacijskog procesa može se postići modelom drugog stupnja što se ne može postići modelom prvog stupnja zbog nedostataka interakcije varijabli i zakrivljenosti površine. Za slaganje modela drugog stupnja može se koristiti puni faktorski plan koji obuhvaća sve glavne utjecaje i međudjelovanja prema jednadžbi (16).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon' \quad (16)$$

U jednadžbi (16) y predstavlja odabrani odziv procesa (zavisna varijabla), β_0 je nulti član modela (odsječak), β_i koeficijent linearnog utjecaja (prvog reda), β_{ii} koeficijent kvadratnog utjecaja (drugog reda), β_{ij} koeficijent interakcije, k broj nezavisnih varijabli, x_i do x_k kodirane

nezavisne varijable, i i j indeksi podataka u uzorku, a ε' nasumična pogreška koja dozvoljava odstupanja između predviđene i mjerene vrijednosti.

RSM opisuje pretpostavljenu nelinearnu ovisnost odziva o ulaznim parametrima procesa i njihovih međudjelovanja te se koristi nakon što je preliminarnim eksperimentima utvrđeno postojanje složenih odnosa između više odzivnih veličina i ispitivanih faktora procesa. Preliminarna istraživanja provode se s promjenom jedne varijable na mjerenu veličinu pri čemu su ostali parametri konstantni. Na temelju istraživačkih rezultata, primjenom RSM-a grafički prikaz rezultata za određeni raspon ulaznih faktora procesa na odziv ima oblik trodimenzionalne zakrivljene plohe. Provedba se sastoji od izbora eksperimenta, provedbe plana eksperimenta, matematičke obrade kojom se vrši procjena utjecaja faktora, pregled predznaka i reda veličina. Na temelju tih podataka dobiva se uvid kako treba djelovati na promatrani sustav s ciljem poboljšanja odziva tj. vrijednosti mjerene veličine. Za početni statistički model najčešće se uzima potpuni model koji uključuje sve glavne utjecaje i međudjelovanja. Nakon utvrđivanja ovisnosti između zavisnih i nezavisnih varijabli, u zadnjem koraku, primjenjuje se analiza varijance za formalno testiranje značaja glavnih utjecaja i međudjelovanja.

Primjena metode odzivnih površina je raznolika i najčešće se koristi za :

- za optimiranje procesa odnosno određivanje vrijednosti faktora pri kojima se ostvaruje najbolja ili tražena vrijednost odziva,
- utvrđivanje vrijednosti faktora procesa koji zadovoljavaju određene procesne uvjete rada s obzirom na ciljani raspon vrijednosti,
- modeliranje procesa odnosno matematičko iskazivanje odnosa faktora procesa i odziva.

Glavni i konačni cilj RMS-a je određivanje optimalnih uvjeta procesa i sustava ili utvrđivanje područja faktora u kojem su radne specifikacije ili ograničenja zadovoljena.^{67,68}

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom poglavlju ukratko će biti opisani materijali, instrumenti i pribor koji su korišteni u eksperimentalnom radu, metode rada sa postupcima i detaljnim opisom izvođenja eksperimenta, te analize eksperimentalnih podataka pomoću faktorskog plana.

3.1. Instrumenti i ostali pribor

U eksperimentalnom radu korišteni su sljedeći instrumenti i pribor:

1. Modularni tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti, HPLC, Shimadzu
2. Prenosivi pH metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments
3. Sustav za filtriranje Millipore, Milli-Q[®] Watersystem, 67 120 Molsheim, France
4. Analitička vaga GM 1502 Sartorius.

3.2. Kemikalije i otopine

Voda visoke čistoće (“miliporska voda”) dobivena je pročišćavanjem deionizirane vode kroz sustav za filtriranje Milli-Q[®] Watersystem. Specifični otpor miliporske vode je 18MΩ.

Mobilna faza kod HPLC analiza pripravljena je koristeći 50% faze A i 50% faze B:

- A. 0,1% mravlja kiselina (HCOOH), vodena faza, HPLC kakvoće, J. T. Baker
- B. Acetonitril (C₂H₃N), organska faza, HPLC kakvoće, J. T. Baker

Pri izvođenju eksperimenta korištene su slijedeće kemikalije:

- deksametazon, C₂₂H₂₉FO₅, Sigma-Aldrich, 99,8%
- željezov(III) klorid, FeCl₃ · 6 H₂O, Kemika, p.a
- boraks, Na₂B₄O₇ · 10H₂O, Kemika, p.a.

- pufer pH = 4 :
 - kalijev hidrogen ftalat (KHP), $C_8H_5KO_4$
 - klorovodična kiselina, HCl
- pufer pH = 7 :
 - kalijev dihidrogen fosfat, KH_2PO_4
 - natrijev hidroksid, NaOH
- pufer pH = 10:
 - boraks, $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$

Za podešavanje pH vrijednosti otopina modelne onečišćujuće tvari deksametazona korišteni su:

- natrijev hidroksid, NaOH, Kemika, p.a.
- sumporna kiselina, H_2SO_4 , Kemika, >96 %

Priprema pufera pH=4

U odmjernu tikvicu od 1 L dodano je 10,21 g KHP i 1 mL 0,1% HCl. pH vrijednost tako pripremljenog pufera iznosi 4.

Priprema pufera pH=7

U odmjernu tikvicu od 1 L dodano je 6,81 g KH_2PO_4 i 291 mL $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH. pH vrijednost tako pripremljenog pufera iznosi 7.

Priprema pufera pH=10

U odmjernu tikvicu od 1 L dodano je 4,77 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ i 183 mL $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH. pH vrijednost tako pripremljenog pufera iznosi 10.

3.3. Izvedba eksperimenta

U ovome radu bilo je potrebno odrediti procesne uvjete pri kojima dolazi do maksimalne adsorpcije onečišćivala deksametazona na željezov hidroksid, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Modelna onečišćujuća tvar deksametazon otopljen je u ultra čistoj vodi u koncentraciji $c_0(\text{deksametazon}) = 0,1 \text{ mmol/dm}^3$. Pokusi su provedeni korištenjem sintetske otopine deksametazona koje su pripravljene točnom odvagom i otapanjem mase krutog farmaceutika deksametazona koji je proporcionalna željenoj početnoj koncentraciji otopine od $c_0(\text{deksametazona}) = 0,1 \text{ mmol/L}$.

Plan rada je bio sljedeći:

1. Ispitati učinkovitost uklanjanja deksametazona adsorpcijom na $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pri različitim koncentracijama adsorbensa kod različitih pH vrijednosti (4, 7, i 10)
2. Odrediti optimalne uvjete procesa i razviti matematički model za opisivanje ponašanja sustava.

Priprema otopina

Pokusi su provedeni korištenjem modelne sinetske otopine deksametazona koja je pripravljena točnom odvagom i otapanjem mase krutog deksametazona koji je proporcionalan željenoj početnoj koncentraciji otopine od $c(\text{deksametazona}) = 0,1 \text{ mmol/L}$.

HPLC metoda

Za analizu je korištena Waters Sunfire C18 kolona, 150x4,6 mm, 5 μm veličina punila. Koncentracije deksametazonamjerene su na UV protočnom spektrofotometru koji se nalazi u sklopu Shimadzu LC-20 instrumenta, na valnoj duljini od 220 nm.

Tijek eksperimenta

Eksperimenti su provođeni u laboratorijskim čašama volumena 150 mL, a volumen ispitivane otopine iznosio je 100 mL. Čaše su postavljene na magnetsku miješalicu kako bi se stalnim miješanjem osigurala homogenost otopine. Omjeri koncentracija ispitivane onečišćujuće tvari (PO) i adsorbensa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ iznosili su: $[\text{PO}]:[\text{Fe}(\text{OH})_3]=1:1$, $[\text{PP}]:[\text{Fe}(\text{OH})_3]=1:10$ i $[\text{PP}]:[\text{Fe}(\text{OH})_3]=1:20$.

3.4. Adsorpcija na $\text{Fe}(\text{OH})_3$

U suhi reaktor (laboratorijska čaša) menzurom je odmjereno 25 mL sintetske otopine deksametazona te je uključena magnetska miješalica. U reaktor se zatim mikropipetom dodaje zadani volumen adsorbensa te se započinje s mjerenjem. Svakih 5 minuta špricom za uzorkovanje uzima se 0,9 ml uzorka te se kvantitativno prenosi u vijale. Tako pripremljeni uzorci analiziraju se HPLC mjernom tehnikom korištenjem prethodno razvijene metode specifične za deksametazon.

3.5. Eksperimentalni dizajn

Primjenom kombinacije empirijskog i statističkog pristupa provedena je procjena ključnih parametara istraživanih sustava za obradu modela otpadnih voda s deksametazonom kao onečišćivalom. Napravljen je eksperimentalni plan metodom punog faktorskog plana s dvjema numeričkim varijablama (pH, koncentracija adsorbensa $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) na tri razine u kombinaciji s metodom odzivnih površina (RMS).

Prirodne nezavisne varijable bilo je potrebno prevesti u kodirane vrijednosti na odgovarajuće razine odabranom eksperimentalnom dizajnu, odnosno tri razine (-1, 0 i 1) za numeričke varijable. Procesom adsorpcije na $\text{Fe}(\text{OH})_3$ prate se utjecaji početne pH vrijednosti (A) i koncentracija adsorbensa (B) izražena kao omjer koncentracije prioritetnog onečišćivala (PO) i adsorbensa $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Točnost modela procijenjena je na temelju koeficijenta determinacije (R^2) i analize varijance (ANOVA). Razvoj plana, statistička analiza te ANOVA provedene su korištenjem programskog paketa Design Expert 10.0 (StatEase, SAD).

Tablica 3. Puni faktorski plan eksperimenta za proces razgradnje prioritetnog onečišćivala (PO).

Procesni parametar	Kodirana vrijednost	Razina/raspon/visina		
Numerički		-1	0	1
pH	A	4	7	10
[PO]:[Fe(OH)₃], mM	B	1:1	1:10	1:20

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Adsorcija deksametazona

Cilj rad bio je ukloniti deksametazon iz vodene otopine adsorpcijom na pomoću $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i utvrditi utjecaj procenih parametara na djelotvornost obrade. Promatran je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti koja je mijenjana od 4 do 10 i koncentracije adsorbensa koja je izražena kao omjer koncentracije prioritnog onečišćivala i adsorbensa, a mijenjana je od 1:1; 1:10 i 1:20. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara nalaze se u tablici 4.

Višeregresijska analiza matrice dizajna (MRA) i dobivenih vrijednosti za odgovarajući odziv rezultirala je polinomom odnosno jednadžbom drugog reda (model M1) za predviđanje ponašanja promatranog sustava:

$$X = 83,49 - 1,72 \cdot A + 2,55 \cdot B - 0,62 \cdot A \cdot B + 4,22 \cdot A^2 - 0,68 \cdot B^2 \quad (17)$$

Prema modelu, optimalni uvjeti adsorpcije deksametazona u vodi su $\text{pH} = 4$ i s omjerima $[\text{PO}]:[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 1:20$.

Tablica 4. Puni faktorski plan eksperimenta za proces razgradnje prioritnog onečišćivala (PO). X predstavlja konverziju deksametazona.

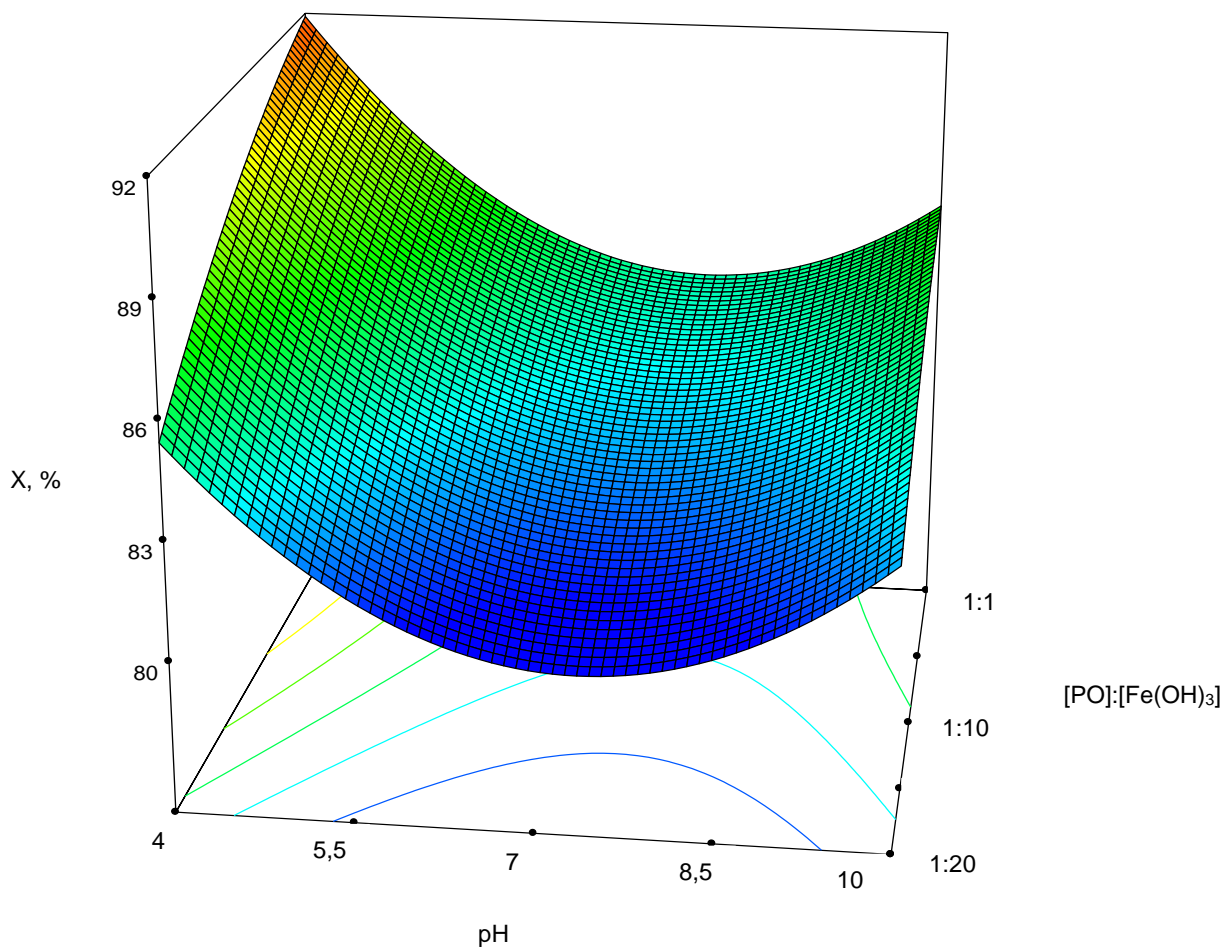
Eksperimenti	Varijable				X, %
	Varijabla 1, A		Varijabla 2, B		
	kod	pH	kod	$[\text{PO}]:[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, mM	
1	-1	4	-1	1:20	85,4
2	0	7	-1	1:10	81,1
3	1	10	-1	1:1	82,7
4	-1	4	0	1:20	88,6
5	0	7	0	1:10	84,1
6	1	10	0	1:1	86,2
7	-1	4	1	1:20	92,9
8	0	7	1	1:10	83,9
9	1	10	1	1:1	87,7

Provedena analiza varijance (ANOVA) bitan je test procjene sposobnosti razvijenog modela za opisanje varijabilnosti podataka odnosno njihove značajnosti te je zato provedena analiza varijance RSM modela. Rezultati analize varijance i parametri statističke analize modela prikazane su u tablici 5.

Tablica 5. Analiza varijance RSM modela M1 (jedn. (15)) za predviđanje adsorpcije deksametazona na $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i statistička analiza modela

Faktori	Analiza varijance							
	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MSS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>	PRESS	R^2	R^2_{adj}
Model	94,75	5	18,95	10,14	0,04	64,38	0,9441	0,8510
<i>A</i>	17,68	1	17,68	9,46	0,05			
<i>B</i>	39,02	1	39,02	20,87	0,01			
<i>A·B</i>	1,56	1	1,56	0,84	0,43			
<i>A</i> ²	35,56	1	35,56	19,02	0,02			
<i>B</i> ²	0,93	1	0,93	0,50	0,53			
Ostatak	5,61	3	1,87					
Ukupno	100,36	8						

Na temelju p vrijednosti za model, koja mora biti manja od 0,05 i iznosi $p = 0,04$, zaključuje se da model vrlo značajno opisuje varijabilnost zavisne varijable. Velika vrijednost regresijskog koeficijenta: $R^2=0,9441$, ukazuje da je čak 94,41% varijance posljedica promjena vrijednosti nezavisnih varijabli, dok su preostalih 5,59% posljedica pogreške. S obzirom na niske vrijednosti p za parametre A i B , može se zaključiti kako pH vrijednost otopine i koncentracija adsorbensa značajno utječu na proces adsorpcije deksametazona na $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Kombinirani utjecaj parametara prikazan je trodimenzionalnim prikazom na slici 8.



Slika 8. 3D dijagram utjecaja pH vrijednosti i koncentracije $\text{Fe}(\text{OH})_3$ na konverziju na adsorpciju deksametazona

Sa slike je vidljivoda je adsorpcija deksametazona najveća kod pH 4 s omjerom $[\text{PO}]:[\text{Fe}(\text{OH})_3]=1:20$.

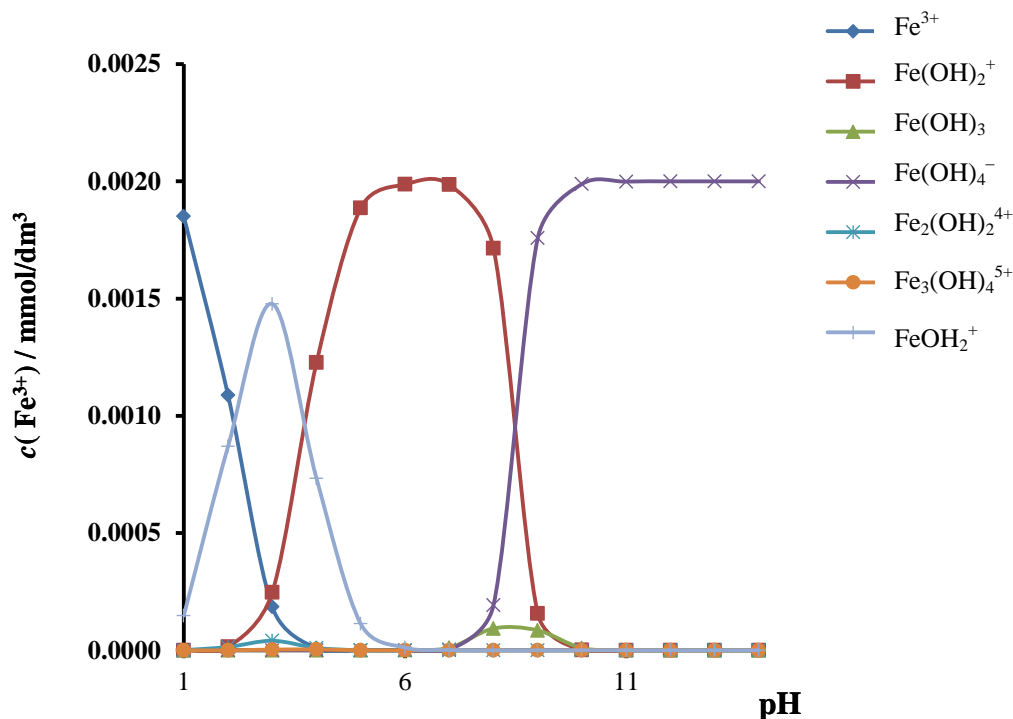
Kako bi se rastumačili dobiveni rezultati potrebno je naglasiti da u svim adsorpcijskim procesima pH vrijednost otopine izravno utječe na svojstva adsorpcijske površine i ionske oblike farmaceutika u otopini. Vrsta i ionsko stanje funkcionalne grupe farmaceutika i površine adsorbensa glavni su faktori o kojima će ovisiti učinkovitost uklanjanja odnosno proces adsorpcije. Deksametazon sadrži nekoliko funkcionalnih skupina (karbonilnu: $\text{C}=\text{O}$, karboksilnu: $-\text{COOH}$, i hidroksilnu: $-\text{OH}$) pri čemu najveći dipol stvara kisik u karbonilnoj $\text{C}=\text{O}$ skupini zbog dva slobodna elektronska para te se farmaceutici adsorbiraju upravo preko

ove skupine. pK_a vrijednost deksametazona iznosi 6 te je do te vrijednosti protonirana, a iznad $pH = 6$ je u deprotoniranom obliku.

Za određivanje utjecaja pH vrijednosti odabrane su tri vrijednosti pH 4, 7 i 10. Sa slike 8 je vidljivo da se učinkovitost uklanjanja deksametazona povećava sa smanjenjem pH vrijednosti i da je maksimum kod $pH = 4$. Ukoliko se pogleda dijagram raspodjele vrsta za $c(Fe^{3+}) = 2 \text{ mmol/dm}^3$ (slika 9) vidljivo je da kod pH vrijednosti 4 prevladava monomerni hidrolitički produkti $Fe(OH)^{2+}$ i $Fe(OH)_2^+$ u jednakim omjerima. Kod pH vrijednosti 7 prisutna je samo jedna monomerna hidrolitička vrsta i $Fe(OH)_2^+$, a kod pH vrijednosti 10 monouklearna vrsta negativnog naboja $Fe(OH)_4^-$. Iz navedenog se može zaključiti da je u kiselom području kod niže pH vrijednosti 4 veći broj H^+ iona u otopini te je time i adsorpcijska površina flokula pozitivno nabijena. Pozitivno nabijena površina jakim elektrostatskim silama privlači deksametazon preko dipola kisika na karbonilnoj skupini. U neutralnom pH području smanjuje se broj H^+ iona te se smanjuje i adsorpcija jer je površina neutralno nabijena. U lužnatom području kod pH vrijednosti 10 raste koncentracija OH^- iona, ali istovremeno dolazi i do deprotonacije deksametazona koji se pozitivno nabija te je zbog toga i elektrostatska adsorpcija nešto već nego u neutralnom području.

Za određivanje utjecaja adsorbensa odabrane su tri različite koncentracije koje su iskazane preko omjera deksametazona i adsorbensa te iznose $[PO]:[Fe(OH)_3]=1:1, 1:10$ i $1:20$. Porastom koncentracije adsorbensa raste i učinkovitost uklanjanja jer raste i broj izmjenjivih adsorpcijskih mjesta na površini flokula.

Iz navedenog se zaključuje da je maksimalan učinak adsorpcije odnosno uklanjanje deksametazona najučinkovitije kod najniže pH vrijednosti i najviše koncentracije adsorbensa što model i pokazuje : $pH = 4$ i omjer $[PO]:[Fe(OH)_3]=1:20$. U svrhu utvrđivanja točnog mehanizma adsorpcije deksametazona na monouklearne vrste nastale Fe^{3+} ion morala bi se provesti dalja istraživanja.

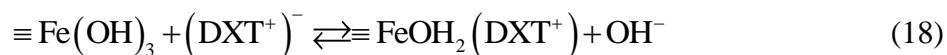


Slika 9. Raspodjela hidrolitičkih vrsta Fe^{3+} iona u vodenoj otopini.

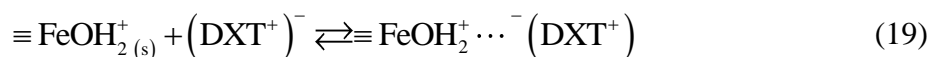
Dijagram nacrtan programom VisualMinteq

Adsorpcija kod $\text{pH} = 4$ i omjera $[\text{PO}]:[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 1:20$ mogla bi se shematski na dva načina pri čemu dolazi do ligandnog vezanja na protoniranu površinu ili do vezanje preko vodikove veze što se može prikazati:

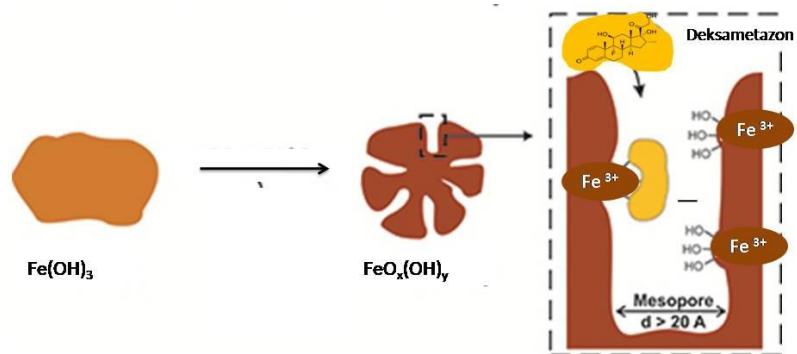
a) ligandna izmjena:



b) vodikova veza:



Adsorpcija na flokule adsorbensa odvija se u četiri faze pri čemu deksametazon difundira do graničnog sloja adsorbensa, zatim kroz granični sloj do površine adsorbensa, zatim ulazi kroz pore adsorbensa do adsorpcijskih mjesta i veže se na njihšto je simbolično prikazano na slici 9.⁶⁹⁻⁷¹



Slika 9. Adsorpcija deksametazona na flokula Fe(OH)_3 ⁵⁸

5. ZAKLJUČAK

Cilj rad bio je ukloniti deksametazon iz vodene otopine adsorpcijom na pomoću $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i utvrditi utjecaj procenih parametara na djelotvornost obrade.

Promatraniprocesni parametri su pH vrijednosti 4, 7 i 10 i omjer koncentracije deksametazona i adsorbensa $[\text{PO}]:[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 1:1, 1:10 \text{ i } 1:20$.

Kombinirani utjecaj procesnih parametara prikazan je metodom odzivnih površina (RSM) te su određeni optimalni uvjeti procesa: $\text{pH}=4$ i $[\text{PO}]:[\text{Fe}(\text{OH})_3]=1:20$.

Vrijdnost koeficijenta regresije $R^2=0,9441$ ukazuje na sposobnost modela da opiše 94,41 % varijance zavisne varijable.

Na temelju rezultata predložena su dva mehanizma adsorpcije deksametazonana protoniranu površinu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ligandno vezanje elektrostatskim privlačenjem preko karboksilne skupine i vodikova veza preko polarnih funkcionalnih skupna (hidroksilne, karbonilne ili karboksilne).

6. LITERATURA

1. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32000L0060&from=hr> (pristup kolovoz 2018.)
2. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32001D2455&from=E> (pristup kolovoz 2018.)
3. V. Pravdić, Zaštita okoliša. U: Tehnička enciklopedija (ur. D.Stefanović), Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 13. svezak, Zagreb, 1997.
4. V. Pravdić, Onečišćenje. U: Hrvatska enciklopedija (ur. S.Ravlić), Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 8. svezak, Zagreb, 2006.
5. Z. Jakobović, Tehnički leksikon, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb 2007.
6. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2018_05_46_867.html(pristup rujan2018)
7. Petrović, V. Tomašić, J. Macan, Zagađenje okoliša, u: M. Kaštelan Macan, M. Petrović, Analitika okoliša, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
8. <https://echa.europa.eu/hr/information-on-chemicals/ec-inventory> (pristup kolovoz 2018)
9. S. P. J. van Leeuwen, J. de Boer, *Journal of Chromatography A*, **1186**(2008)161-182.
10. S. L. Levine, C. J. Borger, S. L. Levine, Review and recommendations on criteria to evaluate the relevance of pesticide interaction data for ecological risk assessments, *Chemosphere*, **209** (2018) 124-136.
11. Kummerer, K. *Pharmaceuticals in the environment: Sources, fate, effects and risks.* Springer, Berlin-Heidelberg, 2001.
12. A. P. Wezel, P. van Vlaarding, R. Posthumus, G. H. Crommentuijn, D. T. H. M. Sij, Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties, *Ecotoxicology and Environment Safety*, **46** (2000) 305-321.
13. C. A. Harris, E.J. Routledge, C. Schaffner, J. V. Brian, W. Giger, J.P. Sumpter, Benzotriazole is antiestrogenic in vitro but not in vivo, *Environmental Toxicological Chemistry*, **26** (2007) 2367-2372.

14. S. Jobling, J. P. Sumpter, Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: An in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes **27** (1993) 361-372.
15. https://toxics.usgs.gov/regional/emc/transport_fate.html (pristup kolovoz 2018)
16. V. Dethlefsen, Status report on aquatic pollution problems in Europe, *Aquatic Toxicology*, **11** (1988) 259-286.
17. www.voda.hr/sites/default/files/stara_direktiva_o_oneciscenju_uzrokovanom_ispustanju_jima_opasnih_tvori_-_76_464_eec_0.pdf (pristup kolovoz 2018.)
18. www.mzoip.hr/doc/stockholmska_konvencija.pdf(pristup kolovoz 2018)
19. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32001D2455&from=EN>(pristup kolovoz 2018.)
20. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0105&from=HR> (pristup kolovoz 2018)
21. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0090&from=EN> (pristup kolovoz 2018.)
22. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1659.html (pristup kolovoz 2018.)
23. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1659.html (pristup kolovoz 2018.)
24. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_07_78_1498.html (pristup kolovoz 2018.)
25. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2018_02_12_264.html (pristup kolovoz 2018.)
26. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_12_151_2829.html (pristup kolovoz 2018.)
27. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_07_78_1504.html (pristup kolovoz 2018.)
28. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2016_07_61_1528.html (pristup kolovoz 2018.)
29. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/1995_12_107_1769.htm (pristup kolovoz 2018.)
30. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/1995_12_107_1769.html (pristup kolovoz 2018.)

31. . <http://www.voda.hr> (pristup kolovoz 2018.)
32. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1659.html (pristup kolovoz 2018.)
33. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_12_153_3744.html (pristup kolovoz 2018.)
34. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2011_06_63_1402.html (pristup kolovoz 2018.)
35. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_02_14_279.html (pristup kolovoz 2018.)
36. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_73_1463.html (pristup kolovoz 2018.)
37. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_12_151_2829.html (pristup kolovoz 2018.)
38. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039&from=HR>(pristup kolovoz 2018.)
39. V. Geissena, H. Molb, E. Klumppc, G. Umlaufd, M. Nadale, M. van der Ploega, S. van de Zeea, C. J.Ritsemaa, Emerging Pollutants In The Environment: A Challenge For Water Resource Management, u: International Soil and Water Conservation Research,**3** (2015)
40. .www.who.int/medicines/areas/policy/world_medicines_situation/en/(pristup kolovoz 2018)
41. www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/pharmaceuticals_20110601.pdf (pristup kolovoz 2018)
42. M. Periša i S. Babić, Farmaceutici u okolišu, Kem. Ind. **65** (9-10) (2016) 471–482.
43. T. aus der Beek, F. A. Weber, A. Bergmann, S. Hickmann, I. Ebert, A. Hein, A. Kuster, Pharmaceutical in the environment-global occurrences and perspectives, Environmental Toxicology and Chemistry, **35** (2016) 4, 823–835.
44. www.drugs.com/dexamethasone.html (pristup kolovoz 2018.)
45. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/dexamethasone>(pristup kolovoz 2018.)
46. Zh. Guo, A. Guo, Q. Guo, M. Rui, Y. Zhao, H. Zhang, Sh. Zhu, Decomposition of dexamethasone by gamma irradiation: Kinetics, degradation mechanisms and impact on algae growth, Chemical Engineering Journal, **307** (2017) 722–728.

47. W. Liu, N. B. Sutton, H. H. M. Rijnaarts, Al., A. M. Langenhoff, Pharmaceutical removal from water with iron- manganese-based technologies: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **46** (2016) 19–20, 1584–1621.
48. M. M., Benjamin, M.M., D. F. Lawler, *Water quality engineering: Physical/chemical treatment processes*, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.,2013.
49. L. Metcalf, H. P. Eddy, G. Tchobanoglous, *Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse*. New York, McGraw-Hill, 2004.
50. www.chemguide.co.uk/inorganic/complexions/acidity.html (pristup kolovoz 2018)
51. A. Stefaanson, Iron(III) Hydrolysis and Solubility at 25 °C, *Environ. Sci. Technol.* **41** (2007) 6117-6123.
52. Z. P . Xing, D:Z. Sun, , Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process. *J. Hazard Mater.*, **168**(2009),1264–1268.
53. J. K.Kochi,, Mechanisms of organic oxidation and reduction by metal complexes, *Science*,**155** (1967) 415–424.
54. X.H. Guan, D. He, J. Ma, G. H.Chen, Application of permanganate in the oxidationof micropollutants: a mini review. *Front. Environ. Sci. Eng. China* **4** (2010) 405–413.
55. S. Chelliapan, P. J. Sallis, Removal of organic compound from pharmaceutical wastewater using advanced oxidation processes. *J. Sci. Ind. Res.*, **72** (2013) 248–254.
56. Y. Lee, S. G. Zimmermann, A. T. Kieu, U. Von Gunten, Ferrate (Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment: a novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal. *Environ. Sci. Technol.*, **43** (2009) 3831–3838.
57. C. Lee, Y. M. Kim, W.I. Lee, K. L. Nelson, J. Yoon, D. L. Sedlak, Bactericidal Effect of Zero-Valent Iron Nanoparticles on Escherichia coli. *Environ. Sci. Technol.*, **42** (2008) 4927–4933.
58. A. Talaiekhosani, M. Reza Talaei, S. Rezania, An Overview on Production and Application of Ferrate (VI) for Chemical Oxidation, Coagulation and Disinfection of Water and Wastewater *Journal of Environmental Management* **5** (2) (2017) 1828-1842.
59. B. Yang, G. G. Ying, J. L. Zhao, S. Liu, L. J. Zhou, F. Chen, Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents. *Water Res.*, **46** (2012) 2194–2204.

60. M.Petrovic, J. Radjenovic, D. Barcelo, Wastewater and drinking water treatment. Elimination of pharmaceuticals, *The Holistic Approach to Environment*,**1** (2011) 2, 63-74.
61. D. Kanakaraju , B. D. Glass, M. Oelgemoller, Advanced oxidation process-mediatedremoval of pharmaceuticals from water: A review, *Journal of Environmental Management* **219** (2018) 189-207.
62. A. Javaid, S. A. Nor Aishah, S. Khurram, A review on removal of pharmaceuticals fromwater by adsorption, *Desalination and Water Treatment* 57 (**27**) (2015) 1–19.
63. H. Rahmani, K. Rahmani, A. Rahmani, M.-Reza Zare, Removal of Dexamethasone from Aqueous Solutions using Sono-Nanocatalysis Process. *Research Journal of Environmental Sciences*, **9** (2015) 320-331
64. D. Fu, P. G. Keech, X.Sun, J. C. Wren, Iron oxyhydroxide nanoparticles formed by forced hydrolysis: dependence of phase composition on solution concentration,**13** (2011) 18523-18529.
65. P.C. Meier, R.E. Zünd, *Statistical methods in analytical chemistry*, ur. J.D. Winerfordner, 2. izd., Wiley, New York, 2000.
66. M. Cavazzuti, *Optimization Methods: From Theory to Design*, Springer-Verlag, Berlin,2013.
67. A. I. Khuri, S. Mukhopadhyay, *Response Surface Methodology*, u: *WIREs Computational Statistics*, **2** (2010) 128- 149
68. S. Pfaff, B. Salopek, *Primjena planiranja eksperimenata u oplemenjivanju mineralnih sirovina*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2004.
69. S. N. Mohseni, A. A. Amooey, H. Tashakkorian, A. I. Amouei, Removal of dexamethasone from aqueous solutions using modified clinoptilolite zeolite (equilibrium and kinetic), *Int. J. Environ. Sci. Technol.*,**13** (2016) 9,2261-2268
70. M. Vadi, , N. Hossine, Z. Shekari, Comparative Study of Adsorption Isotherms SteroidalAnti-Inflammatory Drug Dexamethasone on Carbon Nanotube and Activated Carbon, *Orient. J. Chem.*, **29** (2013) 491-496.
71. http://jbcs.s bq.org.br/forthcoming_papers.asp (pristup kolovoz 2018.)

ŽIVOTOPIS

Dora Furač [REDACTED] Osnovnu škole Ive Andrića završila je 2011. kada upisuje zagrebačku XV. gimnaziju. Maturirala je 2015. nakon čega upisuje preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom studiranja bila je redoviti student. Stručnu praksu odradila je u *spin-off* tvrtki matičnog fakulteta Comprehensive Water Technology d.o.o. Završila je osnovnu glazbenu školu Ivana Zajca, smjer glasovir. Tijekom studiranja sudjelovala je na jednom domaćem skupu s posterskim priopćenjem.