

# Remedijacija voda onečišćenih polistirenom

---

Stipković, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:149:862805>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-08**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Stipković

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Stipković

**REMEDIJACIJA VODA ONEČIŠĆENIH POLISTIRENOM**  
**DIPLOMSKI RAD**

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Šime Ukić

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

1. izv. prof. dr. sc. Šime Ukić
2. dr. sc. Matija Cvetnić
3. dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Zagreb, rujan 2022.



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

## **Zahvala**

*Zahvaljujem se mentoru, izv. prof. dr. sc. Šimi Ukiću, na pruženoj pomoći i savjetima prilikom pisanja ovog rada.*

*Hvala asistentici Kristini Bule, mag. ing. oecoing., na uloženom trudu, motivaciji, pomoći i savjetima koji su uvelike olakšali provedbu ovog rada.*

*Zahvaljujem se tvrtki Comprehensive Water Technology d.o.o. na omogućenom radu u laboratoriju i ugodnoj atmosferi.*

*Veliko hvala mojim prijateljicama na svim savjetima i lijepim trenutcima uz koje je studiranje i prebrzo prošlo.*

*Najveće hvala mojoj obitelji, dečku Bruni i stricu Božeku na velikoj podršci, razumijevanju i vjeri u mene. Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima na omogućenom bezbrižnom studiranju, razumijevanju i ljubavi koja mi je pružena u svakom trenutku mog školovanja.*

## SAŽETAK

Potreba za plastikom iz godine u godinu raste. Posljedica intenzivne uporabe plastike i njenog neadekvatnog zbrinjavanja je sve veća količina plastike u okolišu. Jedna od većih prijetnji okolišu, posebice vodenim sustavima, su čestice plastike manje od 5 mm koje se nazivaju mikroplastikom (MP).

Budući da se dosad upotrebljavane metode za uklanjanje MP-a iz voda nisu pokazale dovoljno učinkovitim, razmotrena je primjena naprednih oksidacijskih procesa. AOP-i su procesi u kojima dolazi do stvaranja vrlo reaktivnih radikala koji su u mogućnosti potpuno ili djelomično razgraditi organske onečišćujuće tvari iz vodenih medija.

U ovome radu ispitana je razgradnja čestica MP-a polistirena (PS), veličine 25 - 100  $\mu\text{m}$ , primjenom UV-C/ $\text{H}_2\text{O}_2$  i UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  procesa. Eksperimenti su provedeni prema potpunom faktorskom planu. FTIR spektroskopija provedena je za karakterizaciju PS-a, dok je za vodeni medij provedena TOC i MS analiza. Na temelju dobivenih rezultata odredio se učinkovitiji proces za razgradnju PS-a te optimalni uvjeti provođenja procesa.

Prema dobivenim rezultatima učinkovitije oksidacijsko sredstvo u razgradnji PS-a je  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Ispitivanjem je utvrđeno kako je primjenom UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  procesa moguće ostvariti tek minimalnu razgradnju mikročestica PS-a, a učinkovitost procesa ovisi o pH-vrijednosti medija, koncentraciji  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  te vremenu provedbe procesa.

**Ključne riječi:** mikroplastika, polistiren, remedijacija voda, napredni oksidacijski procesi, UV-C/ $\text{H}_2\text{O}_2$  obrada, UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  obrada

## ABSTRACT

The global need for plastics is continuously growing. The intensive use of plastics followed by later inadequate disposal is resulting in increasing amount of plastics in the environment. One of the biggest threats to the environment, especially to the aquatic one, are plastic particles smaller than 5 mm called microplastics (MP).

Since applied methods for removing MP from water have not proven to be sufficiently effective, the application of advanced oxidation processes (AOP) has been considered. AOPs are processes in which highly reactive radicals are created. These radicals are able to decompose, organic pollutants from water, either partially or completely.

AOP degradation of polystyrene (PS) microparticles in size 25 - 100  $\mu\text{m}$  by UV-C/ $\text{H}_2\text{O}_2$  and UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  processes was studied. The experiments were conducted according to a full factorial design. FTIR spectroscopy was used for characterization of PS particles, while TOC and MS analysis were performed for analysis of the water solution. Based on the obtained results, a more efficient process for PS degradation and its optimal conditions were determined.

According to the results, the more effective oxidizing agent for PS degradation is  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . This study determined that only minimal decomposition of PS microparticles can be achieved by applying UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  treatment and the effectiveness of the process depends on pH value of the medium, concentration of  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  and treatment duration.

**Key words:** microplastics, polystyrene, remediation of water, advanced oxidation processes, UV-C/ $\text{H}_2\text{O}_2$  treatment, UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  treatment

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Plastika .....	2
2.1.1. Polistiren.....	2
2.2. Mikroplastika .....	3
2.2.1. Podjela mikroplastike .....	3
2.2.2. Mikroplastika u okolišu i njezina razgradnja .....	4
2.2.3. Štetni učinci mikroplastike.....	5
2.3. Remedijacija voda onečišćenih mikroplastikom.....	7
2.3.1. Fizikalne metode remedijacije .....	7
2.3.2. Kemijske metode remedijacije .....	8
2.4. Napredni oksidacijski procesi .....	8
2.4.1. UV-C/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> napredni oksidacijski proces .....	10
2.4.2. UV-C/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> napredni oksidacijski proces.....	11
2.4.3. Učinak AOP-a na proces razgradnje plastike.....	13
2.5. Bioremedijacija .....	15
2.6. Metode analize mikroplastike .....	17
2.6.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom .....	17
2.6.2. Analiza ukupnog organskog ugljika (TOC analiza).....	19
2.6.3. Masena spektrometrija .....	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	20
3.1. Materijali .....	20
3.1.1. Mikroplastika .....	20
3.2. Mjerni instrumenti i oprema.....	20
3.3. Metode rada.....	21
3.3.1. Priprema mikroplastike .....	21
3.3.2. Dizajn eksperimenta.....	21
3.3.3. Provođenje naprednih oksidacijskih procesa .....	24
3.3.4. FTIR-ATR spektroskopija.....	24
3.3.5. TOC analiza.....	25
3.3.6. Tekućinska kromatografija spregnuta s masenom spektrometrijom.....	25



4. REZULTATI I RASPRAVA .....	26
4.1. FTIR-ATR spektroskopija.....	27
4.2. Dizajn eksperimenta.....	29
4.3. TOC analiza.....	37
4.4. LC-MS analiza .....	39
5. ZAKLJUČAK .....	40
6. POPIS KRATICA .....	41
7. LITERATURA.....	43
ŽIVOTOPIS .....	50

# 1. UVOD

Plastično onečišćenje globalni je ekološki problem koji zbog intenzivne proizvodnje i uporabe plastike raste iz godine u godinu. Zbog iznimne izdržljivosti, dugog životnog vijeka i velikog stupnja otpornosti prema biorazgradnji<sup>1</sup> plastika se dugo zadržava u okolišu, a najviše onečišćenim smatraju se vodeni ekosustavi.<sup>2</sup> U posljednjem desetljeću sve više istraživanja usmjereno je problematici mikroplastike (MP). MP-om se definiraju čestice plastike manje od 5 mm. Zbog malih dimenzija MP-a se lako akumulira u hranidbeni lanac. Veći omjer površine nad volumenom omogućava lakšu adsorpciju štetnih onečišćujućih tvari i njihovog otpuštanja u okoliš.<sup>3</sup> Prema navedenom, smatra se kako MP-a može imati štetne učinke na žive organizme i čovjeka te je od velike važnosti smanjiti njezinu prisutnost u okolišu.<sup>2</sup>

Dosad upotrebljavane metode za uklanjanje MP-a iz vodenih sustava nisu se pokazale u potpunosti učinkovitima pa se u novije vrijeme teži metodama koje će biti ekološki i ekonomski prihvatljivije. Kao jedna od takvih metoda nameće se biorazgradnja, međutim, problem se javlja u velikoj otpornosti MP-a prema razgradnji primjenom mikroorganizama. Iz tog razloga, razmatra se korištenje naprednih oksidacijskih procesa (eng. *advanced oxidation processes*, AOP) kao predtretmana razgradnji MP-a. AOP-i se mogu koristiti samostalno ili u kombinaciji s drugim tehnikama u svrhu povećanja učinkovitosti procesa.<sup>4</sup> Budući da AOP-i u većini slučajeva nisu u mogućnosti potpuno mineralizirati čestice MP-a, cilj njihove provedbe je površinska razgradnja MP-a koja će omogućiti bolji pristup mikroorganizmima prilikom biorazgradnje.<sup>5</sup>

U ovom radu provedeno je ispitivanje triju različitih faktora: vremena razgradnje, koncentracije oksidansa i pH-vrijednosti na razgradnju MP-a polistirena (PS) pomoću dvije vrste naprednih oksidacijskih procesa, UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Cilj rada bio je odrediti koji proces više pogoduje razgradnji PS-a i odrediti optimalne uvjete procesa. U svrhu određivanja učinaka AOP-a provedene su tri analize za karakterizaciju PS-a i vodenog medija u kojemu se odvijao proces razgradnje. Za karakterizaciju PS-a provedena je infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom (FTIR), a određivanje otopljenog organskog ugljika (TOC) i tekućinska kromatografija spregnuta s masenom spektrometrijom (LC-MS) korištene su za analizu vodenog medija.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Plastika

Pojam plastika označava skup svih polimernih materijala određenih namjenskih svojstava koji se koriste u različitim oblicima. Plastične mase ili poliplasti su makromolekule velikih molekulskih masa, a sastoje se od velikog broja monomera koji se međusobno povezuju i čine polimernu strukturu.<sup>6</sup> Zagrijavanjem do temperature taljenja ne mijenja im se kemijska struktura, a pri takvim temperaturama mogu se oblikovati. Ponavljanjem ciklusa zagrijavanja i hlađenja neće se promijeniti njihova temeljna svojstva. Svojstva različitih vrsta plastike i njihovo fizikalno stanje razlikuju se ovisno o sastavu monomera i duljini polimernog lanca. Uzimajući navedeno u obzir, svaka vrsta plastike će se ponašati drugačije u okolišu.<sup>7</sup> Plastika je jedan od najčešće upotrebljivanih materijala, a njenu široku rasprostranjenost možemo pripisati svojstvima poput kemijske inertnosti, otpornosti na koroziju i vodu, dobrih električnih, toplinskih svojstava i prihvatljivoj cijeni. Najčešće korišteni polimeri, a samim time i polimeri koji su u velikom udjelu prisutni u okolišu su polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC) i poli(etilen-tereftalat) (PET), a skupa čine 90 % svjetske proizvodnje plastike.<sup>7</sup>

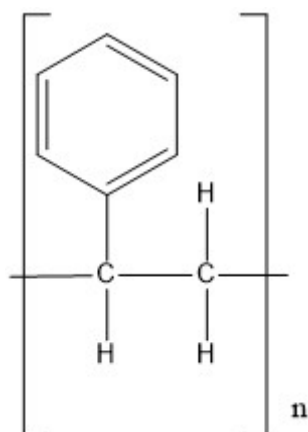
Plastika se po veličini čestica dijeli na makroplastiku ( $\geq 25$  mm), mezoplastiku (5 - 25 mm), mikroplastiku (1  $\mu\text{m}$  - 5 mm) i nanoplastiku ( $< 1$   $\mu\text{m}$ ).<sup>8</sup>

#### 2.1.1. Polistiren

Polistiren (PS) je nepolarna, linearna plastika kristalne prozirnosti i amorfne strukture, a sastoji se od  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$  ponavljajućih jedinica (slika 1.) koje čine polimernu strukturu PS-a.<sup>9,10</sup> U strukturi prisutna je fenilna skupina koja ujedno određuje svojstva PS-a.<sup>9</sup>

Najčešće se dobiva polimerizacijom monomera stirena u masi i suspenziji čime nastaje proizvod visoke čistoće. Provođenjem procesa u vodenoj suspenziji nastaje PS onečišćen stabilizatorima suspenzije. Moguće ga je dobiti procesom radikalne polimerizacije za industrijske potrebe te korištenjem stereospecifičnih Ziegler – Natt inicijatora.<sup>9</sup> Postoji nekoliko vrsta PS-a. Ekspandirani PS, poznatiji kao stiropor, porozan je materijal s visokom vlačnom čvrstoćom i dobrom elastičnošću.<sup>5</sup> PS visoke udarne žilavosti sadrži dispergirane čestice kaučuka koje osiguravaju otpornost na udar. Vrlo je žilav te se može istezati do 60 % svoje početne duljine. Mehanička svojstva PS-a se gube i mijenjaju nakon izloženosti sunčevom svjetlu zbog podložnosti fotokemijskoj razgradnji odnosno adsorpcije UV zračenja.

Temperatura mekšanja iznosi oko 100 °C, a staklište je između 80 °C i 100 °C.<sup>9</sup> Kada se zagrije iznad navedene temperature on postaje mekši i elastičniji, čini viskoznu tekućinu koja se lako oblikuje, a hlađenjem ponovno očvršne. Pri temperaturama višim od 300 °C dolazi do razgradnje PS-a zbog nagle depolimerizacije.<sup>9</sup> Otporan je na većinu tvari, poput razrijeđenih kiselina i baza, ali se otapa u otapalima koja sadrže aceton. Uz to je i lako zapaljiv.<sup>11</sup> Postojanost prema toplinskoj i fotokemijskoj razgradnji povećava se dodatkom antioksidansa tijekom proizvodnje (u količini do 0,5 %). Ima odlična električna izolacijska svojstva jer je, zbog nepolarnog karaktera, otporan na utjecaj vode.<sup>9</sup>



**Slika 1.** Ponavljajuća jedinica PS-a.

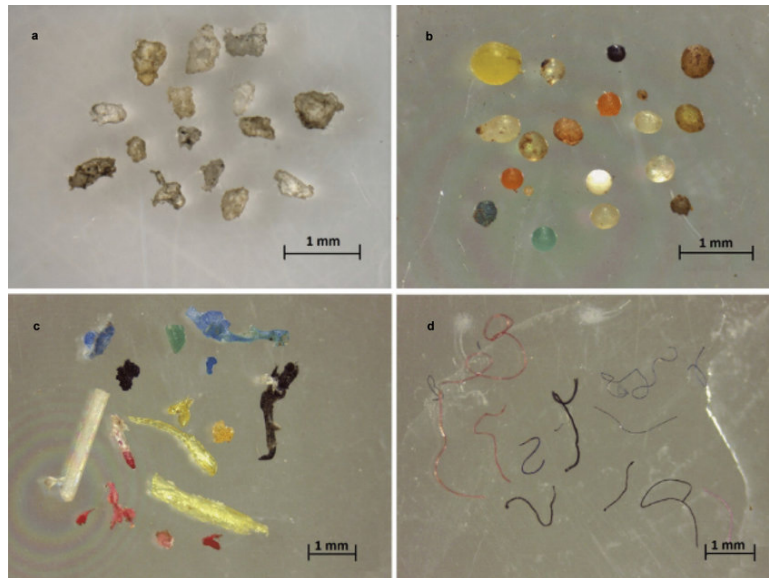
S obzirom na termička i optička svojstva, PS je plastika koja se lako oblikuje u mnoštvo korisnih proizvoda s različitim namjenama. Zbog lagane prerade i relativno niske cijene ima široku primjenu u raznim oblicima industrije. Pjenasti PS koristi se za pakiranje raznih proizvoda sa svrhom sprječavanja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

## 2.2. Mikroplastika

### 2.2.1. Podjela mikroplastike

S obzirom na način nastanka MP-a se može podijeliti na primarnu i sekundarnu. Primarnu MP-u čine čestice koje se proizvode u veličini < 5 mm, najčešće u obliku granula ili peleta koje se mogu dodatno obrađivati ili ostati u svojem izvornom obliku.<sup>12</sup> Takva primarna MP dodaje se u razne proizvode za osobnu njegu kao što su šamponi, micelarne otopine, zubne paste te ostali kozmetički proizvodi i lijekovi (slika 2. a i b).<sup>13</sup>

Za razliku od primarne MP-a, sekundarnu MP čine čestice plastike koje su nastale fragmentacijom većih dijelova plastike uzrokovanom kemijskim, mehaničkim ili biološkim procesom (slika 2. c i d).<sup>14</sup> Najvećim izvorom sekundarne MP-a smatra se plastični otpad koji se nalazi u vodenim sustavima i tlu.<sup>15</sup>



**Slika 2.** Primarna (a i b) i sekundarna (c i d) MP-a.<sup>16</sup>

### 2.2.2. Mikroplastika u okolišu i njezina razgradnja

MP u se u okolišu može nalaziti u različitim matricama kao što je atmosfera, tlo i njegova površina te vodeni sustavi. Vodeni sustavi, a posebice mora i oceani vrlo su onečišćeni plastikom pa je samim time plastični otpad najčešći tip prisutnog onečišćenja.<sup>13</sup> Od 75 - 90 % plastike, a tako i MP-e pronađene u vodenim sustavima potječu iz kopnenih izvora. Česti izvor kopnenog mikroplastičnog onečišćenja su urbana središta gdje MP dospijeva u okoliš putem otpadnih voda iz industrijskih postrojenja, otpadnih voda iz kućanstva i kanalizacije, a najvećim izvorom MP-a smatraju se postrojenja za obradu otpadnih voda.<sup>17,18</sup> Također, neki od puteva onečišćenja vodenih sustava MP-om, posebice onom sekundarnom, su ljudske aktivnosti uz obalu, nepropisno zbrinjavanje otpada te prirodni fenomeni kao što su morske struje, valovi i slično.<sup>13,18,19</sup>

U okolišu plastika podliježe raznim procesima koji uzrokuju njezinu razgradnju. Pod pojmom razgradnja podrazumijeva se narušavanje polimerne strukture plastike gdje kao posljedica dolazi do promjene fizikalnih i kemijskih svojstava plastike. Razgradnjom dolazi do smanjenja molekulske mase plastike i do njene fragmentacije.<sup>20</sup>

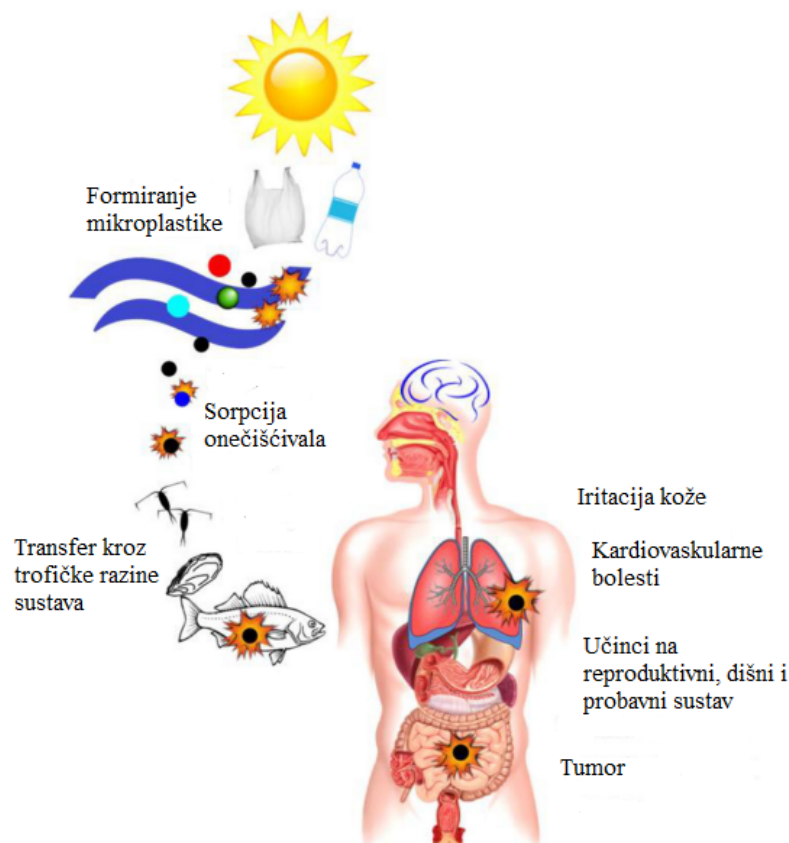
Razgradnja plastike može biti klasificirana kao abiotička i biotička razgradnja.<sup>21,22</sup> Abiotička razgradnja odnosi se na promjenu fizikalnih i/ili kemijskih karakteristika plastike uslijed djelovanja svjetlosti, temperature, vjetra i mehaničkih sila. Biotička razgradnja uključuje narušavanje svojstava plastike uslijed djelovanja organizama.<sup>23</sup> Najčešći procesi razgradnje plastike u okolišu mogu se prema mehanizmu podijeliti na fizikalnu i kemijsku razgradnju, fotorazgradnju i biorazgradnju<sup>24</sup>

Fizikalna razgradnja uzrokuje promjenu svojstava plastike, uključuje mehaničke sile koje uzrokuju abraziju plastike, zatim obuhvaća procese kao grijanje/hlađenje, močenje/sušenje. Fotorazgradnja odvija se pomoću sunčeve svjetlosti, točnije UV zračenja koje narušava strukturu plastike. UV zračenje je manjeg intenziteta djelovanja kod plastike u vodi u odnosu na plastiku na kopnu zbog djelomične zaštićenosti od štetnog zračenja. Djelovanjem UV zračenja, dolazi do stvaranja energije aktivacije koja omogućuje inkorporaciju kisika u strukturu plastike narušavajući strukturu. Takva struktura plastike podložna je pucanju. Polimerni lanac cijepa se na sve manje lance, a cijepanje može trajati sve dok molekulska masa polimera ne dosegne minimalno potrebnu da bude metabolizirana od strane mikroorganizama.<sup>21</sup> Fotooksidacija je proces u kojem zajedničkim djelovanjem najčešće sunčevog zračenja i kisika dolazi do narušavanja površinske strukture materijala. Fotooksidacija se često naziva i starenjem plastike.<sup>25</sup> Upravo je površinska razgradnja i prvi korak u razgradnji plastike koja se očituje pojavom pukotina na površini i promjenom boje plastike. Takva nastala morfologija povećava ukupnu površinu plastike te čini plastiku podložnijom za daljnju razgradnju. Budući da MP-a ima veću ukupnu površinu u odnosu na veće plastične fragmente, razgradnja MP-a teći će brže nego razgradnja većih plastičnih fragmenata.<sup>22</sup> Osim navedenih abiotičkih procesa, plastika u okolišu može podlijeći biotičkoj razgradnji. Organizmi mogu razgraditi plastiku mehaničkim putem, odnosno žvakanjem i digestivnom fragmentacijom i biokemijskim putem tj. biorazgradnjom. Ekstracelularni enzimi zaslužni su za cijepanje makromolekula plastike na manje molekule koji onda mogu biti metabolizirani od strane mikroorganizama.<sup>23</sup> Abiotičkim putem nastali manji plastični fragmenti s pukotinama i udubinama na površini podložniji su napadu mikroorganizama te je i sama biorazgradnja u tom slučaju učinkovitija.<sup>22</sup>

### **2.2.3. Štetni učinci mikroplastike**

Pretpostavlja se kako je prisutnost MP-a u vodenim sustavima opasnija od prisutnosti nekih drugih onečišćujućih tvari zbog štetnih efekata koje može uzrokovati.<sup>26</sup> Postoje dva glavna razloga štetnog učinka MP-a na okoliš i u njemu prisutne organizme.

To je veličina MP-a radi koje vrlo lako dospijeva u okoliš pri čemu se akumulira u hranidbene lance kao i sposobnost čestica MP-a da adsorbiraju razne onečišćujuće i štetne tvari na svoju površinu.<sup>27</sup> MP-a koja se nalazi u okolišu razlikuje se po svojoj veličini, obliku, tipu i sastavu, a smatra se kako je sve od navedenog u korelaciji s njezinom toksičnošću.<sup>23</sup> Ovisno o vrsti MP-a i samom organizmu potencijalni štetni utjecaj MP-a biti će drugačiji, a ključni čimbenici koji određuju utjecaj MP-a na organizme su vrijeme izloženosti, koncentracija i svojstva MP-a te okolišni uvjeti.<sup>28</sup>



**Slika 3.** Put MP-a kroz trofičke razine sustava i potencijalni učinci na ljudsko zdravlje.

MP-a u vodene organizme može ući putem hranjenja, inhalacije i konzumacije drugih organizama prethodno onečišćenih MP-om. MP može uzrokovati kemijsku i/ili fizikalnu štetu kod organizma. Ingestija MP-a može izazvati neželjene mehaničke efekte kao fizikalnu blokadu (primjerice probavnog trakta), unutarnje i vanjske rane, vezanje plastike na površinu organizma uzrokujući probleme u mobilnosti. Od kemijskih efekata MP-a, izdvajaju se pojava upalnih procesa, smanjena stopa rasta i oksidativni stres što u konačnici može rezultirati smrtnim ishodom.<sup>13,29</sup> Fizikalnim oštećenjem MP-a dolazi do ispiranja apsorbiranih kemikalija iz plastike.<sup>2</sup>

Budući da MP može sadržavati različite aditive kao što su plastifikatori, stabilizatori i pigmenti, navedene tvari mogu na organizme djelovati kancerogeno te utjecati na endokrini i reproduktivni sustav jedinke.<sup>13</sup> Upravo zbog većeg omjera površine nad volumenom, MP ima sposobnost brže akumulacije i otpuštanja kemijskih tvari u okoliš u odnosu na veće dijelove plastike.<sup>2</sup> Čestice plastike pronađene u oceanima pokazale su da sadržavaju visoke koncentracije toksičnih organskih spojeva kao što su organski pesticidi, policiklički aromatski ugljikovodici (PAH), bisfenol A (BPA) i sl.<sup>21</sup> MP također ima potencijalno štetan utjecaj na ljudsko zdravlje. Budući da se čovjek nalazi na vrhu hranidbenog lanca, MP može unijeti putem hranjena organizmima prethodno onečišćenih MP-om. Potencijalni učinci koje MP može uzrokovati čovjeku su alternacija kromosoma koja vodi do neplodnosti, pretilosti i raka te učinci na pojedine sustave u organizmu (slika 3.).<sup>30,31</sup>

## **2.3. Remedijacija voda onečišćenih mikroplastikom**

Zbog prijetnje MP-a okolišu, organizmima kao i čovjeku, vrlo je važno kontrolirati i reducirati bilo kakvu vrstu plastičnog onečišćenja. U tu svrhu koriste se razni procesi remedijacije koje možemo podijeliti na tehnološke i biotehnološke procese<sup>2</sup>, odnosno na fizikalne, kemijske i biološke metode uklanjanja MP-a.<sup>32</sup>

### **2.3.1. Fizikalne metode remedijacije**

U fizikalne metode uklanjanja MP-a ubrajaju se flotacija, sedimentacija i filtracija koja je ujedno i najvažnija. Filtracija uključuje metode kao što su prosijavanje, pješčana filtracija i membranska filtracija. U membransku filtraciju ubrajaju se mikrofiltracija ultrafiltracija, nanofiltracija, dinamička membrana i reverzna osmoza. Prosijavanje služi za uklanjanje većih dijelova plastike nakon sedimentacije i filtriranja, a stopa uklanjanja navedenom metodom iznosi 40 - 80 %. Učinkovitost uklanjanja MP-a membranskom metodom iznosi više od 90 %.<sup>32</sup> Učinkovitost pojedine membrane za uklanjanje MP-a prikazano je u tablici 1. Uklanjanje MP-a membranskim procesima ovisi o nekoliko čimbenika, to su oblik, veličina i masa MP-a.<sup>33</sup>

Nedostatak uklanjanja MP-a membranskim procesima je što prilikom uklanjanja može doći do deponiranja MP-a čime dolazi do začepljenja i porasta tlaka u sustavu. Takve membrane potrebno je čistiti ili mijenjati što znatno poskupljuje proces.<sup>32</sup> Budući da se navedene metode generalno koriste za prijenos faza, iste zahtijevaju sekundarni tretman koji će mineralizirati ili razgraditi MP-u.<sup>5</sup>



**Tablica 1.** Učinkovitost uklanjanja MP-a iz vode pojedinim membranskim procesom.<sup>32</sup>

Metode uklanjanja MP-a	Učinkovitost uklanjanja
Membranski bioreaktor (MF)	79,01 % (MBR)
	75,49 % (pješčani filter)
Dinamička membrana (UF)	94,00 %
Membranski bioreaktor (UF)	99,40 % (MBR)
	98,30 % (aktivni mulj)
Staklena membrana	90,70 %
RO membrana	> 85,00 %
MF membrana	98,00 %

### 2.3.2. Kemijske metode remedijacije

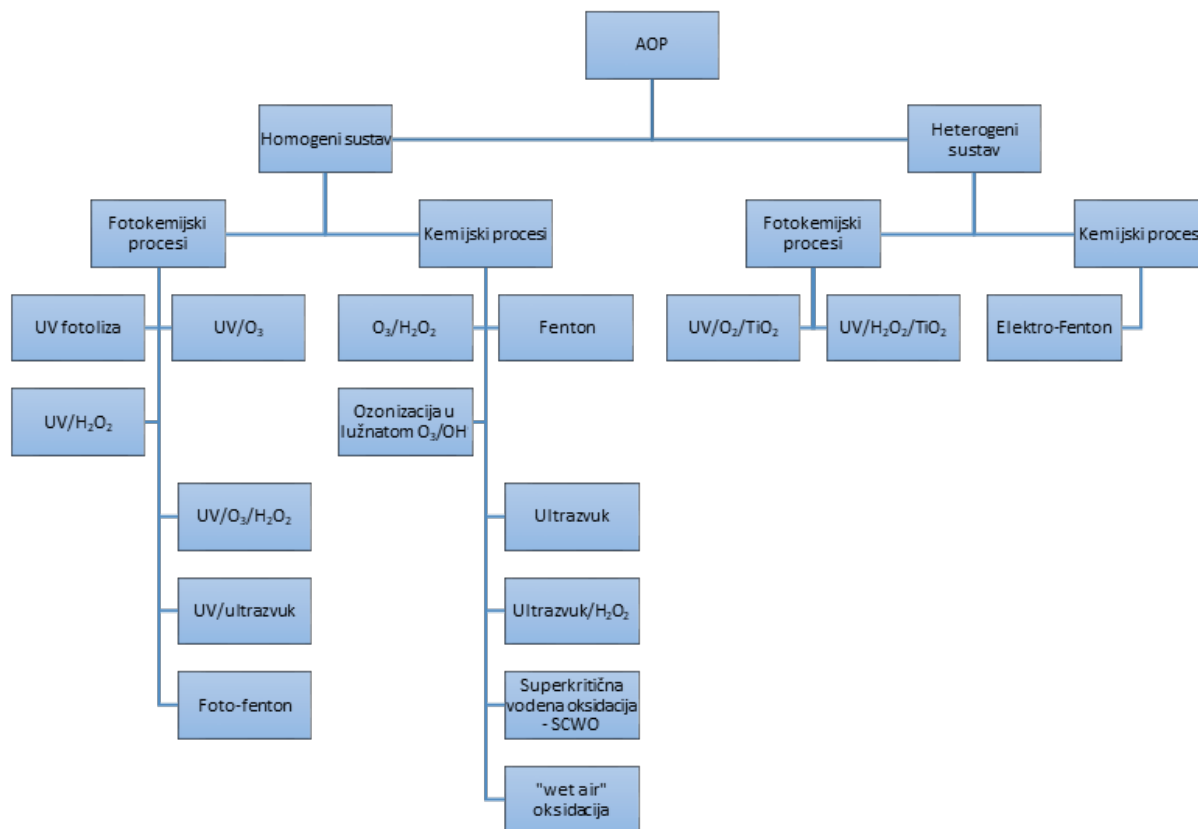
Najčešće korištene kemijske metode za uklanjanje MP-a iz vode su koagulacija, odnosno precipitacija u vodi. Količina plastike koja se može ukloniti koagulacijom ovisi o tipu i koncentraciji koagulantna te retencijskom vremenu koagulacije. Koagulant i kombinacije koagulantna koje se koriste za uklanjanje MP-a su koagulant na bazi aluminijske i poliakrilamida (PAM), koagulant na bazi željeza i aluminijske,  $AlCl_3$  sa ili bez PAM-a,  $FeCl_3$  sa PAM-om i elektrokoagulacija. PAM se pokazao kao dobar koagulant koji povećava učinkovitost uklanjanja malih čestica MP-a promjera manjeg od 0,5 mm.<sup>26</sup> Najučinkovitije u uklanjanju MP-a pokazale su se kombinacije PAM-a i koagulantna na bazi željeza i aluminijske.<sup>32</sup>

Od ostalih kemijskih metoda za uklanjanje MP-a, sve više se proučavaju metode kemijske razgradnje koje uzrokuju tako zvano starenje plastike.<sup>26</sup> Starenje plastike definira se kao nepovratan proces u kojem dolazi do promjene karakterističnih fizikalnih i kemijskih svojstava plastike.<sup>34</sup> Napredni oksidacijski procesi primjer su metoda koje uzrokuju starenje plastike.

### 2.4. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi su procesi gdje pod utjecajem energije dolazi do stvaranja reaktivnih radikala koji imaju sposobnost uklanjanja ili razgradnje organskih onečišćujućih tvari iz vode. Njihovo korištenje prvi puta se spominje 80-ih godina prošlog stoljeća kao jedan od tretmana za obradu otpadnih voda.<sup>35</sup>

Osim kao način uklanjanja onečišćujućih tvari, AOP-i se koriste i kao predtretman za konvertiranje onečišćujućih tvari u tvari s kraćim životnim vijekom koje se potom mogu tretirati konvencionalnim ili biološkim metodama uklanjanja.<sup>36</sup> AOP-i se dijele na fotokemijske i kemijske metode, a prema prirodi medija na homogene i heterogene procese.<sup>37</sup> Detaljna podjela AOP-a prikazana je na shematskom prikazu na slici 4.



**Slika 4.** Podjela naprednih oksidacijskih procesa.<sup>38</sup>

Prilikom provedbe AOP-a dolazi do formiranja radikala, a učinkovitost AOP-a ovisi o količini nastalih slobodnih radikalskih vrsta. Radikali su atomi ili molekule koje posjeduju barem jedan nespareni elektron kao na primjer superoksid radikal ( $O_2^{\bullet-}$ ), hidroperoksid radikal ( $HO_2^{\bullet}$ ), hidroksilni radikal ( $\bullet OH$ ) i alkoksi radikal ( $RO^{\bullet}$ ). Budući da su AOP-i radikalske reakcije, nakon koraka inicijacije gdje dolazi do formiranja radikala, slijedi korak propagacije u kojem dolazi do reakcije nastalog radikala s drugom molekulom pri čemu se stvara novi radikal.

Najčešća radikalska vrsta koja se koristi za obradu otpadnih voda pa tako i u AOP-ima je ( $\bullet OH$ ). Zbog svoje reaktivnosti i visokog potencijala ( $\bullet OH$ ) ima mogućnost neselektivne oksidacije i razgradnje raznih onečišćujućih tvari.<sup>36</sup>

Zbog svojih prednosti, neke od potencijalnih primjena AOP-a su uklanjanje teško razgradivih organskih tvari, za povećanje biorazgradivosti ili kao predtretman za biološkoj obradi te za potpunu konverziju opasnih organskih onečišćujućih tvari u bezopasne komponente. Prema tome, AOP-i su primjenjivi i za razgradnju čestica MP-a. Neki od primijenjenih AOP-a uključuju UV fotolizu, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, UV/fotokataliza izazvanu vidljivim svjetlom i toplinski aktivirani persulfat. Navedene metode u mogućnosti su djelomično razgraditi MP-a gdje se najveća razgradnja uočava na površini čestica. Prema dosad navedenom može se zaključiti kako se AOP može smatrati velikim potencijalom za razgradnju MP-a.<sup>4,39,40</sup>

#### 2.4.1. UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> napredni oksidacijski proces

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces spada u homogene fotokemijske procese u kojem pod utjecajem UV zračenja nastaju reaktivni hidroksilni radikali (•OH). Nastali radikali imaju sposobnost neselektivne oksidacije organskih molekula prilikom koje dolazi do razgradnje ili potpune mineralizacije do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O.<sup>41</sup> Primjena navedenog procesa uvelike se koristi za pročišćavanje otpadnih voda gdje UV zračenje ima dvojaku ulogu, a to je simultana dezinfekcija vode kao i fotoliza H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>42</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> karakterizira se kao jako oksidacijsko sredstvo čija se učinkovitost za razgradnju onečišćujućih tvari znatno povećava u prisutnosti UV zračenja. Proces nastajanja (•OH) temelji se na reakciji fotolize molekule H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gdje se fotoliza općenito odvija na valnim duljinama UV zračenja manjim od 400 nm. Ovisno o valnoj duljini UV zračenja, ono se može podijeliti na UV-A, UV-B i UV-C zračenje, gdje do UV-C zračenja dolazi na valnim duljinama manjim od 280 nm.<sup>42</sup> Tijekom fotolize molekule H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dolazi do homolitičkog cijepanja veze između dva atoma kisika u molekuli čime nastaju dva radikala.<sup>43</sup> Proces nastajanja (•OH) prikazan je jednadžbom 1. Nastali radikal je bolje i učinkovitije oksidacijsko sredstvo u odnosu na početnu tvar zbog pucanja veze između dva kisika u molekuli H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri čemu se stvara vrsta s nesparenim elektronom.<sup>42</sup>



Sam proces oksidacije pomoću UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa odvija se u dva koraka. U prvom koraku dolazi do stvaranja hidroksilnih radikala putem apsorpcije UV zračenja i pucanja jednostruke veze između atoma kisika. U drugom koraku nastali radikal reagira s onečišćujućom organskom tvari te dolazi do njene oksidacije.<sup>43</sup>

Učinkovitost nastajanja ( $\bullet\text{OH}$ ) radikala ovisi o kapacitetu  $\text{H}_2\text{O}_2$  da apsorbira UV zračenje te također o fizikalnim i kemijskim karakteristikama medija u kojem se proces provodi. Budući da što je veća energija UV zračenja koje molekula apsorbira, veći je potencijal stvaranja radikala te se iz tog razloga za ovakvu vrstu procesa koristi UV-C zračenje koje karakterizira najmanja valna duljina, odnosno najveća energija.<sup>42</sup>

Što se tiče vrste medija, UV-C/ $\text{H}_2\text{O}_2$  može se provoditi u kiselom, lužnatom i neutralnom mediju, a sam proces ovisan je o pH-vrijednosti medija.<sup>44</sup> Najčešće se provodi u kiselom ili neutralnom budući da u lužnatom mediju može doći do stvaranja ( $\bullet\text{HO}_2$ ) radikala. Takvi radikali su u konkurenciji s  $\text{H}_2\text{O}_2$  za apsorpciju UV zračenja zbog većeg molarnog apsorpcijskog koeficijenta te smanjuju učinkovitost procesa.<sup>42</sup>

Učinkovitost UV-C/ $\text{H}_2\text{O}_2$  procesa ovisi o koncentraciji nastalih ( $\bullet\text{OH}$ ) radikala. Prilikom primjene, od velike je važnosti pronaći optimalnu koncentraciju koja će za posljedicu imati i najveću stopu uklanjanja onečišćujućih tvari. Najčešće se dobro uklanjanje postiže velikim koncentracijama reaktivnih čestica no valja uzeti u obzir da visoke koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  dovode do neželjenog procesa stvaranja hidroperoksilnih radikala ( $\bullet\text{HO}_2$ ) koji je prikazan jednadžbom 2. U navedenom procesu dolazi do formiranja ( $\bullet\text{HO}_2$ ) što za posljedicu ima trošenje hidroksilnih radikala i time smanjujući njihovu dostupnost za oksidaciju tvari.<sup>45</sup>

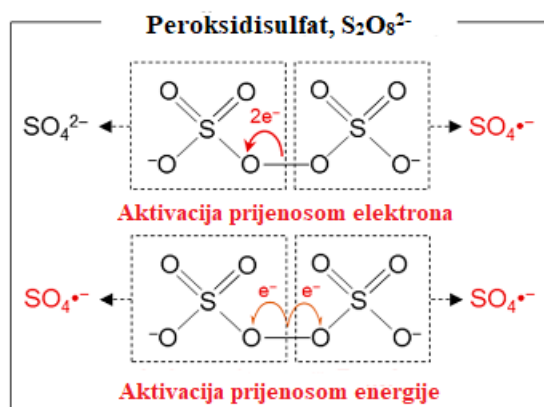


Zbog jednostavnog stvaranja visoko reaktivnih radikala i svojih prednosti kao što je ekološka prihvatljivost, termička stabilnost, dostupnost, hidrofilnost i prihvatljiva cijena,  $\text{H}_2\text{O}_2$  posjeduje veliki potencijal za primjenu u uklanjanju organskih onečišćujućih tvari.<sup>42</sup>

#### 2.4.2. UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ napredni oksidacijski proces

UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  proces spada u fotokemijske napredne oksidacijske procese gdje pod utjecajem UV zračenja dolazi do stvaranja reaktivnih sulfatnih radikala ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ).

Sam persulfat u mogućnosti je direktno oksidirati neke organske tvari bez sudjelovanja reaktivnih vrsta, ali su tako nastale vrste učinkovitije.<sup>46</sup> Općenito, u AOP-ima ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) nastaju homolitičkim ili heterolitičkim cijepanjem veze između atoma kisika do koje dolazi *in situ* putem reakcija prijenosa energije ili prijenosa elektrona (slika 5.).<sup>46</sup>



**Slika 5.** Nastajanje sulfatnih radikala prijenosom elektrona i prijenosom energije.<sup>46</sup>

U svrhu formiranja ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), persulfatni ion ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) može se aktivirati na nekoliko načina, pomoću topline, UV zračenjem, ionizirajućim zračenjem, elektrolizom sa metalima ili metalnim oksidima.<sup>46,47</sup> U AOP-ima, najčešći način nastajanja sulfatnih radikala je UV zračenjem čija je reakcija prikazana jednadžbom 3.<sup>48</sup> Osim navedenog načina gdje se upotrebljava energija za cijepanje O-O veze, UV zračenje može osloboditi elektron u reakciji iz molekule vode koji potom aktivira molekulu persulfata.<sup>49</sup> Stoga bi i brzina razgradnje, odnosno stopa mineralizacije onečišćujućih tvari trebala biti bolja u donosu na  $\bullet\text{OH}$ .<sup>50</sup>  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  radikali u mogućnosti su u potpunosti mineralizirati neka onečišćujućih tvari, a osim toga,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  je i selektivnija vrsta od  $\bullet\text{OH}$ .<sup>46</sup>



Prilikom primjene UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  procesa, vrlo je važan odabir valne duljine zračenja, gdje je molarni apsorpcijski koeficijent persulfata, odnosno nastalog radikala obrnuto proporcionalan valnoj duljini zračenja. Prema tome, učinkovitija aktivacija persulfata bit će pri manjim valnim duljinama zračenja. U uporabi je najčešće zračenje valne duljine 254 nm, odnosno UV-C zračenje zbog dostupnosti i energijske efikasnosti.<sup>47</sup>

Općenito, učinkovitost AOP-a baziranih na persulfatu manje je ovisna o operacijskim parametrima kao što je pH-vrijednost.<sup>46</sup> Prema istraživanjima, nađeno je kako je za učinkovito uklanjanje organskih onečišćujućih tvari persulfatom potrebna različita koncentracija oksidansa. Odabir koncentracije ponajprije ovisi o tipu, ali i početnim koncentracijama pojedinih organskih spojeva. Navedeno znači da je od iznimne važnosti odrediti optimalnu koncentraciju za primjenu  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  kao oksidansa.<sup>49</sup>

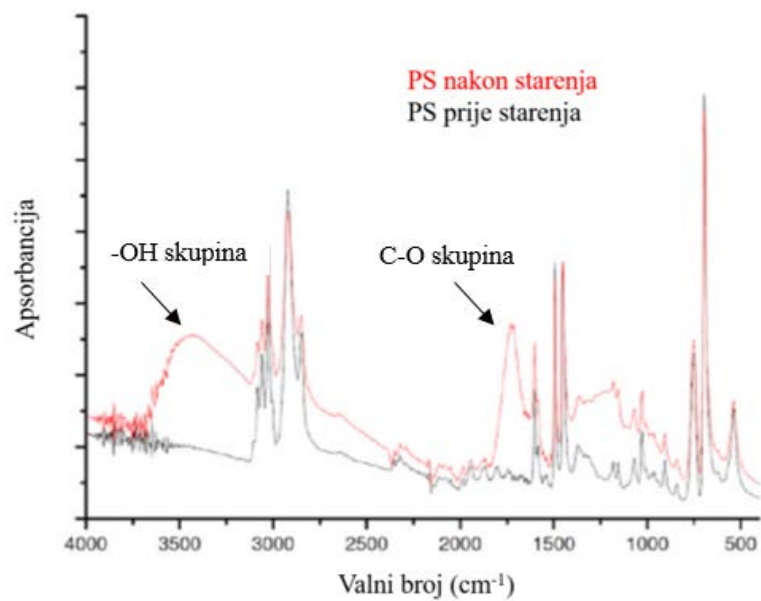
Nastali  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  radikali u neutralnom mediju posjeduju viši redukcijski potencijal u usporedbi s  $\bullet\text{OH}$  radikalima te su prema tome učinkovitiji oksidansi, dok u kiselim i alkalnim uvjetima posjeduju slične oksidacijske sposobnosti. Uz nastali  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  kao nusprodukt nastaje  $\text{SO}_4^{2-}$ , međutim može ga se smatrati inertnim te ne predstavlja nikakvo dodatno onečišćenje.<sup>48</sup>

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  pokazao se kao učinkovit oksidans u u razgradnji ciljanih organskih molekula. U usporedbi s  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  posjeduje prednosti kao što je lakši transport i skladištenje budući da je krutina pri sobnoj temperaturi, topljiv je u vodi i posjeduje visoku stabilnost. Izvor  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  su njegove soli, od kojih je u uporabi najčešće  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  koju karakterizira duže vrijeme poluraspada u vodama i tlu u usporedbi s oksidansima kao što je  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{O}_3$ .<sup>46,48</sup>

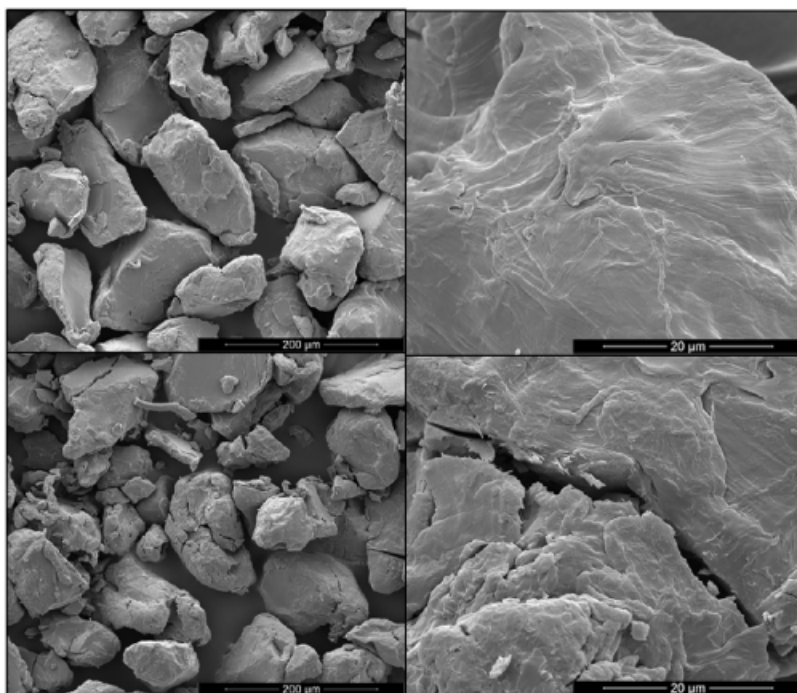
### 2.4.3. Učinak AOP-a na proces razgradnje plastike

Pokazalo se kako nakon provedbe razgradnje MP-a AOP-ima dolazi do promjene fizikalno-kemijskih svojstava MP-a. Provedbom UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  procesa na uzorku mikročestica PS-a, došlo je do promjene kristalnosti i površinske hrapavosti MP-a, povećanja karbonilnog indeksa te je uočena povećana krhkost koje se pripisuju kemijskoj oksidaciji djelovanjem  $\bullet\text{OH}$  radikala. Povećanje karbonilnog indeksa ukazuje na nastupanje procesa starenja plastike gdje dolazi do stvaranja novih funkcionalnih skupina. Funkcionalne skupine koje ukazuju na proces oksidacije MP-a najčešće su karbonilna skupina (C=O) i hidroksilna skupina (OH).<sup>39,51</sup> Kao još jedan od dokaza da je došlo do oksidacije površine je promjena boje iz bijele u žutu uzorka MP-a. Također, primijećeno je smanjenje prosječne mase molekula i hidrofobnosti PS-a.<sup>39</sup> Usporedba PS-a prije i nakon primjene UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  procesa s pojavom novih karakterističnih pikova u FTIR spektru prikazana je na slici 6.

Tijekom razgradnje MP-a dolazi do morfoloških promjena površine koje se najčešće očituju u obliku pukotina i jama na površini (slika 7.). Zbog povećanja površine navedenim promjenama, za očekivati je kako dolazi do stvaranja većeg broja adsorpcijskih mjesta. Nastala adsorpcijska mjesta mogu vezati razne organske onečišćujuće tvari time povećavajući toksičnost MP-a. Vezivanje je moguće zbog hidrofobnog karaktera plastike i organskih tvari.<sup>27</sup> Prema radu *Hüffera i sur.*<sup>51</sup> zbog stvaranja funkcionalnih skupina koje sadrže kisik tijekom procesa starenja PS MP-a, dolazi do povezivanja molekula voda vodikovom vezom s atomima kisika na površini. Nastale kisikove skupine kao i klasteri vode na površini MP-a smanjuju adsorpcijski koeficijent MP-a na dva načina, povećavajući hidrofilitnost MP-a i smanjujući broj adsorpcijskih mjesta.<sup>51,26</sup> Iz navedenog se može zaključiti kako će starenje MP-a imati za posljedicu manju količinu vezanih onečišćujućih tvari na površini MP-a.<sup>51</sup>



**Slika 6.** Usporedba FTIR-ATR spektra PS-a prije i nakon procesa starenja.<sup>51</sup>



**Slika 7.** PS mikrografi prije procesa razgradnje (gore) nakon izlaganja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 %) i UV zračenju (dolje), lijeve slike su uvećane 500x, a desne 5000x.<sup>51</sup>

Primjenom ostalih AOP-a, kao što je toplinom aktivirani  $K_2S_2O_8$  i Fenton proces, došlo je do sličnih promjena MP-a. U usporedbi s Fenton procesom, kod MP-a nakon djelovanja toplinom aktiviranog persulfata došlo je do značajnije promjene u morfologiji površine. Nakon primjene AOP-a opaža se i promjena u veličini čestica plastike gdje je veća stopa fragmentacija uočena kod primjene toplinom aktiviranog persulfata.<sup>53</sup>

Zbog nedovoljne učinkovitosti AOP-a u uklanjanju MP-a iz okoliša, razmatra se njihova kombinacija s biorazgradnjom.

## 2.5. Bioremedijacija

Bioremedijacija je naziv za proces koji uključuje razgradnju organskih i drugih onečišćujućih tvari u svim sastavnicama okoliša primjenom mikroorganizama.<sup>54</sup> Razgradnja primjenom mikroorganizama izazvala je veliki interes u svrhu primjene za razgradnju MP-a.<sup>5</sup> Biorazgradnja PS-a otežana je zbog velike molekulske mase i manjka funkcionalnih skupina koje pomažu biorazgradnji. U cilju povećanja biorazgradivosti mora doći do smanjenja molekulske mase plastike što se može postići raznim prirodno ili laboratorijski uzrokovanim abiotičkim procesima.<sup>55</sup>

Proces biorazgradnje obuhvaća nekoliko koraka. U procesu biopropadanja, koji je ujedno i inicijalni proces razgradnje plastike, dolazi do stvaranja biofilma na površini polimera. Biofragmentacija podrazumijeva razgradnju polimera u manje molekularne jedinice, oligomere, dimere ili monomere pomoću ekstracelularnih enzima koje proizvode mikrobi. U trećem koraku asimilacije, mikroorganizmi koriste novonastale molekularne jedinice kao izvor ugljika i energije za rast. Korak mineralizacije, uključuje razgradnju polimera do krajnjih metabolita kao što su  $CO_2$ ,  $H_2O$  i  $CH_4$ .<sup>54</sup> Mineralizacija može biti potpuna ili djelomična.<sup>37</sup>

Mikroorganizmi zbog prilagođavanja gotovo svakom okolišu također mogu razgraditi i brojne tvari prisutne u njemu. Iako je MP uvelike otporna prema biorazgradnji, nađeno je kako neki mikroorganizmi imaju sposobnost razgraditi MP-a.<sup>56</sup> Biorazgradnja polimera povezana je s tri kriterija, a to su prisutnost mikroorganizama koji imaju sposobnost depolimerizacije ciljanih polimera, povoljni uvjeti za proces biorazgradnje što uključuje odgovarajuću pH-vrijednost medija, temperaturu, vlagu i slično te morfologiju polimernih čestica koja mora omogućiti vezivanje mikroorganizama i stvaranje biofilma.<sup>37</sup> Međutim, komercijalne vrste plastika, kao što su PE, PP, PET, PVC i PS, teško su biorazgradive i kada se zadovolje svi navedeni uvjeti.



Zbog toga zahtijevaju fizikalno-kemijski predtretman koji najčešće uključuje oksidirajuće agense, termooksidaciju i UV zračenje koje bi olakšalo biorazgradnju dugih lanaca polimera. Osim navedenog, lakšoj biorazgradnji plastike pomaže dodatak proooksidansa i biorazgradivih aditiva kao što je škrob tijekom proizvodnje. Aditivi utječu na povećanje hidrofilnosti polimera, a hidrofilnost pospješuje učinkovitost mikroorganizama na razgradnju budući da dolazi do jačeg prijanjanja mikroorganizama.<sup>57</sup>

Bakterije su jedna od najvećih skupina mikroorganizama koja se pojavljuje u okolišu, a mogu živjeti u različitim matricama kao što je voda, tlo i atmosfera. Prema literaturi, proveden je veliki broj studija gdje se bakterije, najčešće čiste bakterijske kulture, koriste za razgradnju MP-a. Prednost uporabe čistih bakterijskih kultura je u tome što se mogu ispitivati metabolički putevi i procijeniti utjecaji različitih okolišnih uvjeta na razgradnju. Isto tako, može se pratiti cijeli proces razgradnje kao i promjene na MP-u.<sup>56</sup>

Osim bakterijskih kultura, gljive također imaju sposobnost razgradnje MP-a. Istraživanja su pokazala kako određene vrste gljiva mogu koristiti plastiku kao izvor hrane i nutrijenata što ih čini velikim potencijalom za bioremedijaciju plastike u okolišu. Prilikom razgradnje, gljive mogu promijeniti morfologiju MP-a te unutarnja svojstva kao što su kristaličnost i vlačna svojstva. Primijećeno je da gljive pospješuju nastanak različitih funkcionalnih skupina kao što su karbonilna, karboksilna i esterska skupina te na taj način smanjuju hidrofobnost MP-a i pospješuju daljnju biorazgradnju.<sup>56</sup>

Jedan od najvećih nedostataka biorazgradnje za uklanjanje MP-a iz okoliša je dugotrajnost procesa.<sup>5</sup>

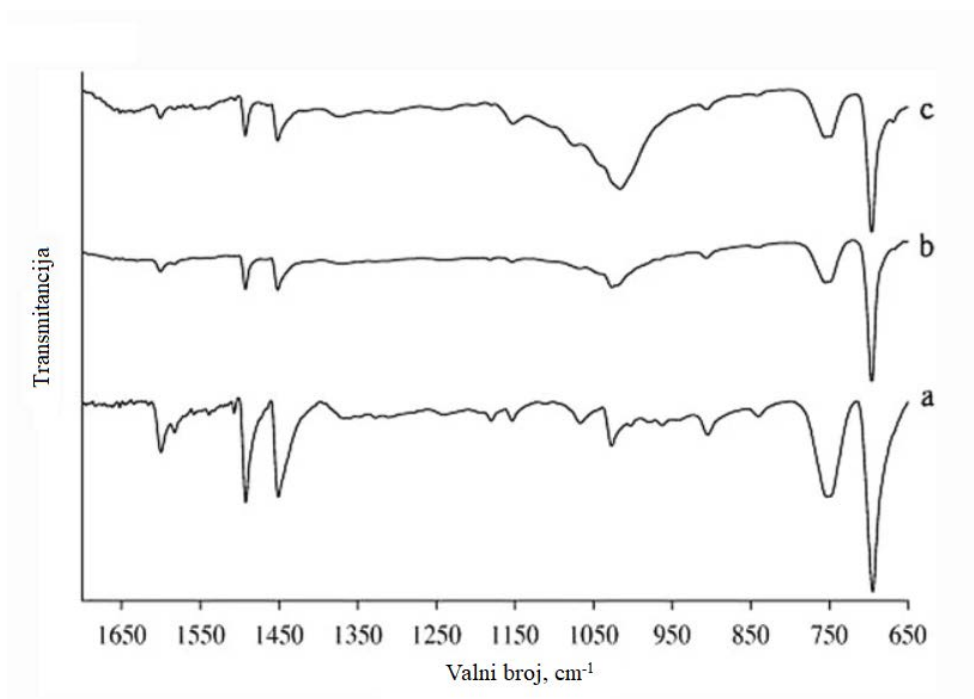
## 2.6. Metode analize mikroplastike

### 2.6.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je spektrometrijska metoda koja služi za kemijsku karakterizaciju čestica i to onih koje u svojoj strukturi sadrže ugljik. Analizom čestica dobivaju se karakteristični spektri za pojedinu kemijsku vezu ili funkcionalnu skupinu koja čini strukturu ispitivane molekule. FTIR analiza je uz Ramanovu spektroskopiju jedna od najčešće upotrebljivanih metoda za identifikaciju čestica MP-a u vodenom mediju. Ovom metodom lako se mogu identificirati polimerne vrste budući da u svojoj strukturi sadrže ugljik. Spektri molekula plastike najčešće se snimaju u karakterističnom području  $500 - 4500 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>58</sup>

U analizi MP-a koriste se tri načina rada u analizi, a to su transmisijski, refleksijski i prigušeni način rada totalne refleksije ATR-FTIR (eng. *attenuated total reflectance-FTIR*).<sup>59,60</sup> U transmisijskom načinu rada svjetlost putuje od izvora kroz uzorak te u konačnici biva skupljena na detektoru. Obojene čestice nisu pogodne za analizu ovim načinom rada budući da se svjetlost velikim dijelom apsorbira, a vrlo malo svjetlosti bude transmitirano do detektora. U refleksijskom načinu rada svjetlost dolazi do refleksije svjetlosti te takva svjetlost potom prolazi kroz uzorak. Problem koji se javlja je što zbog različite morfologije uzorka može doći do rasipanja svjetlosti na taj način remeteći signal analize. Najčešće korišteni način rada je ATR. U ATR-u uzorak ostvaruje optički kontakt s ATR kristalom, odnosno materijalom visokog refrakcijskog indeksa, a površina uzorka ozračena je prolaznim valom svjetlosti.

Velika prednost ATR-a je što je potrebna minimalna priprema uzorka, međutim kristal koji se koristi s vremenom se može oštetiti.<sup>59</sup> U usporedbi s ostalim načinima FTIR-a koji daju nestabilne spektre razgrađene MP-a, ATR-om se mogu snimiti stabilni spektri.<sup>60</sup> U ATR načinu rada, kristal je potrebno prekriti ispitivanim česticama pa nije pogodan za veličinu čestica manju od ATR kristala zbog mogućnosti nedobivanja željenog spektra.<sup>59</sup> Primjer spektra snimljenog pomoću FTIR-a prikazan je na slici 8.



**Slika 8.** FTIR spektar početnog uzorka PS-a (a) i spektri PS-a nakon razgradnje u trajanju od 30 (b) i 15 (c) dana.<sup>61</sup>

**Tablica 2.** Raspon frekvencija za pojedine skupine karakteristične za PS.<sup>63,64</sup>

SKUPINA	RASPON VALNIH BROJEVA ( $\text{cm}^{-1}$ )
C–C (aromat) (C=C)	1450 – 1600
C–H (aromat)	3030
C–H (alkil)	2859 – 2962
CH <sub>2</sub>	1465
C=O	1630 – 1780
C=O (aldehid)	1690 – 1740
C=O (keton)	1680 – 1750
C=O (ester)	1735 – 1750
C=O (karboksilna kiselina)	1710 – 1780
OH	2500 – 3650

FTIR analiza koristi se za analizu čestica MP-a nakon razgradnje. Na spektrima prate se promjene u intenzitetu pojedinih apsorpcijskih vrpca, te pomak pikova za pojedinu funkcionalnu skupinu k višim ili nižim valnim brojevima.

Također, nakon provedbe razgradnje moguć je i nestanak pojedinih pikova u usporedbi s početnim uzorkom određene vrste MP-a.<sup>62</sup> Tijekom razgradnje MP-a dolazi do pojave karakterističnih pikova za nove skupine kao što je karbonilna i hidroksilna skupina. Prilikom razgradnje dolazi do pucanja C–H veza pri čemu se formiraju radikali, koji u reakciji s kisikom, rezultiraju stvaranjem karbonilne grupe.<sup>63</sup> U tablici 2 prikazani su rasponi frekvencija pojedinih kemijskih veza i funkcionalnih skupina, odnosno vrijednosti pri kojima dolazi do njihovih rastezanja i savijanja. Budući da se u ovom radu ispituju svojstva PS-a, u tablici su prikazane one veze koje odgovaraju vezama u molekuli PS-a i koje prema literaturnim podacima na površini PS-a nastaju.

### **2.6.2. Analiza ukupnog organskog ugljika (TOC analiza)**

Ukupni organski ugljik (TOC, eng. *total organic carbon*) mjera je za ukupnu količinu ugljika. Iako nije direktno povezan s koncentracijom, TOC je dobar pokazatelj razgradnje plastike. TOC vrijednost u vodenom mediju nakon procesa razgradnje plastike ukazuje na količinu prisutnih razgradnih produkata kao i zaostale nanočestice plastike.<sup>65</sup> Osim TOC vrijednosti može se pratiti i otopljeni organski ugljik (eng. *dissolved organic carbon*, DOC). Nađeno je kako DOC u prirodi predstavlja jedan od nusprodukata fotorazgradnje plastičnog materijala, a dobivena DOC vrijednost ovisi i o vrsti plastike.<sup>66</sup>

### **2.6.3. Masena spektrometrija**

Masena spektrometrija (MS) je instrumentalna analitička tehnika kojom se određuje relativna masa i količina iona nastalih ionizacijom atoma i molekula te raspadom ioniziranih molekula nekog uzorka. U analizi mikroplastike, MS analiza koristi se radi identifikacije i karakterizacije kemijskih aditiva prisutnih u plastici. MS analiza kombinira se s mnogim tehnikama kao što je plinska kromatografija (GC) i tekućinska kromatografija (LC), a MS najčešće ima ulogu detektora.<sup>67</sup>

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

#### 3.1.1. Mikroplastika

Za određivanje optimalnih uvjeta razgradnje PS MP-a UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesima korišteni su praškasti uzorci MP-a. Uzorci su dobiveni usitnjavanjem granula PS-a prikazanih na slici 9.



Slika 9. Granule plastike PS-a.

### 3.2. Mjerni instrumenti i oprema

Tablica 3. Korištene kemikalije.

Kemikalija	Proizvođač	Čistoća
30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Kemika, Hrvatska	p.a.
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Sigma Aldrich, USA	p.a.
NaOH	Sigma Aldrich, USA	p.a.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kemika, Hrvatska	p.a.

Za usitnjavanje granula plastike PS-a korišten je kriomlin Retsch GmbH, CryoMill, Njemačka. Vaganje praškastog uzorka MP-a provedeno je na analitičkoj vagi Sartorius AG, Njemačka. Za prosijavanje MP-a korištena su vakuum sita Retsch GmbH, veličine pora 25 i 100 μm, Njemačka. Za homogenizaciju suspenzija MP-a korištena je Biosan magnetska miješalica, MS-3000. pH-vrijednost podešavala se pomoću pH metra pH 50 + DHS<sup>®</sup> XS uređaj, Italija. Vrijednost je praćena pH elektrodom Jenway. Instrument je prije svake upotrebe kalibriran.

Izvor UV-C zračenja koje je korišteno za provođenje AOP-a je UV lampa, Pen-Ray® 11SC-2.12, USA. Za filtraciju suspenzije MP-a nakon provedenog AOP-a, korišten je Sartorius ljevak, Njemačka. Uz to je korištena vakumska KNF pumpa, N86KN.18, Francuska. FTIR analiza praškastog uzorka MP-a provedena je na uređaju FTIR-8400S uređaju, Shimadzu. TOC analiza kojom je određivan otopljeni organski ugljik mjerena je na TOC-VCSH uređaju, Shimadzu. Za provedbu dizajna eksperimenta te određivanja optimalnih uvjeta za razgradnju MP-a primjenom AOP-a, koristio se programski paket *Design Expert 7.1.5*, StatEase, SAD. Za HPLC-MS analizu vodene faze korišten je LC-MS uređaj, Shimadzu 2020.

### 3.3. Metode rada

#### 3.3.1. Priprema mikroplastike

Učinkovitost AOP-a ispitivana je na uzorku plastike PS. U eksperimentu koristila se PS MP veličine 25 - 100  $\mu\text{m}$  koje su dobivene usitnjavanjem granula PS-a. Granule su usitnjavanje u kriomlinu pomoću tekućeg dušika na radnoj temperaturi od  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

Na svaki uzorak granula PS-a primijenjeno je 6 ciklusa usitnjavanja pri frekvenciji od 25 Hz. Usitnjavanjem je dobiven bijeli praškasti uzorak (slika 10), koji se zatim mehanički prosijavao primjenom vakuum sita veličine pora 25 i 100  $\mu\text{m}$  kako bi se dobila MP željene veličine čestica PS-a koje su korištene u eksperimentu.



**Slika 10.** Uzorak usitnjene PS MP-a.

#### 3.3.2. Dizajn eksperimenta

Za razvoj eksperimentalnog plana korišten je potpuni faktorski plan (eng. *Full Factorial*). Promatrana su 3 numerička faktora: vrijeme izlaganja, koncentracija oksidansa i pH.

Dobiveni su uvjeti za provođenje 27 pokusa koji su prikazani u tablici 5. Kombinacijom empirijskog i statističkog pristupa, praćen je utjecaj navedenih procesnih parametara na razgradnju MP-a, s ciljem određivanja optimalnih uvjeta za razgradnju. U programskom alatu *Desing Expert* 7.1.5, metodom odzivnih površina određeni su optimalni uvjeti razgradnje PS MP-a. Kao odziv modela uzete su relativne vrijednosti intenziteta pikova na FTIR spektrima uzoraka dobivenih nakon provedbe UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa.

**Tablica 4.** Razine testiranih procesnih parametara.

<b>PROCESNI PARAMETAR</b>	<b>RAZINA</b>		
<b>pH</b>	5	7	9
<b><i>t</i> / min</b>	30	60	90
<b><i>c</i>(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) / mM</b>	1	10,5	20
<b><i>c</i>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) / mM</b>	1	10,5	20

**Tablica 5.** Potpuni faktorski plan eksperimenta za određivanje optimalnih uvjeta razgradnje PS-a primjenom UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa.

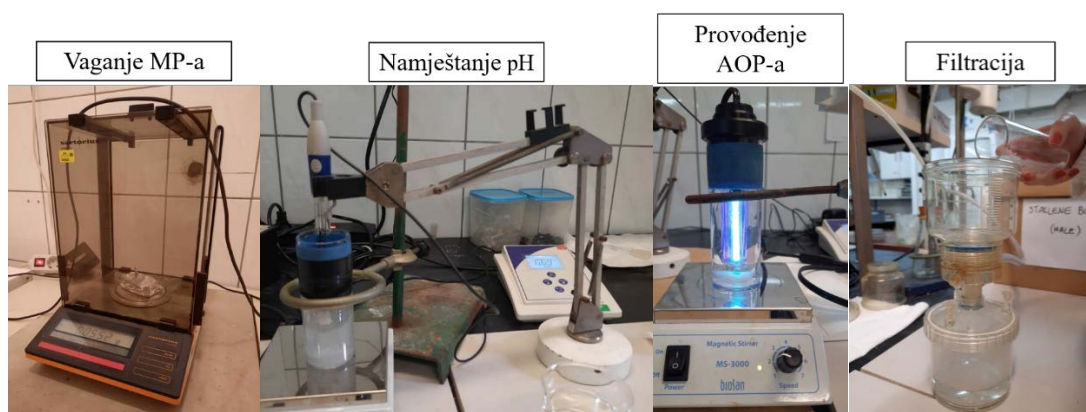
<b>POKUS</b>	<b><i>t</i> / min</b>	<b><i>c</i>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) / mM</b>	<b><i>c</i>(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) / mM</b>	<b>pH</b>
<b>1</b>	30	1	1	5
<b>2</b>	30	10,5	10,5	5
<b>3</b>	30	20	20	5
<b>4</b>	30	1	1	7
<b>5</b>	30	10,5	10,5	7
<b>6</b>	30	20	20	7
<b>7</b>	30	1	1	9
<b>8</b>	30	10,5	10,5	9
<b>9</b>	30	20	20	9
<b>10</b>	60	1	1	5
<b>11</b>	60	10,5	10,5	5
<b>12</b>	60	20	20	5
<b>13</b>	60	1	1	7
<b>14</b>	60	10,5	10,5	7
<b>15</b>	60	20	20	7
<b>16</b>	60	1	1	9
<b>17</b>	60	10,5	10,5	9
<b>18</b>	60	20	20	9
<b>19</b>	90	1	1	5
<b>20</b>	90	10,5	10,5	5
<b>21</b>	90	20	20	5
<b>22</b>	90	1	1	7
<b>23</b>	90	10,5	10,5	7
<b>24</b>	90	20	20	7
<b>25</b>	90	1	1	9
<b>26</b>	90	10,5	10,5	9
<b>27</b>	90	20	20	9



### 3.3.3. Provođenje naprednih oksidacijskih procesa

Prema potpunom faktorskom planu (tablica 5) proveli su se pokusi razgradnje PS-a. Masa uzoraka MP-a od 55 mg izvagana je na analitičkoj vagi i suspendirana u 80 mL destilirane vode. Priređenim suspenzijama MP-a podešene su zadane pH-vrijednosti koristeći 0,04 M otopinu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i 0,02 M otopinu NaOH. U suspenzije se zatim dodala određena koncentracija oksidansa. UV-C/ $\text{H}_2\text{O}_2$  i UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  procesi provedeni su izlaganjem suspenzije MP-a UV-C lampi pri valnoj duljini od 254 nm i određenoj koncentraciji oksidacijskog sredstva od 1; 10,5; 20 mM u trajanju od 30, 60 ili 90 min, uz neprestano miješanje na magnetskoj miješalici. Po završetku AOP-a, suspenzije MP-a filtrirane su vakuum filtracijom. Filtrat je sakupljen u staklene bočice za daljnju TOC i MS analizu. Čestice PS-a zaostale na filtarskom papiru analizirane su FTIR spektroskopijom. Opisani postupak prikazan je na slici 11. Na isti način postupak je ponovljen i za optimalne uvjete razgradnje, nakon što su oni određeni metodom odzivnih površina.

Uz AOP-e, provedene su i slijepe probe (SP) za svaku pH-vrijednost pri kojima su provedeni AOP-i. SP su se provodile miješanjem 55 mg PS-a, suspendiranih u 80 mL destilirane vode, na magnetnoj miješalici 90 minuta pri pH 5, 7 i 9.



Slika 11. Postupak provođenja AOP-a.

### 3.3.4. FTIR-ATR spektroskopija

Početni uzorak PS-a prije provedbe procesa kao i praškasti uzorak PS-a dobiven filtracijom nakon provedene SP i oba AOP-a analizirani su FTIR-ATR-om. FTIR-ATR analize provedene su s ciljem praćenja promjena intenziteta pikova spektara kao i nastanka, nestanka ili pomaka karakterističnih pikova PS-a. Spektri su snimani u području  $500 - 4500 \text{ cm}^{-1}$  koje je karakteristično za funkcionalne skupine u polimerima.<sup>58</sup>

Prije početka analize provedena je inicijalizacija uređaja. Nakon inicijalizacije, kao i prije svakog mjerenja uzorka, snimljen je pozadinski šum. Nakon snimanja spektara, njihovo očitavanje i daljnja obrada provedena je u programu *IR Solution*.

Prije same analize provedena je validacija metode. Uzastopno je snimljeno pet FTIR spektara za SP i pet FTIR spektara za tri odabrana uzorka nakon provedbe AOP-a. Određena je standardna devijacija (SD) za pet karakterističnih pikova PS-a. Srednja vrijednost dobivenih standardnih devijacija ukazuje na ponovljivost metode za PS-a. Isti postupak ponovljen je za određivanje relativne standardne devijacije (RSD), odnosno preciznosti FTIR spektroskopije.

### **3.3.5. TOC analiza**

Koncentracije ukupnog organskog ugljika (TOC) određivane su za profiltrirane vodenog medija dobivenog nakon provedenog UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa na TOC-V<sub>CSH</sub> uređaju. Za kalibraciju uređaja korišteni se različite koncentracije standarda kalijevog hidrogen ftalata (KHP).

Na 680 °C, uz prisutnost platine kao katalizatora, spaljuje se ugljik prisutan u vodenim fazama te se njegovim izgaranjem oslobađa CO<sub>2</sub>. Sintetski zrak (mješavina kisika i dušika) koji se uvodi u sustav, djeluje kao plin nosilac te prenosi nastali CO<sub>2</sub> do detektora. U skladu s Lambert-Beerovim zakonom, prema količini apsorbiranog infracrvenog zračenja u plinskom analizatoru (NDIR), određuje se koncentracija CO<sub>2</sub>. Rezultat se iskazuje u mg/L C. Dobivena koncentracija CO<sub>2</sub> u korelaciji je s koncentracijom ukupnog ugljika (TC). Kako bi se iz TC-a dobila TOC vrijednost koju želimo odrediti, također je provedena analiza uzoraka koji su prethodno zakiseljeni s koncentriranom HCl. Zakiseljavanjem se uklanja sav prisutni organski ugljik iz vodenog medija, a zaostaje ukupni anorganski ugljik (TIC). Iz razlike TC-a i TIC-a u konačnici se dobiva i tražena TOC vrijednost.

### **3.3.6. Tekućinska kromatografija spregnuta s masenom spektrometrijom**

Tekućinska kromatografija u kombinaciji s MS detekcijom (LC-MS) provedena je za analizu vodenog medija podvrgnutim UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesima nakon filtracije. Za analizu se koristila metoda bez kolone obzirom da precizan sastav uzorka nije poznat. Volumen injektiranog uzorka iznosio je 10 µL. Kao mobilne faze korištene su 0,1 % mravlje kiseline + Milli-Q voda i acetonitril/metanol pri protoku od 0,5 cm<sup>3</sup>/min.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Zbog visokih koncentracija PS MP-a u okolišu i potencijalno štetnih učinaka na žive organizme, traga se za procesima koji bi mogli ukloniti i smanjiti zastupljenost PS-a u okolišu. Kao jedna od potencijalnih metoda za uklanjanje PS-a je primjena AOP-a. U ovom radu ispitana su dva procesa za razgradnju PS MP-a koja kombiniraju UV zračenje i oksidacijsko sredstvo, UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> proces.

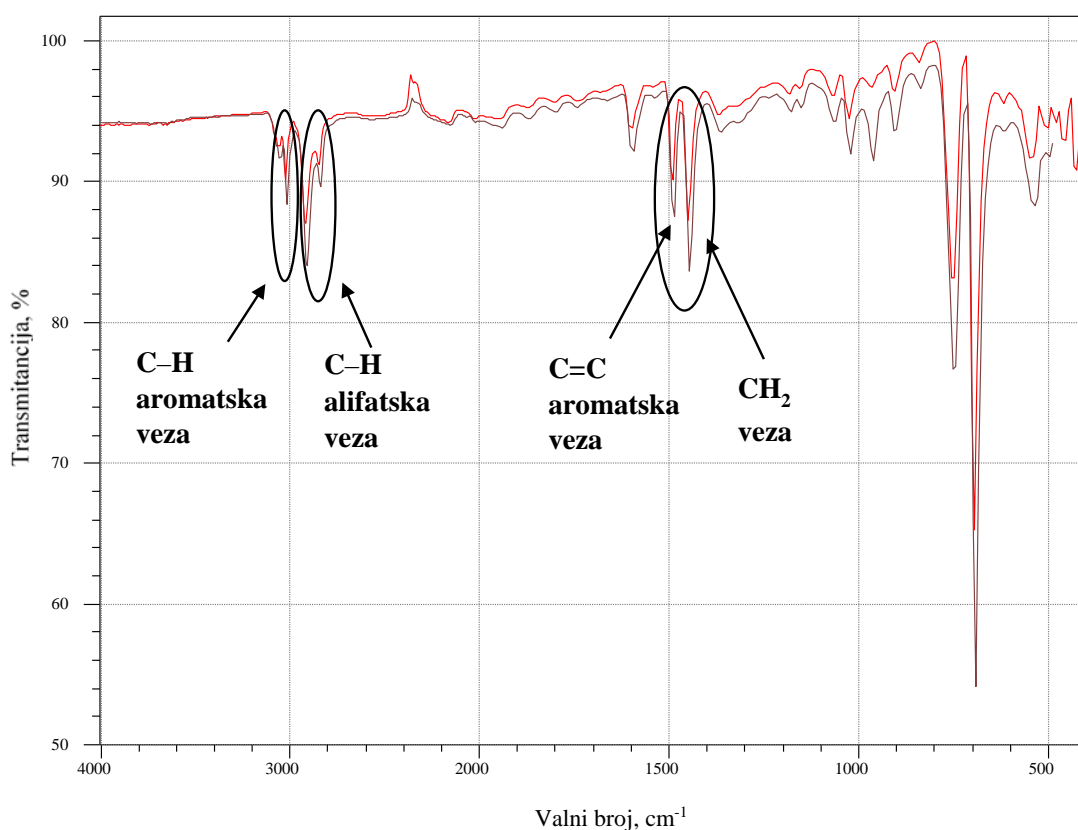
Cilj rada bio je odrediti koji od ovih procesa je učinkovitiji u razgradnji PS-a te odrediti optimalne uvjete odabranog procesa. Praćen je utjecaj koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, vrijeme provedbe procesa i pH-vrijednost medija na razgradnju PS-a. U svrhu određivanja učinkovitosti te optimalnih uvjeta procesa provedene su tri analize. FTIR spektroskopijom promatrane su veze karakteristične za PS, odnosno pratila se promjena intenziteta karakterističnih pikova u FTIR spektru PS-a. TOC analizom praćena je koncentracija organskog ugljika u vodenoj mediju prije i nakon provedbe AOP procesa. Provedena je i LC-MS analiza kako bi se utvrdilo je li tijekom primjene AOP-a na PS došlo do otpuštanja aditiva u vodeni medij.

Nakon provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata koji će biti prikazani u daljnjem tekstu, zaključeno je kako je S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> bolje oksidacijsko sredstvo od H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u provedbi AOP-a za razgradnju PS MP-a. Iz navedenog razloga, rezultati su prikazani samo za eksperimente provedene s S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> kao oksidacijskim sredstvom te su za UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> određeni optimalni uvjeti procesa.

## 4.1. FTIR-ATR spektroskopija

Ispitivanje ponovljivosti i preciznosti FTIR metode provedeno je određivanjem srednje vrijednosti SD-a i RSD-a. Dobivena je srednja SD vrijednost koja iznosi 1,49 % i srednja RSD vrijednost koja iznosi 2,89 %. Sve dobivene vrijednosti manje su od 5 %<sup>68</sup> što upućuje na to da je FTIR spektroskopija ponovljiva i precizna metoda te je pouzdana za uočavanje promjena intenziteta karakterističnih pikova nakon izlaganja PS-a UV-C zračenju i oksidacijskim sredstvima H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>.

Čestice početnog uzorka PS-a i uzorka nakon provedbe UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa analizirane su na način kako je opisano u poglavlju 3.3.4. Na slici 12 prikazan je FTIR spektar početnog uzorka PS-a i FTIR spektar PS-a nakon provedbe UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa s označenim promatranim karakterističnim pikovima za savijanje ili istežanje pojedinih veza u strukturi molekule.



**Slika 12.** FTIR spektar početnog uzorka PS-a (smeđa krivulja) i uzorka PS-a nakon provedbe UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> obrade pri optimalnim uvjetima (crvena krivulja).

Nakon provedbe UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> i UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa prema uvjetima iz tablice 5, provedena je FTIR spektroskopija svih uzoraka PS-a. Analizom spektra početnog uzoraka PS-a i usporedbom s bazom podataka, potvrđeno je da se radi o PS-u. Tijekom analize dobivenih spektara, praćeni su intenziteti karakterističnih pikova za PS (slika 12) koji su utvrđeni prema literaturnim podacima.<sup>63,69</sup> Promatrani su pikovi na  $\approx 1450\text{ cm}^{-1}$  koji predstavlja CH<sub>2</sub> savijanje, zatim pik na  $\approx 1489\text{ cm}^{-1}$  koji odgovara C=C vezi aromata u strukturi PS-a, pik za alifatsko C–H istežanja na  $\approx 2847\text{ cm}^{-1}$  i  $\approx 2916\text{ cm}^{-1}$  te pik za aromatsko C–H istežanje na  $\approx 3030\text{ cm}^{-1}$ . Uočeno je smanjenje intenziteta praćenih pikova kod većine uzoraka PS-a izloženih UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesu. Takvo smanjenje intenziteta pikova nakon provedbe procesa ukazuje na razgradnju PS-a.<sup>58</sup> Uz smanjenja intenziteta promatranih pikova, pojava novih pikova u FTIR spektru PS-a također je pokazatelj da se početni polimerni lanac rascijepao na manje lance.<sup>58,70</sup> Međutim, pojava novih pikova u FTIR spektrima PS-a nije primijećena. Budući da je nakon provedenih AOP-a i dalje prisutna većina promatranih pikova u PS-u, smatra se kako je razgradnja UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesom minimalna. Kod većine uzoraka uočeno je najveće smanjenje intenziteta pika za alifatske C–H veze na  $\approx 2847$  i  $\approx 2916\text{ cm}^{-1}$ . Prema radu *Yousifa i sur.*<sup>71</sup> prilikom razgradnje PS-a UV zračenjem pobuđuje se fenilni prsten, a energija pobude se prenosi na najbližu C–H vezu. Dolazi do cijepanja vodika i nastajanja polimernog radikala. Pretpostavlja se kako je uočeno smanjenje intenziteta spomenutih C–H veza rezultat navedenog. Kod nekih od uzoraka PS-a došlo je do blagog porasta intenziteta pikova nakon razgradnje. Prema literaturi, takva pojava također može biti posljedica razgradnje gdje dolazi do zamjene atoma unutar strukture polimera.<sup>53,72,73</sup> Analizom FTIR spektara dobivenih nakon provedbe UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa uočeno je kako dolazi do znatno manjeg smanjenja intenziteta karakterističnih pikova PS-a u odnosu na intenzitet nakon provedbe UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> na temelju čega je zaključeno kako je S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> bolje oksidacijsko sredstvo za razgradnju mikročestica PS-a.

## 4.2. Dizajn eksperimenta

Metodom odzivnih površina određeni su optimalni uvjeti za provođenje razgradnje PS MP-a primjenom UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa. U tablici 6 prikazani su dobiveni statistički podatci za PS i svaki promatrani model te utjecajni procesni parametri modela.

**Tablica 6.** Statistički podatci i utjecajni procesni parametri za PS nakon provedenog UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa.

Promatrana veza	Statistički podatci		Značajni faktor modela	Značajni procesni parametri
	R <sup>2</sup>	p*		
CH <sub>2</sub>	0,7570	0,0009	AC, BC, C <sup>2</sup>	Vrijeme, pH, koncentracija S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>
C=C	0,7287	0,02	C, AC, BC, C <sup>2</sup>	Vrijeme, pH, koncentracija S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>
C–H alifatska (2847 cm <sup>-1</sup> )	0,6260	0,0197	C	pH
C–H alifatska (2916 cm <sup>-1</sup> )	0,7842	0,0004	A, C, AC, BC, C <sup>2</sup>	Vrijeme, pH, koncentracija S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>
C–H aromatska	0,8412	<0,0001	A, C, AC, BC, C <sup>2</sup>	Vrijeme, pH, koncentracija S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>

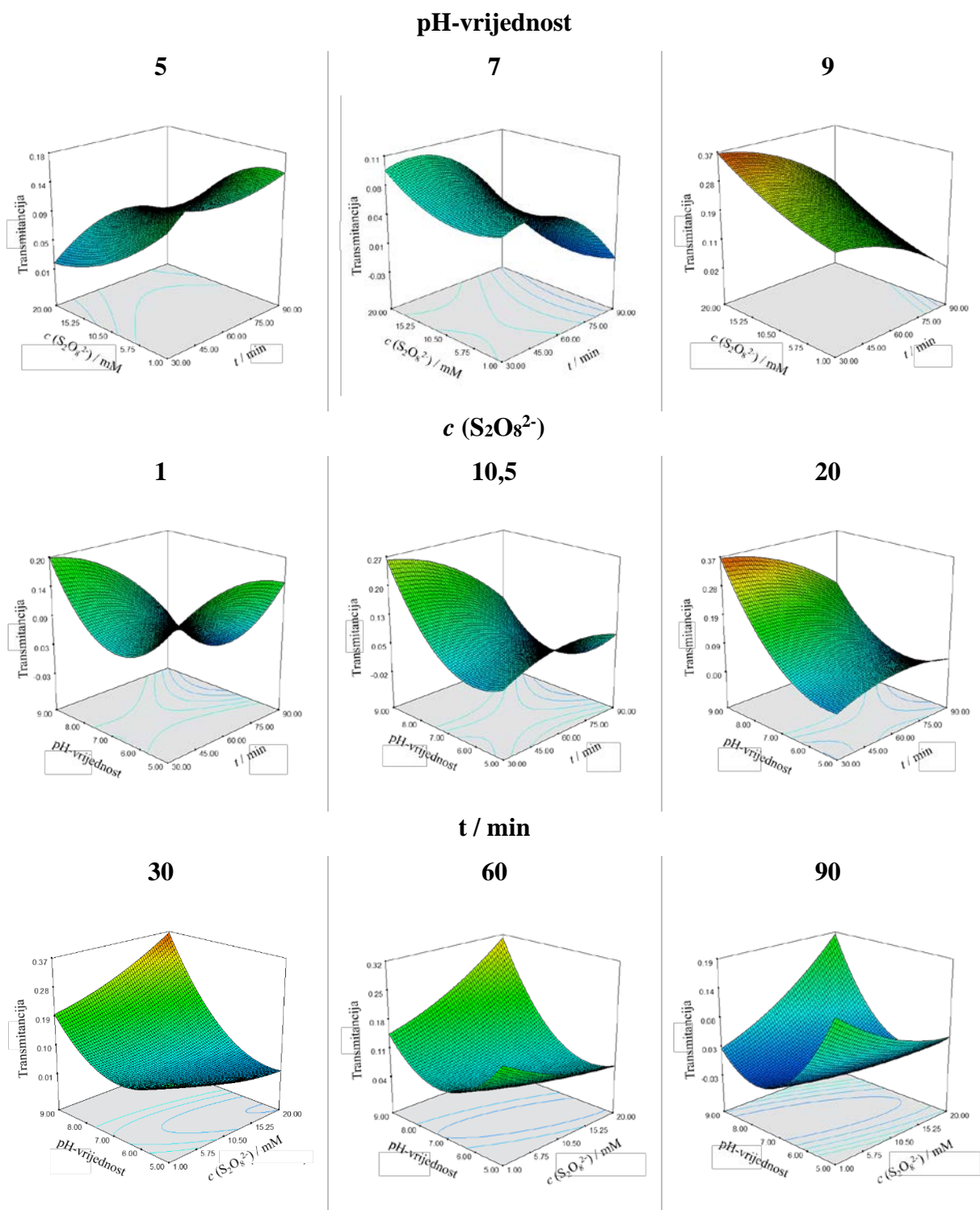
\* $p < 0,05$  – smatraju se značajnima; A – vrijeme (min), B – koncentracija S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (mM), C – pH

Kao odzivi su korištene relativne vrijednosti intenziteta promatranih pikova PS-a. Relativne vrijednosti razlika su intenziteta pojedinog pika uzorka PS-a koji je bio podvrgnut AOP-u i intenziteta pika uzorka PS-a iz SP-a pri odgovarajućoj pH-vrijednosti. Za predviđanje ponašanja promatranog sustava korišten je kvadratični model. Provedena je analiza varijance ANOVA za procjenu značajnosti pet kvadratičnih modela (za pikove dvije alifatske C–H veze, pik C=C veze, pik aromatske C–H veze i pik CH<sub>2</sub> veze). Prema dobivenim p-vrijednostima nakon provedbe UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> samo je kvadratični model za pik alifatske C–H veze na 2847 cm<sup>-1</sup> utvrđen kao značajan.

Rezultati nakon provedbe UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa, ukazuju kako su svi ispitani kvadratični modeli za pikove karakterističnih veza PS-a značajni što je i vidljivo iz tablice 6. Od promatranih procesnih parametara svi parametri značajno utječu na intenzitet razgradnje PS-a bilo direktno ili indirektno u međudjelovanju s ostalim procesnim parametrima. Na razgradnju C=C veze, CH<sub>2</sub> veze, aromatske C–H veze i alifatske C–H veze na 2916 cm<sup>-1</sup> značajno utječe vrijeme provedbe UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa, pH-vrijednost medija, koncentracija S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, dok je jedini utjecajni procesni parametar za razgradnju alifatske C–H veze na 2847 cm<sup>-1</sup>, pH-vrijednost (tablica 6). Za određivanje optimalnih vrijednosti pojedinih procesnih parametara, svi procesni parametri su uzeti u obzir.

Koeficijent determinacije ( $R^2$ ) pokazatelj je slaganja eksperimentalnih i modelom predviđenih podataka te u idealnom slučaju iznosi 1. Visoki koeficijenti ( $R^2$ ) ukazuje na dobar odabir modela prilikom analize. U ovome radu, kvadratični modeli opisuju između 60 do 85 % prikazanih podataka (tablica 6). Odabrani model zbog niske vrijednosti  $R^2$  nije prihvatljiv za C–H alifatsku vezu na 2847 cm<sup>-1</sup> te je potrebno pronaći model koji bolje opisuje slaganje eksperimentalno dobivenih vrijednosti odziva i odziva predviđenih modelom.

Na slikama 13-17 nalaze se trodimenzionalni prikazi odzivnih površina za razgradnju promatranih veza u strukturi ispitivanih uzoraka PS-a. Dobiveni grafički prikazi rezultat su računalne obrade podataka programom *Design Expert 7.1.5*. Prikazan je utjecaj koncentracije S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, vremena provedbe UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa i pH-vrijednosti medija na razgradnju PS-a pri konstantnim vrijednostima mase PS-a od 55 mg.

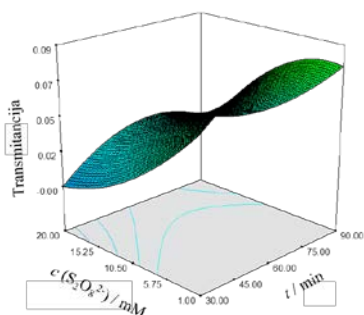


**Slika 13.** Trodimenzionalni grafički prikaz utjecaja koncentracije  $S_2O_8^{2-}$ , vremena provedbe procesa i pH-vrijednosti na razgradnju  $CH_2$  veze PS-a.

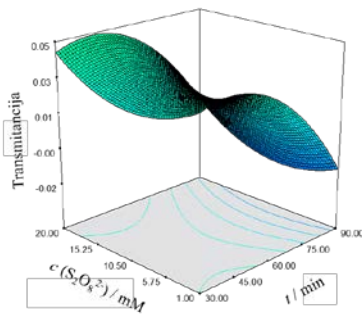


## pH-vrijednost

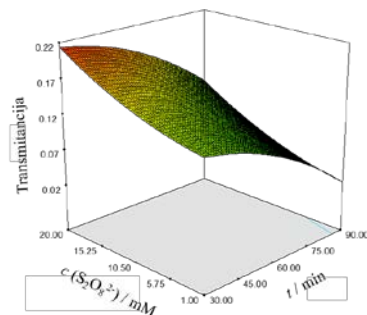
5



7

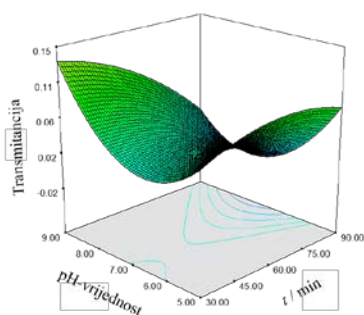


9

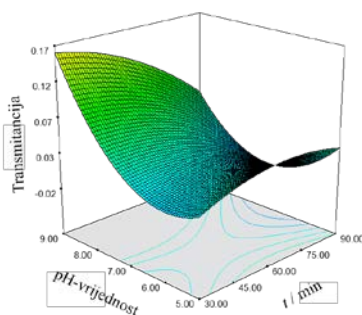


## c (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)

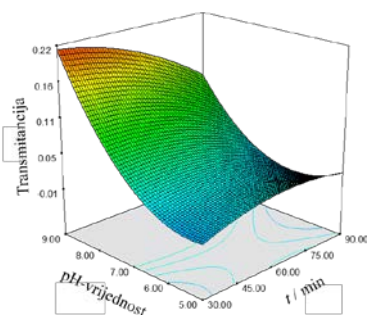
1



10,5

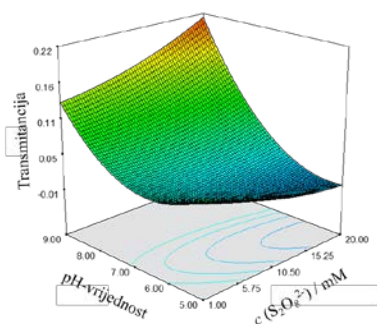


20

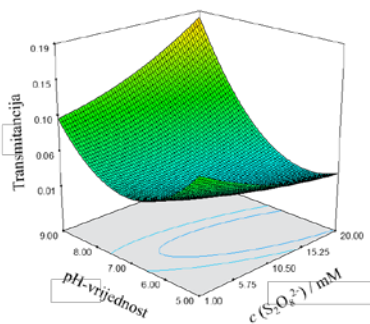


## t / min

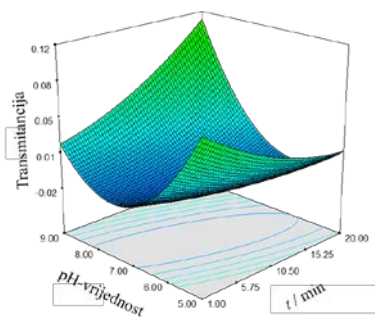
30



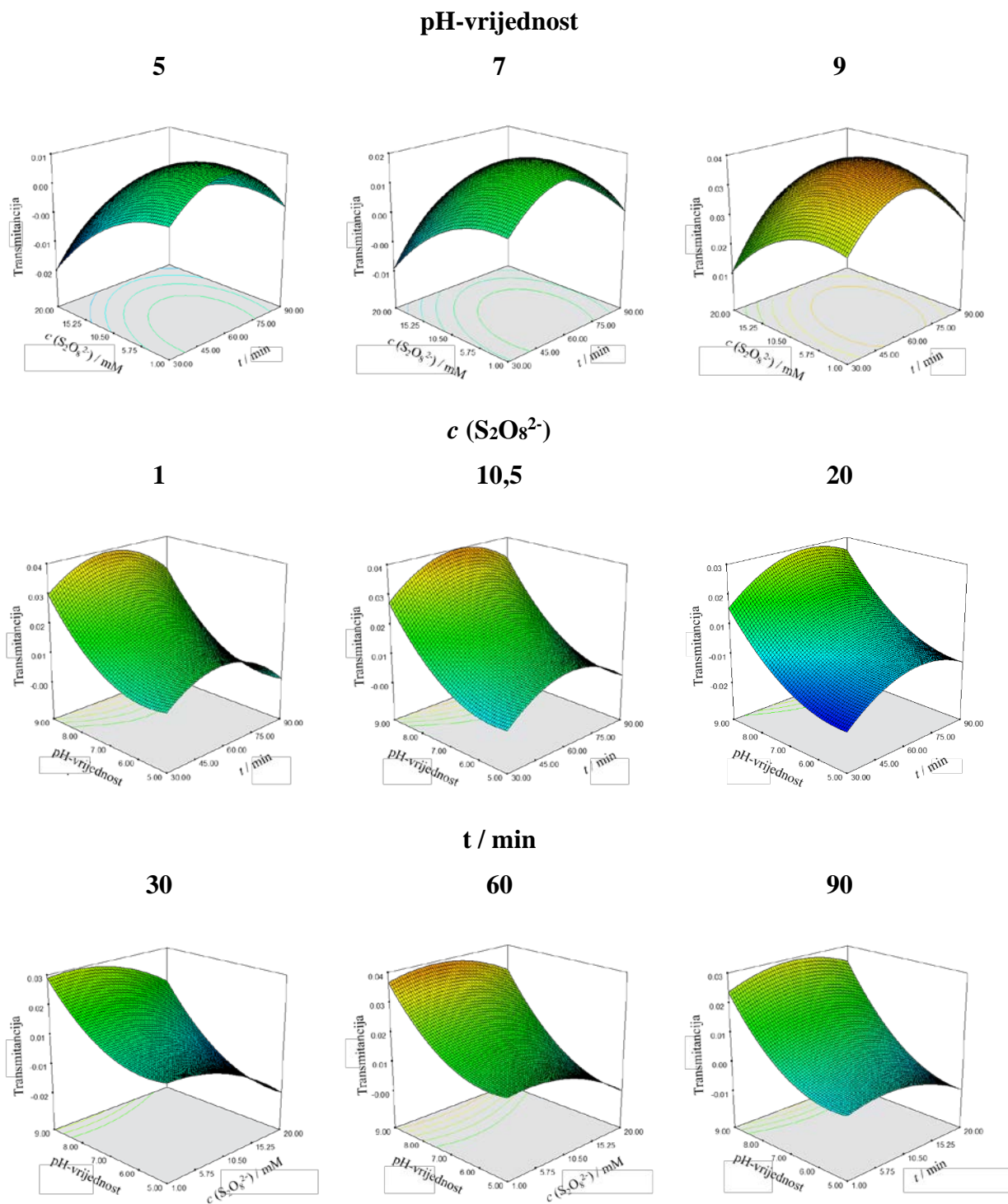
60



90



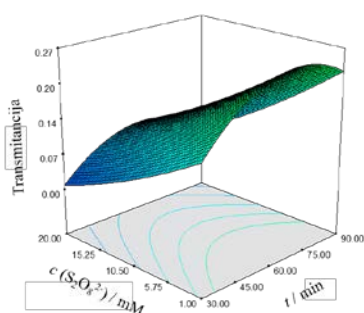
**Slika 14.** Trodimenzionalni grafički prikaz utjecaja koncentracije  $S_2O_8^{2-}$ , vremena provedbe procesa i pH-vrijednosti na razgradnju C=C veze PS-a.



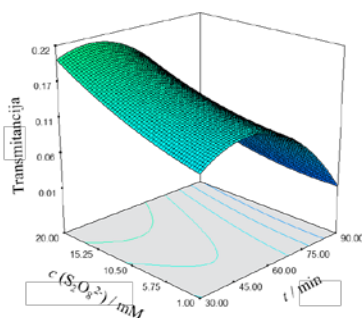
**Slika 15.** Trodimenzionalni grafički prikaz utjecaja koncentracije  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , vremena provedbe procesa i pH-vrijednosti na razgradnju alifatske C-H veze ( $2847 \text{ cm}^{-1}$ ) PS-a.

## pH-vrijednost

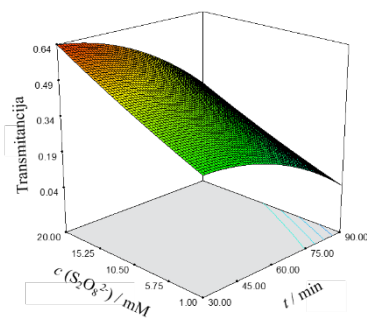
5



7

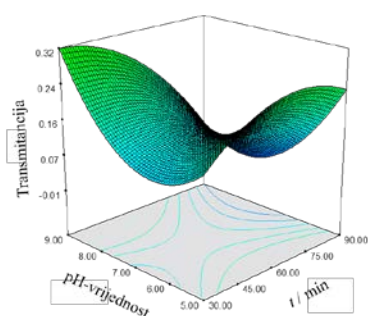


9

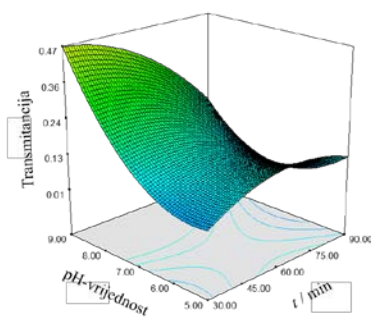


## c (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)

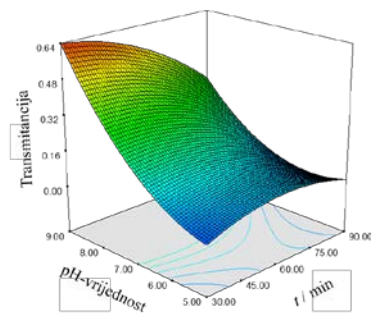
1



10,5

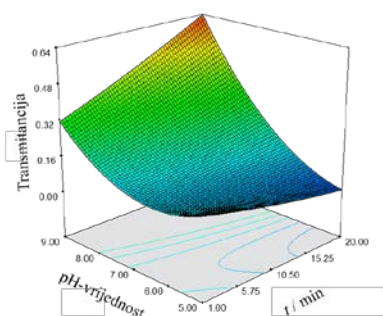


20

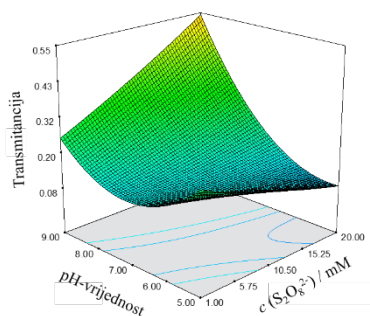


## t / min

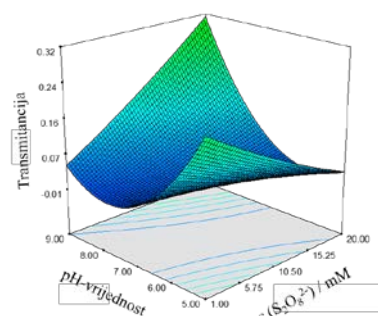
30



60



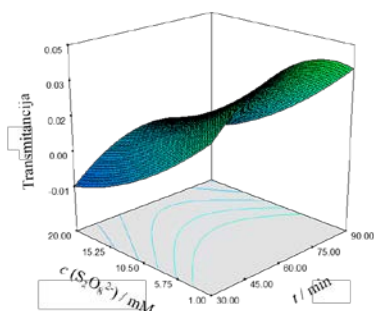
90



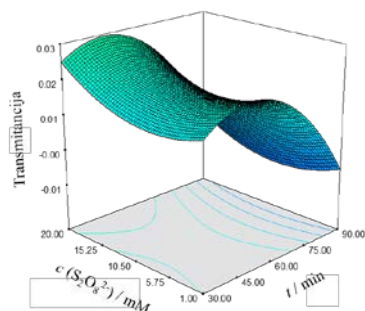
**Slika 16.** Trodimenzionalni grafički prikaz utjecaja koncentracije  $S_2O_8^{2-}$ , vremena provedbe procesa i pH-vrijednosti na razgradnju alifatske C-H veze ( $2916\text{ cm}^{-1}$ ) PS-a.

## pH-vrijednost

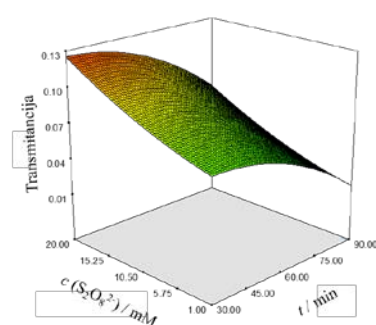
5



7

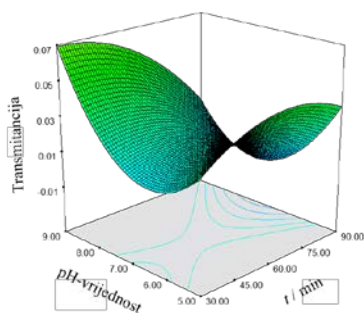


9

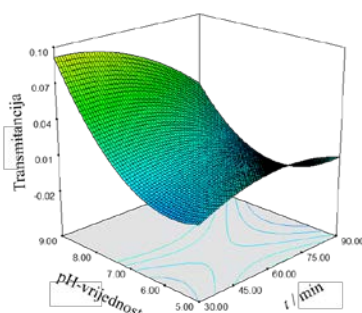


## $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$

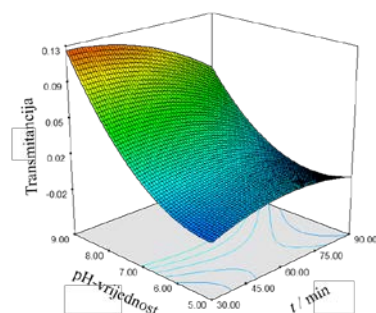
1



10,5

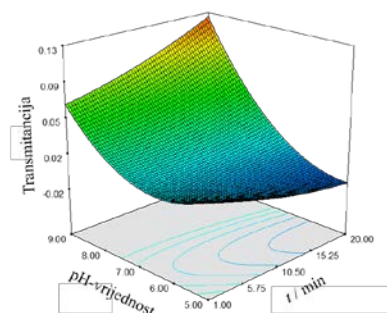


20

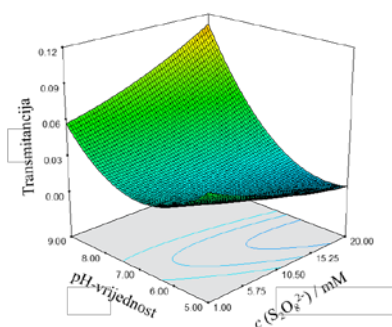


## $t/\text{min}$

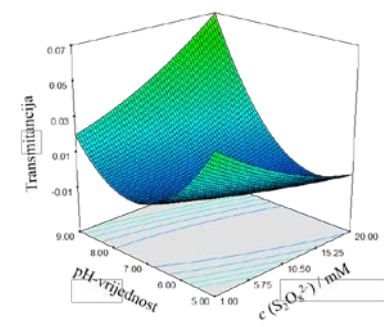
30



60



90



Slika 17. Trodimenzionalni grafički prikaz utjecaja koncentracije  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , vremena provedbe procesa i pH-vrijednosti na razgradnju aromatske C-H veze PS-a.

Kako se u ovom radu promatra smanjenje intenziteta karakterističnih veza u odnosu na intenzitete u SP-ima, promatra se područje najmanje transmitancije jer će u tom slučaju razlika intenziteta biti najviše negativna, odnosno smanjenje intenziteta najveće. Plava boja na grafovima označava područje onih procesnih parametara pri kojima je smanjenje intenziteta najveće. Crvena boja označava područje vrijednosti procesnih parametara koji najmanje pogoduju razgradnji PS-a. Najniža područja na grafu odnose se na najveću razliku vrijednosti odziva te ukazuju na najbolje uvjete procesa za razgradnju PS-a provedbom UV-C/  $S_2O_8^{2-}$  procesa. Osim obojenih područja na prikazima, promatra se oblik i položaj trodimenzionalnog prikaza.

Na slikama 13-17 prikazani su trodimenzionalni grafovi iz kojih se može uočiti utjecaj procesnih parametara na razgradnju alifatske C–H veze, aromatske C–H veze, C=C veze i  $CH_2$  veze PS-a. Za  $CH_2$  vezu dobiveno je kako je razgradnja bolja pri uvjetima duljeg provođenja procesa i srednjoj pH-vrijednosti. Obzirom na koncentraciju oksidacijskog sredstva, bolja razgradnja uočena je pri srednjoj koncentraciji (10,5 mM)  $S_2O_8^{2-}$  (slika 13). Prema dobivenim rezultatima za razgradnju C=C veze PS-a, vidljivo je da boljoj razgradnji doprinosi niža do srednja pH-vrijednost, dulje vrijeme provođenja AOP-a i srednje do najviše koncentracije  $S_2O_8^{2-}$  (slika 14). Promatranjem utjecaja procesnih uvjeta na promjenu intenziteta pika alifatske C–H veze PS-a na  $2847\text{ cm}^{-1}$  vidljivo je da razgradnji doprinosi kraće vrijeme odvijanja procesa i najveća koncentracija oksidansa (20 mM). Najveća razgradnja uočena je pri pH-vrijednostima medija 5 i 7 (slika 15). Na trodimenzionalnim prikazima navedene veze uočava se kako najmanji dio grafa zauzima područje plave boje što upućuje da niti jedan od primijenjenih uvjeta značajno ne utječe na razgradnju C–H veze. Navedeno se može objasniti i vrlo niskom vrijednosti regresijskog koeficijenta (tablica 6) što ukazuje na lošiji odabir modela za navedenu vezu koji opisuje eksperimentalne i modelom određene podatke. Razgradnji alifatske C–H veze PS-a na  $2916\text{ cm}^{-1}$  pogoduje pH-vrijednost 7, najduže vrijeme izlaganja UV-C/ $S_2O_8^{2-}$  i srednje do više vrijednosti koncentracija  $S_2O_8^{2-}$  (slika 16). Razgradnji aromatske C–H veze u strukturi PS-a (slika 17) pogoduju najduže vrijeme izlaganja UV zračenju i više koncentracije oksidansa  $S_2O_8^{2-}$ , a bolja razgradnja uočava se pri pH-vrijednosti 7.

Prema rezultatima računalne obrade podataka za određivanje optimalnih procesnih uvjeta razgradnje PS-a provođenjem UV-C/ $S_2O_8^{2-}$  procesa dobiveno je kako su najutjecajni parametri vrijeme izlaganja UV-C/ $S_2O_8^{2-}$  procesu, pH-vrijednost medija i koncentracija  $S_2O_8^{2-}$  koji različito utječu na tip veze u strukturi PS-a.

Optimalni uvjeti provedbe UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa za PS su vrijeme razgradnje u trajanju 83,06 min pri koncentraciji S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> od 9,72 mM i pH-vrijednosti 7,45. Prema istraživanjima *Kaczmareka i sur.*<sup>58</sup> očekivano je da će razgradnja PS MP-a biti bolja sa što dužim vremenom izlaganja uvjetima procesa što je i u skladu s dobivenim rezultatima. Obzirom na pH-vrijednost medija uočava se kako je razgradnja PS-a najbolja u kiselim do neutralnim uvjetima. Kako je prema istraživanjima pogodniji kiseli medij,<sup>74,75</sup> potrebno je provesti dodatna ispitivanja u širem području pH kako bi se odredila najučinkovitija pH-vrijednosti medija za razgradnju PS-a. U istraživanju *Huanga i sur.*<sup>76</sup>, utvrđeno je kako više koncentracije S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> potiču stvaranje većeg broja reaktivnih radikala. Kada broj stvorenih radikala dosegne kritičnu vrijednost dolazi do međusobne reakcije između stvorenih SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> ili reakcije između SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> i S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> što uzrokuje smanjenje efektivne koncentracije SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> iona koji sudjeluju u razgradnji. Iz tog razloga srednje koncentracije S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> smatraju se najučinkovitijima u razgradnji što je i dobiveno prilikom određivanja optimalnih uvjeta UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa u ovom radu.

### 4.3. TOC analiza

TOC analiza provedena je prema postupku opisanom u poglavlju 3.3.5. U tablici 12 prikazane su dobivene koncentracije ukupnog i anorganskog ugljika te izračunate vrijednosti organskog ugljika u vodenom mediju PS-a pri određenim parametrima provedbe UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa za PS.

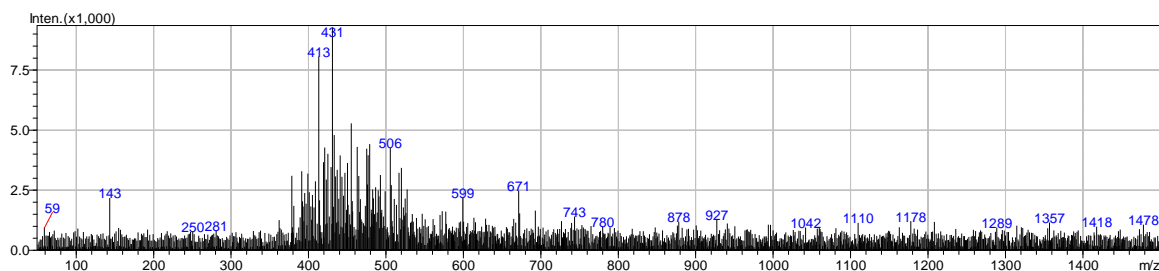
TOC vrijednosti nakon provedbe UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa su veće u odnosu na TOC vrijednosti dobivene nakon provedbe UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa. U prikazanim rezultatima može se uočiti kako je TOC vrijednost vodenog medija nakon provedbe UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> minimalna. Navedeno ukazuje na slabu razgradnju PS-a UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesom. Prema istraživanju *Acuña Bedoya i sur.*<sup>77</sup> u vodenom mediju PS-a nakon fotorazgradnje dolazi do povećanja TOC vrijednosti uslijed stvaranja produkata razgradnje. U dobivenim rezultatima se ne uočava trend porasta koncentracije organskog ugljika te se prema tome rezultati ne mogu dovesti u korelaciju s uvjetima provedenog procesa. Dobivene niske vrijednosti TOC-a ukazuju na vrlo stabilnu strukturu PS-a koja je posljedica prisutnosti aromatskog prstena u strukturi.

**Tablica 7.** Rezultati TOC analize.

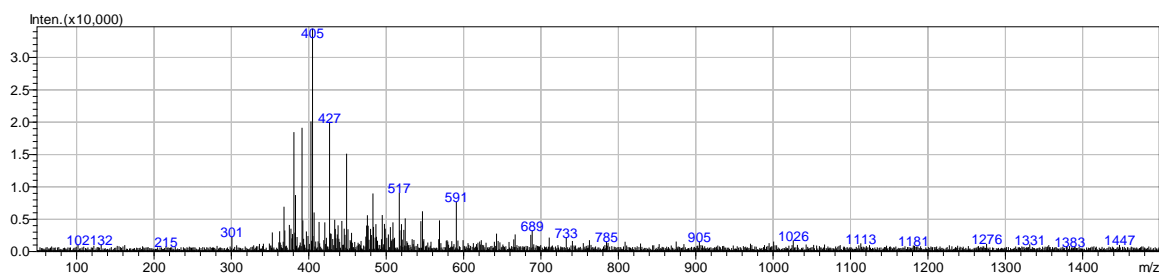
<b>PS uzorak</b>	<b>t/min</b>	<b>pH</b>	<b><math>c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) /</math> mM</b>	<b>TC (mg/L)</b>	<b>TIC (mg/L)</b>	<b>TOC (mg/L)</b>
1	30	5	1	24,45	21,81	2,64
2	30	5	10,5	12,46	11,69	0,77
3	30	5	20	19,21	16,18	3,03
4	30	7	1	23,33	21,07	2,26
5	30	7	10,5	13,60	13,01	0,59
6	30	7	20	28,66	25,73	2,93
7	30	9	1	11,59	10,74	0,85
8	30	9	10,5	20,32	17,97	2,35
9	30	9	20	9,63	9,23	0,40
10	60	5	1	13,44	11,78	1,66
11	60	5	10,5	9,50	9,09	0,41
12	60	5	20	12,70	11,39	1,31
13	60	7	1	24,06	21,15	2,91
14	60	7	10,5	28,99	24,34	4,65
15	60	7	20	15,97	14,97	1,00
16	60	9	1	20,58	17,22	3,36
17	60	9	10,5	10,48	9,34	1,14
18	60	9	20	12,55	11,35	1,20
19	90	5	1	19,39	16,58	2,81
20	90	5	10,5	23,21	20,17	3,04
21	90	5	20	16,78	15,12	1,66
22	90	7	1	18,43	15,51	2,92
23	90	7	10,5	18,47	15,64	2,83
24	90	7	20	15,74	13,67	2,07
25	90	9	1	10,64	9,57	1,07
26	90	9	10,5	10,31	9,23	1,08
27	90	9	20	12,16	10,8	1,36

#### 4.4. LC-MS analiza

Vodena suspenzija PS-a nakon filtracije analizirana je LC-MS analizom koja je provedena prema postupku opisanom u poglavlju 3.3.6. Kao rezultat analize dobiveni su MS spektri. Dobiveni spektar za SP prikazan je na slici 18, a spektar snimljen nakon provedbe optimalnih uvjeta  $S_2O_8^{2-}$  procesa prikazan je na slici 19.



Slika 18. MS spektar uzorka PS-a u SP pri pH – vrijednosti 7.



Slika 19. MS spektar uzorka PS-a nakon provedbe optimalnih uvjeta UV-C/ $S_2O_8^{2-}$  procesa.

MS analizom ispitivano je otpuštanje aditiva iz uzorka PS-a prilikom razgradnje. Na grafičkom prikazu MS spektra SP-a utvrđeno je kako u uzorku nema prisutnih aditiva (slika 18). Na MS spektru PS-a nakon provedbe optimalnih uvjeta UV-C/ $S_2O_8^{2-}$  procesa (slika 19), uočen je niz pikova koji se razlikuju od onih prisutnih u SP-u. Usporedbom s literarnim podacima o najčešćim aditivima prisutnima u plastici, utvrđeno je kako ni jedan  $m/z$  omjer ne odgovara pikovima za navedene vrste spojeva.<sup>67,78,79</sup> Iz navedenog se može zaključiti kako zbog minimalne razgradnje PS MP-a ne dolazi do otpuštanja aditiva u vodeni medij uzorka.



## 5. ZAKLJUČAK

Često prisutna vrsta MP-a u okolišu je PS. Mikročestice PS-a se zbog male veličine vrlo lako akumuliraju u hranidbene lance gdje imaju potencijalno štetan učinak na organizme i ekosustav u cjelini. U svrhu smanjenja onečišćenja vodenih sustava, traga se za metodama uklanjanja PS MP-a. Razmatra se primjena AOP-a u kojima nastaju visoko reaktivni radikali koji imaju mogućnost djelomično razgraditi čestice MP-a.

U ovome radu ispitani su UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> i UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces za razgradnju PS MP-a. Cilj rada bio je odrediti učinkovitije oksidacijsko sredstvo za razgradnju PS-a kao i optimalne uvjete učinkovitijeg AOP-a.

Prema FTIR spektrima zaključeno je kako je učinkovitije oksidacijsko sredstvo u razgradnji PS MP-a S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Optimalni uvjeti su prema tome određeni samo za razgradnju PS-a primjenom UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa. Nakon obrade podataka, optimalni uvjeti za provedbu UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa za razgradnju PS-a su vrijeme trajanja procesa od 83,06 min pri koncentraciji S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> od 9,72 mM i pH-vrijednost medija 7,45. Provedenom TOC analizom utvrđena je minimalna razgradnja PS MP-a. MS analizom utvrđeno je kako nije došlo do otpuštanja aditiva s površine MP-a što također ukazuje na vrlo malu razgradnju PS-a. S obzirom na navedeno, pretpostavlja se da je došlo tek do minimalne površinske razgradnje PS-a.

Može se zaključiti da UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> proces nije pogodan za potpunu razgradnju PS-a te u konačnici uklanjanje PS MP-a iz vodenih sustava. Pretpostavlja se kako do veće razgradnje nije došlo zbog izrazito stabilne strukture PS-a. Budući da je primjenom UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa ipak došlo do određenog stupnja razgradnje, smatra se kako bi se razgradnja poboljšala primjenom drugih uvjeta UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa ili bi se mogao koristiti kao predtreman za neki drugi postupak uklanjanja PS-a poput biorazgradnje.

## 6. POPIS KRATICA

ANOVA – metoda analiza varijance

AOP – napredni oksidacijski proces

ATR – infracrvena spektroskopija: prigušena totalna refleksija

BPA – bisfenol A

$c$  – množinska koncentracija, mol/L

DOC – otopljeni organski ugljik

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

GC – plinska kromatografija

HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

MP – mikroplastika

MS – masena spektrometrija

PAM – poliakrilamid

PE – polietilen

PET – poli(etilen-tereftalat)

PP – polipropilen

PS – polistiren

PVC – poli(vinil-klorid)

$R^2$  – Koeficijent determinacije

RSD – relativna standardna devijacija

SD – standardna devijacija

SP – slijepa proba

$T$  – temperatura, °C

$t$  – vrijeme, min

TC – ukupan ugljik

TIC – ukupni anorganski ugljik

TOC – ukupni organski ugljik

UV – ultraljubičasto zračenje

## 7. LITERATURA

1. Guzzetti E., Sureda A., Tejada S., Faggio C., Microplastic in marine organism: Environmental and toxicological effects, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **64** (2018), 164-171.
2. Pico Y., Alfarhan A., Barcelo D., Nano- and microplastic analysis: Focus on their occurrence in freshwater ecosystems and remediation technologies, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **113** (2019), 409-425.
3. Cole M., Lindeque P., Halsband C., Galloway T.S., Microplastics as contaminants in the marine environment: a review, *Mar. Pollut. Bull.*, **62** (2011), 2588-2597.
4. Phonsy P. D., Yesodharan S., Investigations on Advanced Oxidation Processes as potential environment friendly techniques for the degradation of plastic pollutants, 2018.
5. Ricardo I. A., Alberto E. A., Silva Júnior A. H., i ostali, A critical review on microplastics, interaction with organic and inorganic pollutants, impacts and effectiveness of advanced oxidation processes applied for their removal from aqueous matrices, *Chem. Eng. J.*, **424** (2021).
6. Rodriguez F., "plastic", *Encyclopedia Britannica*, <https://www.britannica.com/science/plastic> (pristup 12. svibnja 2022.)
7. Janović Z., Polimerizacijske reakcije, procesi i materijali, u: Ivan Butula, Polimeri i polimerizacija, Medicinska naklada, Zagreb, 1997.
8. Crawford C. B., Quinn, Microplastics, standardisation and spatial distribution, u: Crawford C. B., Quinn B., Microplastic Pollutants, 2017, 101-130,
9. Janović Z., Polimeri radikalskih polimerizacija u: Ivan Butula, Polimeri i polimerizacija, Medicinska naklada, Zagreb, 1997, str. 317-368.
10. What is the formula of polystyrene? - Quora. <https://www.quora.com/What-is-the-formula-of-polystyrene> (pristup 22. ožujka 2022.)
11. All You Wanted to Know About the Amazing Properties of Polystyrene - Science Struck. <https://sciencestruck.com/polystyrene-properties> (pristup 22. ožujka 2022.)
12. Tribskorn R., Braunbeck T., Grummt T., i ostali, Relevance of nano- and microplastics for freshwater ecosystems: A critical review, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **110** (2019), 375-392.
13. Westphalen H., Abdelrasoul A., Challenges and Treatment of Microplastics in Water, u: Matjaž Glavan, Water Challenges of an Urbanizing World, 2018.

14. Yu Q., Hu X., Yang B., Zhang G., Wang J., Ling W., Distribution, abundance and risks of microplastics in the environment, *Chemosphere*, **249** (2020).
15. Hwang J., Choi D., Han S., Yong Jung S., Choi J., Hong J., Potential toxicity of polystyrene microplastic particles, *Sci. Rep.*, **30** (2020).
16. Koyuncuoğlu P., Erden G., Sampling, pre-treatment, and identification methods of microplastics in sewage sludge and their effects in agricultural soils: a review, *Environ. Monit. Assess.*, **193** (2021).
17. Qiu R., Song Y., Zhang X., Xie B., He D., Microplastics in Urban Environments: Sources, Pathways, and Distribution, *Handb. Environ. Chem.*, **95** (2020), 41-61.
18. Kazour M., Terki S., Rabhi K., Jemaa S., Khalaf G., Amara R., Sources of microplastics pollution in the marine environment: importance of wastewater treatment plant and coastal landfill, *Mar. Pollut. Bull.*, **146** (2019), 608-618.
19. Wu P., Huang J., Zheng Y., i ostali, Environmental occurrences, fate, and impacts of microplastics, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **184** (2019).
20. Andrady A. L., Microplastics in the marine environment, *Mar. Pollut. Bull.*, **62** (2011), 1596-1605.
21. Webb H. K., Arnott J., Crawford R. J., Ivanova E. P., Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate), *Polymers (Basel)*, **5** (2013), 1-18.
22. Gewert B., Plassmann M. M., Macleod M., Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment., *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **17** (2015).
23. Zhang K., Hamidian A. H., Tubić A., i ostali, Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review, *Environ. Pollut.*, **274** (2021), 116554-116554.
24. Lambert S., Wagner M., Freshwater microplastics, *Hdb Env. Chem.* 58, 2018.
25. Luo H., Zhao Y., Li Y., Xiang Y., He D, Pan X., Aging of microplastics affects their surface properties, thermal decomposition, additives leaching and interactions in simulated fluids, *Sci. Total. Environ.*, **714** (2020).
26. Padervand M., Lichtfouse E., Robert D., Wang C., Removal of microplastics from the environment. A review, *Environ. Chem. Lett.*, **18** (2020), 807-828.
27. Anbumani S., Kakkar P., Ecotoxicological effects of microplastics on biota: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **25** (2018), 14373-14396.

28. Godoy V., Martín-Lara M. A., Calero M., Blázquez G., Physical-chemical characterization of microplastics present in some exfoliating products from Spain, *Mar. Pollut. Bull.*, **139** (2019), 91-99.
29. Auta H. S., Emenike C. U., Fauziah S. H., Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions, *Environ. Int.*, **102** (2017), 165-176.
30. Carbery M., O'Connor W., Palanisami T., Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health, *Environ. Int.*, **115** (2018), 400-409.
31. Sharma, S., Chatterjee, S., Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **24** (2017), 21530-21547.
32. Park, H., Park, B., Review of Microplastic Distribution, Toxicity, Analysis Methods, and Removal Technologies., *Water*, **13** (2021).
33. Poerio T., Piacentini E., Mazzei R., Membrane Processes for Microplastic Removal, *Molecules*, **24** (2019).
34. Aging of Polymers, <https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Aging+of+Polymers> (pristup 15. kolovoza 2022.)
35. Oturan M. A., Aaron J. J., Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **44** (2014), 2577-2641.
36. Wang J. L., J. Le, J. Xu, L. J, Xu LJ, Wang J. L., Xu L. J., Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **42** (2012), 251-325.
37. Klein S., Dimzon I. K., Eubeler J., Knepper T. P., Analysis, Occurrence, and Degradation of Microplastics in the Aqueous Environment, *Handb. Environ. Chem.*, **58** (2018), 51-67.
38. Biń A. K., Sobera-Madej S. , Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment, *Ozone: Sci. Eng.*, **34** (2012).
39. Kim S., Sin A., Nam H., Park Y., Lee H., Han C.. Advanced oxidation processes for microplastics degradation: A recent trend, *Chem. Eng. J. Adv.*, **9** (2022).
40. Zafar R., Park S. Y., Kim C. G., Surface modification of polyethylene microplastic particles during the aqueous-phase ozonation process, *Environ. Eng. Res.*, **26** (2021).

41. Grote, B., Application of advanced oxidation processes (AOP) in water treatment, *37th Annual Old Water Industry Operations Workshop Parklands, Gold Coast*, 2012.
42. Mierzwa J. C., Rodrigues R., Teixeira A., Chapter 2 - UV-Hydrogen Peroxide Processes, u: Ameta S. C., Ameta R., *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press, 2018, 13-48.
43. Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., De Heyder B., Pilot-scale peroxidation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) of sewage sludge, *J. Hazard Mater.*, **98** (2003), 91-106.
44. Legrini O., Oliveros E., Braun A. M., Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.*, **93** (2002), 671-698.
45. Wang G. S, Hsieh S. T, Hong C. S., Destruction of humic acid in water by UV light - Catalyzed oxidation with hydrogen peroxide, *Water Res.*, **34** (2000), 3882-3887.
46. Lee J., Von Gunten U., Kim J. H.. Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks, *Environ. Sci. Technol.*, **54** (2020), str. 3064-3081.
47. Ike I. A, Linden K. G, Orbell J. D, Duke M., Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes., *Chem. Eng. J.*, **338** (2018), 651-669.
48. Sharma J., Mishra I. M., Kumar V., Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> oxidation systems, *J. Environ. Manage*, **156** (2015), 266-275.
49. Wang J., Wang S., Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, *Chem. Eng. J.*, **334** (2018), 1502-1517.
50. Oh W. D., Dong Z., Lim T. T., Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects, *Appl. Catal. B. Environ.*, **194** (2016), 169-201.
51. Hüffer T., Weniger A. K, Hofmann T., Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles, *Environ. Pollut.*, **236** (2018), 218-225.
52. Padervand M., Lichtfouse E., Robert D., Wang C., Removal of microplastics from the environment. A review, *Environ. Chem. Lett.*, **18** (2020), 807-828.
53. Liu P., Qian L., Wang H., Zhan X., Lu K., Gu C., Gao S., New Insights into the Aging Behavior of Microplastics Accelerated by Advanced Oxidation Processes, *Environ. Sci. Technol.*, **53** (2019), 3579-3588.

54. Jeyavani J., Sibiya A., Shanthini S., Ravi C., Vijayakumar S., Rajan D. K., Vaseeharan, B., A Review on Aquatic Impacts of Microplastics and Its Bioremediation Aspects, *Curr. Pollut. Rep.*, **7** (2021), 286-299.
55. Meides N., Menzel T., Poetzschner B., i ostali. Reconstructing the Environmental Degradation of Polystyrene by Accelerated Weathering, *Environ. Sci. Technol.*, **55** (2021), 7930-7938.
56. Yuan J., Ma J., Sun Y., Zhou T., Zhao Y., Yu F., Microbial degradation and other environmental aspects of microplastics/plastics, *Sci. Total. Environ.*, **715** (2020).
57. Miri S., Saini R., Davoodi S. M., Pulicharla R., Brar S. K., Magdouli S., Biodegradation of microplastics: Better late than never, *Chemosphere*, **286** (2022).
58. Kaczmarek H., Świątek M., Kamińska A., Modification of polystyrene and poly(vinyl chloride) for the purpose of obtaining packaging materials degradable in the natural environment, *Polym Degrad Stab.*, **83** (2004), 35-45.
59. Xu J. L., Thomas K. V., Luo Z., Gowen A. A., FTIR and Raman imaging for microplastics analysis: State of the art, challenges and prospects, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **119** (2019).
60. Shim W. J., Hong S. H., Eo S. E., Identification methods in microplastic analysis: a review, *Anal. Methods*, **9** (2017), 1384-1391.
61. Kanno M., Analysis of Automotive Polymers using FTIR with ATR Sample Measurement - JASCO, <https://jascoinc.com/applications/analysis-automotive-polymers-using-ftir-atr-sample-measurement/> (pristup 5. srpnja 2022.) Kanno M.,
62. Pagès P. Characterization of polymer materials using FT-IR and DSC techniques. *Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Material Characterization*, 2005, 121-140.
63. Mao R., Lang M., Yu X., Wu R., Yang X., Guo X., Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals, *J. Hazard Mater.*, **393** (2020).
64. Pavia D. L., Lampman G. M., Kriz G. S., Introduction to Spectroscopy, u: Vondeling J., Kiselica S., Eds., Infrared Spectroscopy, Harcourt College Pub, Orlando, 2001.
65. Domínguez-Jaimes L. P, Cedillo-González E. I, Luévano-Hipólito E., Acuña-Bedoya J. D., Hernández-López J. M., Degradation of primary nanoplastics by photocatalysis using different anodized TiO<sub>2</sub> structures., *J. Hazard Mater.*, **413** (2021).



66. Zhu L., Zhao S., Bittar T. B., Stubbins A., Li D., Photochemical dissolution of buoyant microplastics to dissolved organic carbon: Rates and microbial impacts, *J. Hazard Mater*, **383** (2020).
67. Vargo J. D, Olson K. L., Characterization of additives in plastics by liquid chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.*, **353** (1986), 215-224.
68. Taverniers I., De Loose M., Van Bockstaele E., Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **23** (2004), 535-552.
69. Subramani M., Umamaheswari S., FTIR analysis of bacterial mediated chemical changes in Polystyrene foam, *Ann. Biol. Res.*, **7** (2016), 55-61.
70. Cai L., Wang J., Peng J., Wu Z., Tan X., Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments, *Sci. Total Environ.*, **628** (2018), 628-629; 740-747.
71. Yousif E., Haddad R., Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review, *Springerplus*, **2** (2013), 1-32.
72. Dan G., Zhang Z. H., Zeng X. A., i ostali, Synergetic effects of pulsed electric field and ozone treatments on the degradation of high molecular weight chitosan, *Int. J. Food Eng.*, **10** (2014), 775-784.
73. Zhou L., Wang T., Qu G., Jia H., Zhu L., Probing the aging processes and mechanisms of microplastic under simulated multiple actions generated by discharge plasma, *J. Hazard Mater*, **398** (2020).
74. Prica M., Tubić A., Lončarski M., i ostali, Application of advanced oxidation process for the removal of synthetic water-based printing dye and microplastics from aqueous solution, *Int. Symp. Graph. Eng. Des.*, (2020), 243-249.
75. Hu K., Zhou P., Yang Y., i ostali, Degradation of Microplastics by a Thermal Fenton Reaction, *ACS ES&T Engineering* **2** (2022).
76. Huang J., Wang K. S., Liang C., Oxidative degradation of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) by UV/persulfate and associated acute toxicity assessment, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.*, **52** (2017), 930-937.
77. Acuña-Bedoya J. D., Luévano-Hipólito E., Cedillo-González E. I., Domínguez-Jaimes L. P., Hurtado A. M., Hernández-López J. M., Boosting visible-light photocatalytic degradation of polystyrene nanoplastics with immobilized Cu<sub>2</sub>O obtained by anodization, *J. Environ. Chem. Eng.*, **9** (2021).

78. Peter J. Lee and Alice J. Di Gioia, *Rapid Analysis of 25 Common Polymer Additives* &middot, Waters Corporation, Milford, MA, USA, 2008.
79. Vilakati B., Sivasankar V., Mamba B. B., Omine K., Msagati T. A. M. Characterization of plastic micro particles in the Atlantic Ocean seashore of Cape Town, South Africa and mass spectrometry analysis of pyrolyzate products, *Environ. Pollut.*, **265** (2020).

## ŽIVOTOPIS

Katarina Stipković [REDACTED] Pohađala je Osnovnu školu „Ljubo Babić“ u Jastrebarskom, a 2013. upisuje Opću gimnaziju u Jastrebarskom. Maturirala je 2017. nakon čega upisuje studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Po završetku druge godine studija, odradila je stručnu praksu u tvrtki Jamnica plus d.o.o. Završni rad radila je na Zavodu za analitičku kemiju pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Šime Ukića nakon čega je stekla akademski naziv Sveučilišna prvostupnica primijenjene kemije (*univ. bacc. appl. chem.*) uz veliku pohvalu (*magna cum laude*). Godine 2020. dobila je nagradu za najbolju studenticu preddiplomskog studija Primijenjena kemija generacije 2019./2020. Po završetku preddiplomskog studija, 2020., upisala je diplomski studij Primijenjena kemija na matičnom fakultetu. Godine 2021. nagrađena je Rektorovom nagradom u interdisciplinarnom području za individualni rad na temu Razgradnja mikroplastike primjenom UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa.