

Učinkovitost razgradnje 17 β -estradiola u vodi UV-A/FeZSM5 procesom

Sambolek, Valentino

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:904726>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ
Smjer: Ekoinženjerstvo

Valentino Sambolek

**Učinkovitost razgradnje 17- β estradiola u vodi UV-A/FeZSM5
procesom**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Doc.dr.sc. Hrvoje Kušić

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. Doc.dr.sc. Hrvoje Kušić
2. Izv.prof.dr.sc. Ana Lončarić Božić
3. Dr. sc. Martina Periša

Zagreb, srpanj 2015.

Ovaj rad izraden je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

Zahvaljujem mag.ing.cheming. Marinu Kovačiću i Doc.dr.sc. Hrvoju Kušiću na iznimnoj pomoći prilikom izrade ovog rada te na brojnim savjetima tijekom eksperimentalnog dijela i obrade rezultata.

Najveće zahvale uputio bi roditeljima Slavku i Zvezdani te braći Marku, Dariu i Marinu koji su bili uz mene u svim trenucima tijekom mog studiranja.

SAŽETAK

Razni farmaceutici, aktivne farmaceutske supstance i biološki aktivni spojevi nalaze se u okolišu te predstavljaju opasnost po ljude, biljke i životinje. Estrogen 17β -estradiol (E2) je supstanca koja je nepoželjna u okolišu zbog svojeg djelovanja na hormonski sustav živih organizama. Sukladno tome, Europska Unija je svrstala ovaj spoj tijekom zadnje prioritizacije na tzv. „watch list“, tj. na listu spojeva sa potencijalno štetnim djelovanjem koji trebaju biti praćeni u okolišu. Trenutne tehnologije obrade otpadnih voda nisu u mogućnosti učinkovito ukloniti najnovije prioritetne tvari stoga se razvijaju nove metode kojima bi se nadopunile postojeće metode obrade. Napredni oksidacijski procesi pružaju moguću alternativu ili nadopunu komercijalnim i konvencionalnim metodama obrade, stoga se ovim radom procijenila mogućnost razgradnje E2 UV-A/FeZSM5/H₂O₂ procesom sa naglaskom na korištenje UV-A zračenja koje se nalazi i unutar sunčevog zračenja (do 5%). Eksperimentima je ispitivan utjecaj odabranih procesnih parametara; početnog pH, koncentracije oksidansa i koncentracije katalizatora (sintetskog zeolita sa izmijenjenim željezovim ionima; FeZSM5) na razgradnju E2. Kako bi se odredile optimalne vrijednosti procesnih parametara, pri kojima će razgradnja biti najveća, primijenjen je Box-Behnkenov faktorski plan eksperimenta s 3 procesna parametra na 3 razine u kombinaciji s metodom odzivnih površina (RSM). Utvrđeno je da svi ispitivani procesni parametri znatno utječu na brzinu razgradnje, dok je utjecaj pH vrijednosti daleko najveći. Određeni su optimalni uvjeti: pH vrijednosti 3, [H₂O₂]= 50 mM i [Fe]_{FeZSM5}=2.0 mM, kod kojih se postiže maksimalna brzina razgradnje E2 od $8,31 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Ključne riječi: farmaceutici, 17β -estradiol, napredni oksidacijski procesi, heterogeni Fenton proces

SUMMARY

Various pharmaceuticals, active pharmaceutical ingredients and biologically active compounds are being found in the environment presenting serious treat for humans, animals and plants. Steroid estrogen 17 β -estradiol is undesirable in the environment because of its influence on the hormonal and endocrine system of living beings. Therefore, the European Union, throughout its Directives addendums, listed E2 among the priority substances, actually E2 was placed at “watch list” of potentially harmful compounds which presence in the environment needs to be monitored. Currently available technologies for wastewater treatment can not effectively remove priority substances from water, thus development of new methods is highly demanded. Advanced oxidation processes provide an alternative or upgrade to the common conventional water treatment methods, therefore, this work was aimed at evaluation of applicability of UV-A/FeZSM5/H₂O₂ process for E2 degradation emphasizing the application of UV-A irradiation which exists in the global irradiation up to 5%. The experiments were directed to the investigation of the effects of selected process parameters; initial pH, the concentration of oxidant and the concentration of catalyst (iron-exchanged synthetic zeolite; FeZSM5) on the degradation of E2. In order to determine the optimal process parameters, Box-Behnken design of experiments with 3 process parameters on 3 levels was applied in combination with the response surface methodology (RSM). It was determined that all studied process parameters significantly influenced E2 degradation rate, but it should be pointed out that pH influence is the highest. The optimal conditions: pH 3, [H₂O₂] = 50 mM and [Fe]_{FeZSM5} = 2.0 mM, yielded the maximum degradation rate of E2 of 8.31*10⁻⁵ s⁻¹.

Key words: pharmaceuticals, 17 β -estradiol, advanced oxidation process, heterogeneous Fenton process

SADRŽAJ

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. OPĆI DIO..... | 2 |
| 2.1. ONEČIŠĆENJE VODA..... | 2 |
| 2.1.1. <i>PRIORITETNE TVARI U VODAMA</i> | 3 |
| 2.1.2. <i>FARMACEUTICI</i> | 4 |
| 2.1.3. <i>17β-ESTRADIOL</i> | 5 |
| 2.2. METODE OBRADJE VODA..... | 7 |
| 2.2.1. <i>OTPADNE VODE</i> | 7 |
| 2.2.2. <i>BIOLOŠKE METODE</i> | 7 |
| 2.2.3. <i>FIZIKALNE METODE</i> | 9 |
| 2.2.4. <i>KEMIJSKE METODE</i> | 10 |
| 2.3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI..... | 11 |
| 2.3.1. <i>FENTON PROCES</i> | 13 |
| 2.3.2. <i>UV ZRAČENJE</i> | 14 |
| 2.3.3. <i>UV FENTON PROCES</i> | 15 |
| 2.3.4. <i>ZEOLITI</i> | 16 |
| 2.3.4.1. <i>Zeolit ZSM-5 tipa</i> | 17 |
| 2.4. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA..... | 18 |
| 2.4.1. <i>METODA ODZIVNIH POVRŠINA</i> | 18 |
| 2.4.2. <i>BOX BEHNKEN-OV PLAN</i> | 19 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 20 |
| 3.1 KEMIKALIJE..... | 20 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2 INSTRUMENTI..... | 20 |
| 3.3 ANALITIČKE METODE..... | 21 |
| 3.3.1. SPEKTROFOTOMETRIJSKA ANALIZA..... | 21 |
| 3.3.1.1. <i>Određivanje koncentracije vodikovog peroksida</i> | 21 |
| 3.3.2. VISOKO DJELOTVORNA TEKUĆINSKA KROMATOGRAFIJA..... | 22 |
| 3.4. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA..... | 23 |
| 3.5 DIZAJN EKSPERIMENTA..... | 25 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA..... | 26 |
| 4.1 KARAKTERIZACIJA KATALIZATORA..... | 26 |
| 4.2. RAZGRADNJA 17-β ESTRADIOLA U VODI PRIMJENOM UV-A/FeZSM5/H ₂ O ₂ PROCESA..... | 27 |
| 5.ZAKLJUČAK..... | 37 |
| 6. LITERATURA..... | 38 |
| 7. ŽIVOTOPIS..... | 42 |

1. UVOD

Prisutnost raznih organskih i anorganskih onečišćivala u okolišu predstavlja globalni problem. Industrijski razvoj i svakodnevne potrebe modernog društva doveli su do nastajanja novih kemijskih spojeva koji onečišćuju zrak, tlo i vodu. Krajem 20. i početkom 21. stoljeća ubrzano se potreba za ekološkom sviješću, te se razvija briga za zaštitom okoliša i ljudi u svim aspektima onečišćenja.

Upotrebom vode za različite namjene dolazi do promjene njenih fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava čime nastaju otpadne vode koje je potrebno obraditi sukladno zakonskim propisima kojima su određene granične koncentracije organskih i anorganskih tvari prisutnih u vodi. Razvijene su razne metode obrade otpadnih voda ovisno o sastavu otpadnih voda te tipu onečišćenja i o željenom stupnju pročišćenosti voda. Onečišćenost voda uzrokuje estetsko onečišćenje voda, mutnoću voda čime se onemogućava prodor svjetla za razne biološke procese te prisutnost spojeva koji djeluju toksično na žive organizme koji se nalaze u vodi. Onečišćenje ugrožava biološku ravnotežu ekosustava te kvalitetu podzemnih odnosno pitkih voda. Pročišćavanje otpadnih voda i održivi cjeloviti sustav upravljanja vodnim bogatstvom je nužan preduvjet za kvalitetan i bogat život pojedinca čije je temeljno pravo na zdravu i sigurnu okolinu.

U Republici Hrvatskoj se pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (*Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda* (NN. 80/13, članak 4))¹ propisuju granične vrijednosti emisija u tehnološkim otpadnim vodama prije njihova ispuštanja u građevine javne odvodnje ili u septičke ili sabirne jame te u svim pročišćenim ili nepročišćenim otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode. Nadalje, propisani su uvjeti privremenog dopuštenja ispuštanja otpadnih voda iznad propisanih količina i graničnih vrijednosti emisija, te kriteriji i uvjeti prikupljanja, pročišćavanja i ispuštanja komunalnih otpadnih voda, kao i iznimno dopuštena ispuštanja u podzemne vode. Također, Pravilnik sadržava i metodologiju uzorkovanja i ispitivanja sastava otpadnih voda, učestalost uzorkovanja i ispitivanja, obrazac očevidnika ispuštenih otpadnih voda, obrazac očevidnika za kemikalije stavljenih na tržište za primjenu na području Republike Hrvatske koje nakon uporabe dospijevaju u vode, kao i oblik i način vođenja očevidnika, rokove, detaljniji sadržaj i način dostave podataka. Kakvoća prirodnih vodnih sustava na području RH prati se pomoću pokazatelja kakvoće koji su određeni prema *Zakonu o vodama* (NN 153/2009).

2. OPĆI DIO

2.1. ONEČIŠĆENJE VODA

Zaštita voda obuhvaća mjere te načine poboljšanje kakvoće voda u svrhu izbjegavanja ili smanjivanja štetnih posljedica za ljudsko zdravlje, ekosustave, kakvoću življenja i okoliš u cjelini². Zaštita voda od onečišćavanja provodi se radi očuvanja života i zdravlja ljudi i zaštite okoliša, te omogućavanja održivog i neometanog korištenja voda za različite namjene. Praćenje stanja okoliša je sustavno praćenje kakvoće okoliša, odnosno promjena stanja okoliša i njegovih sastavnica. Negativni antropogeni utjecaj na vodne sustave mogu proizaći iz različitih djelovanja, prvenstveno industrijskih, a također mogu sadržavati i različite tvari:

- poljoprivreda (umjetna gnojiva i pesticidi)
- gradnja naselja i industrije (razne otpadne vode)
- emisija plinova u atmosferu
- prometna infrastruktura
- fosilna goriva (ugljen, nafta, plin)
- odlagališta otpada (procjedne vode)

Tablica 1. Vrsta onečišćivala u vodama

| VRSTA ONEČIŠĆENJA | |
|------------------------------------|--|
| Krupni otpad | Kruti otpad odbačen u okolišu koji je u doticaju sa prirodnom cirkulacijom voda |
| Organske i anorganske tvari | Kiseline, soli, dušik, fosfor. Povećane koncentracije nitrata i fosfata uzrokuju rast algi. Ulja, derivati nafte, pesticidi, otapala vrlo toksični za okoliš |
| Teški metali | Živa, olovo, kadmij, krom, arsen, bakar, cink |
| Ulja i masti | Masti se sastoje od čvrstih i topivih tvari koje uzrokuju začepjenja i koroziju |
| Suspendirane čestice | Smanjuju prodiranje svjetlosne energije i time onemogućuju biološke procese u vodi |
| Radioaktivne tvari | Uzrokuju kancerogenost, mutagenost |
| Farmaceutici | Mogu imati toksična svojstva, uzrokovati nuspojave, fotolitičko cijepanje lijeka |
| Mikroorganizmi | Bakterije, virusi koji prenose bolesti i zaraze |

Izvori onečišćenja voda³:

- Točkasti izvori onečišćenja - koncentrirano onečišćenje, a mogući izvori onečišćenja su uređaji za pročišćavanje voda naselja ili industrijskih pogona koji se mogu svesti na jednu točku ispuštanja
- Raspršeni izvor onečišćenja - difuzno onečišćenje gdje je onečišćivalo raspršeno u većem području. Primjeri su onečišćenja sa prometne infrastrukture ili poljoprivrednih površina
- Izvanredni izvori onečišćenja - nepovoljne hidrološke prilike
- Ostali izvori onečišćenja - odlagališta otpada (procjedne vode), cjevovodi i plinovodi te skladišta opasnih tvari

2.1.1. Prioritetne tvari u vodama

Okvirnom direktivom o vodama (engl. *Water framework directive*) (2000/60/EZ) i direktivama 2008/105/EZ i 2013/39/EU Europskog parlamenta i vijeća o standardima kvalitete okoliša u području vodne politike Europska komisija je postavila okvir za upravljanje vodama u EU uključujući kopnene površinske, prijelazne, priobalne, i podzemne vode⁴. Cilj je poboljšati vodni okoliš, spriječiti daljnje pogoršanje te smanjiti onečišćenje i spriječiti unos onečišćujućih tvari, kao i ublažiti posljedice poplava te eliminirati onečišćenje. Direktiva 2000/60/EZ uključuje: zaštitu podzemnih voda od onečišćenja i degradacije, kakvoću vode namijenjenu za ljudsku potrošnju, upravljanje kakvoćom vode za kupanje, pročišćavanje komunalnih otpadnih voda, standarde kvalitete okoliša, zaštitu voda od onečišćenja koje uzrokuju nitrati poljoprivrednog podrijetla, ocjenu rizika od poplave i upravljanje tim rizicima, procjenu učinka pojedinih planova i programa za okoliš, kakvoću slatkih voda kojima je potrebna zaštita ili poboljšanje kako bi bile pogodne za život riba. Provedbenom odlukom komisije EU 2015/495 o utvrđivanju popisa tvari koje zahtijevaju monitoring u području vodne politike, a u skladu s Direktivom 2013/39/EU, donesena je odluka o proširenju liste tvari koje je potrebno pratiti⁵. Tom odlukom potrebno je pratiti novih 15 potencijalnih prioriternih onečišćivala, koje također uključuju i tri farmaceutika: Etinilestradiol 17-alfa (EE2), Estradiol 17-beta (E2), Diklofenak. Također, kako bi se osigurala usporedivost rezultata opisane su i potrebne metode praćenja onečišćivala (plinska kromatografija-masena spektrometrija ili tekućinska kromatografija te masena

spektrometrija). Nadopunom direktive ne dodaju se samo nove prioritetne tvari već se i postrožuju postojeći standardni za već kontrolirane supstance. 15 preporučenih tvari su⁶:

- Tvari za zaštitu biljaka: aklonifen, bifenox, cipermetrin, dicofol, heptaklor, kinoksifen
- Biocidni proizvodi: cibutrin, diklorvos, terbutrin
- Industrijske kemikalije: perfluoroktan, heksabromciklododekan
- Produkti izgaranja: dioksini
- Farmaceutici: 17 alfa-etinilestradiol (EE2), 17 beta-estradiol (E2), diklofenak

2.1.2. Farmaceutici

Aktivne farmaceutske supstance su složene molekule sa različitim fizikalno kemijskim i biološkim svojstvima. Klasificiraju se prema terapijskoj svrsi: antibiotici, antihelmintici, anestetici, analgetici, te antihistamini. Aktivne farmaceutske tvari zauzimaju sve veću pozornost u društvu zbog njihove opasnosti i negativnog utjecaja ukoliko su nekontrolirani ili odbačeni u okoliš⁷. Oni se unose u okoliš kroz otpadne vode farmaceutske industrije, sustavom javne odvodnje ili nezakonitim odlaganjem. Na taj način mogu dospjeti u vode ili kao sedimenti u tlu gdje se mogu akumulirati u vodenim organizmima te naposljetku mogu dospjeti i u hranidbeni lanac, te doprijeti do ljudi. Zahvaljujući modernim analitičkim tehnikama, njihova prisutnost se može kvalitativno i kvantitativno analizirati. U toku obrade farmaceutici se sorbiraju na aktivni mulj ili ostaju u otpadnoj vodi kojom dospijevaju u površinske vode. Njihova postojanost u sedimentu i tlu ovisi o njihovoj biorazgradivosti, fotostabilnosti, tendenciji sorbiranja i vezanja te o topljivosti⁸.

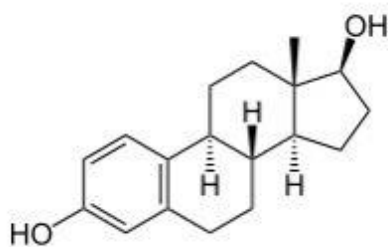
Njihova fizikalno kemijska svojstva to jest dobra topljivost u vodi i slaba bio- i fotodegradacija omogućuju njihov prolaz kroz klasične filtre i postrojenja za obradu otpadnih voda čime se ugrožavaju pitke i površinske vode. Činjenica da su tek nedavno farmaceutici svrstani u popis prioritetnih tvari u vodama zabrinjavajuća je, te je stoga potrebno razviti nove i ekonomski prihvatljive metode za njihovu obradu gdje upravo napredni oksidacijski procesi mogu naći svoju primjenu. Treba naglasiti da iako odbačeni u okolišu predstavljaju problem, aktivni farmaceutski spojevi donijeli su značajan napredak u medicini i olakšali mnogim ljudima pri njihovom liječenju.

2.1.3. 17 β -estradiol

U zadnjem desetljeću prisutnost biološki aktivnih onečišćivala u vodama zabrinjavajući je problem⁹. Mnogi od tih biološki aktivnih spojeva se smatraju štetnima odnosno narušavaju endokrini sustav žlijezdi zbog svoje interakcije sa hormonskim receptorima. Ovo oponašanje produkcije i aktivnosti hormona interakcijom sa endokrinim sustavom predstavlja opasnost za žive biće i organizme⁹⁻¹¹. 17 β -estradiol se može opisati kao supstanca koja izmjenjuje funkcije hormonskog sustava i uzrokuje probleme sa zdravljem. Razne kemikalije i spojevi utječu na hormonski i endokrini sustav u živim bićima:

- Sintetske i prirodne hormone
- Pesticide
- Farmaceutski proizvodi i proizvodi za osobnu higijenu (diklofenak, ibuprofen)
- Teški metali
- Industrijske kemikalije
- Produkti izgaranja (dioksini)

Estrogeni spojevi koji su proizvedeni u prirodi od strane životinja ili korišteni kao farmaceutski proizvod prijete vodnom okolišu. Prirodni i sintetski estrogeni, estron (E1), 17 β -estradiol, estriol (E3), 17 α -etinilestradiol (EE2) i mestranol MeEE2 mogu uzrokovati razne estrogenske efekte. E2 i E1 su estrogeni koji su detektirani u povišenim koncentracijama u tlu, površinskim vodama koje se nalaze blizu poljoprivrednih zemljišta, te na ulazu i izlazu postrojenja za obradu komunalnih voda¹². Način na koji ovi spojevi uzrokuju poremećaj u radu endokrinog sustava opisan je na tri moguća načina: oponašanjem prirodnog hormona vežući se za hormonski receptor, blokiranjem receptora i time sprječavanjem normalnog rada prirodnog hormona, izmjenom sinteze i funkcije hormonskog receptora i interferencijom sa sintezom, metabolizmom i izbacivanjem hormona¹³.



Slika 1. 17 β -estradiol

Steroidi, uključujući estrogen, predstavljaju hormone sintetizirane iz kolesterola, stoga imaju strukturu sličnu kolesterolu. Prirodni estrogenski steroidi imaju topivost u vodi otprilike 13 mg/L dok sintetski estrogenski steroidi imaju mnogo manju topivost. Također svi hormoni imaju vrlo nizak tlak para što ukazuje na malu i nisku hlapivost. Dakle fizikalno kemijska svojstva navedenih steroida ukazuju nam kako su estrogenski hidrofobni organski spojevi niske hlapivosti¹⁵.

Tablica 2.. Svojstva 17β-estradiola

| Svojstva | E2 |
|--------------------------|--|
| Molekularna formula | C ₁₈ H ₂₄ O ₂ |
| Molekularna masa (g/mol) | 272.4 |
| Topivost u vodi (mg/l) | 13 |
| Tlak para (mmHg) | 2.3 x 10 ⁻¹⁰ |

U prirodi fotokemijska razgradnja estrogena je limitirana zbog dubine prodiranja svjetlosti u vodu te zbog mutnoće vode. Dubina prodiranja varira o individualnim svojstvima vode. Površinske vode sa visokim sadržajem alga i biljaka neće dobro propuštati svjetlosti zbog raspršivanja i apsorpcije svjetlosti¹⁶. Do degradacije organskih spojeva u vodenom okolišu može doći direktnom ili indirektnom fotolizom. Do direktne fotolize će doći ukoliko onečišćivalo apsorbira foton čime dobije energiju te se ekscitira u pobuđeno stanje nakon kojeg može doći do degradacije. Ovakva degradacija je direktno povezana sa strukturom onečišćivala odnosno fotone će apsorbirati kromoforne grupe u molekuli. Direktna fotoliza je moguća ukoliko je onečišćivalo u mogućnosti apsorbirati svjetlo u vidljivom spektru (390-750 nm). Do indirektno fotolize dolazi ukoliko je u vodi velika količina fotoosjetljivih molekula kao NO₃⁻, Fe³⁺ ili humusa koji apsorbiraju svjetlost kako bi došli u ekscitirano stanje i generirali slobodne radikale. HCO₃⁻ u vodi također igra važnu ulogu međutim kao "scavenger" za hidroksilne radikale¹⁷. Mikroorganizam *Proactinomyces* spp. je degradirao E2 kao izvor ugljika¹⁸ međutim limitirajuće je djelovanje mikroorganizama zbog utjecaja pH i drugih spojeva u otpadnim vodama koji negativno utječu na mikrobiološku razgradnju E2.

2.2. METODE OBRADNE VODA

2.2.1. Otpadne vode

Otpadne vode su sve vode čija su se fizikalno-kemijska svojstva promijenila nakon njihove upotrebe te vode koje u obliku oborina adsorbiraju onečišćivala iz zraka ili se onečišćuju doticajem sa onečišćenim površinama (ceste, poljoprivredna zemljišta). Dnevno se u vode ispuštaju veliki volumeni organskih i anorganskih onečišćivala kao i topline te radioaktivnih tvari. Najčešći izvor onečišćenja voda su otpadne vode iz različitih industrija koje se značajno razlikuju po svojim svojstvima, količini, sastavu, vrsti i količini prisutnih onečišćivala. Metode obrade otpadnih voda dijele se na biološke, fizikalne i kemijske metode obrade. Neki spojevi ne mogu se razgraditi klasičnim procesima obrade ili nisu ekonomski isplativi stoga su se razvili učinkovitiji procesi obrade, napredni oksidacijski procesi (engl. *advanced oxidation processes* – AOPs) koji se mogu koristiti samostalno ili u kombinaciji sa klasičnim metodama obrade. U otpadne vode svrstavaju se:

Komunalne otpadne vode - otpadne vode nastale uporabom voda u kućanstvima, hotelima, uredima i objektima industrijskih pogona koji imaju izgrađene sanitarne objekte za radnike.

Industrijske otpadne vode - nastale su upotrebom vode u procesu rada i proizvodnje u industrijskim i drugim proizvodnim pogonima te rashladne vode onečišćene temperaturom. Te su vode karakteristične za pojedini tehnološki proces. Karakterizacija industrijskih otpadnih voda određuje se na temelju graničnih vrijednosti fizikalno-kemijskih, toksikoloških, organskih i anorganskih pokazatelja kao što su: pH, boja, miris, suspendirana tvar, toksičnost, BPK, KPK, TOC, teški metali, fenoli.

Oborinske otpadne vode - nastale od oborina koje se onečišćuju u doticaju s nižim slojevima atmosfere, površinama tla, krovovima i slično. Kiša koja u atmosferi otapa H₂S, tj. "kisele kiše", ugrožava šume te spomenike i povijesno važne građevine. Oborinske otpadne vode u zadnjem stadiju završavaju kao procjedne ili podzemne vode koje time onečišćuju podzemne pitke vode.

2.2.2. Biološke metode

Obuhvaćaju razgradnju otpadnih voda pomoću mikroorganizama putem aerobne ili anaerobne razgradnja, a može se odvijati u lagunama, močvarnim staništima ili procesima sa

aktivnim muljem. Aktivni mulj sastoji se od bakterija, protozoa, algi, kvasaca i metazoa povezanih sa suspendiranim česticama u nakupine koje se zovu pahuljice ili flokule. Biološki se mogu obraditi one vode koje ne sadrže spojeve toksične za mikroorganizme. Inače, moguća je kombinacija biološke obrade s prethodnom obradom kojima se toksični spojevi razgrade do netoksičnih spojeva. U obradi voda u bioreaktorima mikroorganizmi mogu biti suspendirani u otpadnoj vodi unutar reaktora ili pričvršćeni na podlogu.

Biološki procesi se primjenjuju za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda i industrijskih otpadnih voda s pretežnim udjelom organske (biološki razgradive) tvari i sa sadržajem opasnih tvari ispod graničnih koncentracija. Kao produkt bioloških procesa razvijaju se mikroorganizmi te nastaju plinovi i nerazgradivi ostatak. Prema količini otopljenog kisika u otpadnoj vodi odvijaju se slijedeći procesi:

(i) aerobna gradnja i razgradnja stanica - aerobni procesi¹⁹ nastaju kada u vodi ima dovoljna količina otopljenog kisika. Kisik se troši prilikom razgradnje organske tvari koju mikroorganizmi troše kao hranu. Aerobnim procesima se proizvode organske i anorganske tvari koji se nazivaju aktivni mulj.

(ii) anaerobno kiselo vrenje i metanska razgradnja - anaerobni procesi¹⁹ nastaju kad u vodi nema otopljenog kisika. U prvoj fazi (hidroliza) bakterije kiselog vrenja razgrađuju organsku tvar do organskih kiselina koje se koriste za metanske bakterije u drugoj (metanskoj) fazi razgradnje. Prilikom anaerobnih procesa nastaje mnogo manje novih stanica (mikroorganizama) nego tokom aerobnih.

(iii) bakteriološka oksidacija i redukcija - bakteriološka oksidacija i redukcija omogućuje oksidaciju dušikovih i sumpornih spojeva, željeza i mangana

Uz uvjete u staništu, biološki procesi su vrlo osjetljivi i na sastav otpadnih voda, prvenstveno na količinu hranjivih tvari (umnožavanje mikroorganizama u otpadnim vodama razmjerno je koncentraciji hranjivih tvari), količinu otopljenog kisika (BPK_5), temperaturu (povećanjem temperature ubrzavaju se biološki procesi), koncentraciju vodikovih iona (za većinu procesa optimalno je područje vrijednosti pH između 6.5 i 8.5) i koncentraciju toksičnih tvari.

2.2.3. Fizikalne metode

Fizikalne metode za uklanjanje tvari iz otpadnih voda mogu uključivati: rešetanje (za odstranjivanje grubih tvari), pjeskolov i mastolov (za uklanjanje šljunka, pijeska i raznih čestica, masti i ulja), sedimentaciju (taloženje pod utjecajem gravitacije ili centrifugalne sile), flotaciju, koagulaciju/flokulaciju, filtriranje, membranske procese i adsorpciju. Koagulacijom i flokulacijom²⁰ uklanjaju se koloidne disperzije ili otopine koje su prisutne u vodi i uzrokuju turbiditet i obojenje te se zbog svoje veličine ne mogu taložiti pod utjecajem gravitacije. Zbog odbojnih sila između čestica istoimenog naboja koloidne čestice ne mogu se povezati u agregate pa se procesom koagulacije/flokulacije destabilizira disperzija te prevladavaju odbojne sile. Koagulacijom se prevladavaju odbojne sile te se čestice povezuju do određene veličine kod koje podliježu djelovanju sile teže. Flokulacija je proces kontakta i rasta čestica. Osim mikrofiltracije i ultrafiltracije u obradi otpadnih voda su sve više zastupljeni separacijski procesi nanofiltracije i reverzna osmoza. Prednost takvih tehnologija je potpuno uklanjanje zaostalih otopljenih tvari nakon biološke obrade kao što su soli, teški metal itd. Radni tlak nanofiltracije je od 6 do 30 bara, a reverzno osmotski između 30 i 60 bara pri sobnoj temperaturi. Glavni nedostatak takve separacije je onečišćenje membrana pri čemu potreba za stalnim čišćenjem skraćuje vrijeme trajanja membrana, a time poskupljuje proces obrade koji je već skup zbog visokih tlakova. Bez obzira na nedostatke, primjena membrana je sve više zastupljena u obradi otpadnih voda kao i u desalinaciji morske vode.

Adsorpcija^{21,22} je fizikalni proces pri kojem se tvari iz jedne faze adsorbiraju na površinu ili unutrašnjost druge faze. Pri tome se koriste adsorbensi, porozne čestice velike specifične aktivne površine (aktivni ugljen, zeoliti, silikagel). Adsorpcija se objašnjava djelovanjem privlačnih sila između adsorbensa i tvari u otopini koja se adsorbira.

Razlikuju se nekoliko vrsta adsorpcije:

Fizikalna adsorpcija - djeluju Van der Waalsove sile

Kemisorpcija - kovalentne veze onečišćivala i adsorbensa

Ionska adsorpcija - sile koje djeluju kao posljedica elektrostatskog naboja

Količina adsorbirane tvari ovisi o specifičnoj aktivnoj površini, polarnosti površine, svojstvima molekule koja se adsorbira, temperaturi i koncentraciji otopine. Veličina mikropora i njihova brojnost povećavaju specifičnu aktivnu površinu.

Polarnost površine dijeli adsorbense na :

- Polarne (hidrofilne) – zeoliti, porozni aluminij, silikagel
- Nepolarne (hidrofobne) – ugljični i polimerni adsorbensi

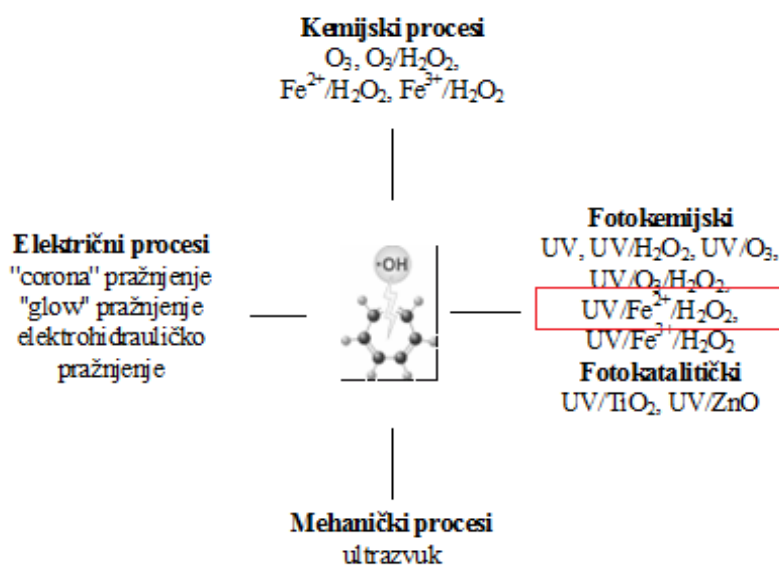
2.2.4 Kemijske metode

Kemijske metode obrade voda mogu se podijeliti na klasične i napredne. U klasične se mogu svrstati: neutralizacija i dezinfekcija (kloriranje ili ozonacija). Kemijske metode za obradu voda su prvenstveno procesi oksidacije i redukcije kojima je ograničavajući faktor cijena potrebnih kemikalija te produkti koji su često toksične tvari. Kao posebna skupina naprednih kemijskih procesa obrade voda su napredni oksidacijski procesi koji se za razliku od klasičnih ubrajaju u tehnologije kojima nije potrebna sekundarna obrada odnosno čija je prednost mogućnost potpune razgradnje organske tvari to jest mineralizacija.

Neutralizacijom se postavlja željeni pH vode. Dezinfekcija vode podrazumijeva uklanjanje ili uništavanje patogenih i fakultativno patogenih mikroorganizama. U toku dezinfekcije i sterilizacije vode nastaju kod mikroorganizama grubi poremećaji koloidne ravnoteže (zbog svojstva fizičkih, fizičko-kemijskih i kemijskih agensa). Osobito su izražene ireverzibilne fizičko-kemijske promjene metabolizma mikroorganizama, što dovodi do inaktiviranja i smrti ćelija. Dezinfekcija vode se može postići na više načina: fizičkim (povišenom temperaturom, ultraljubičastim zrakama, ultrazvukom), kemijskim sredstvima (ozon, pergamanatni jod i kloriranje). Vode koje se ne mogu obraditi klasičnim kemijskim metodama do željenog stupnja čistoće obrađuju se naprednim oksidacijskim procesima.

2.3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI^{23,24}

Kemijskim metodama obrade voda smatraju se procesi oksidacije i redukcije organskih tvari dodatkom kemikalija. Nedostatak je cijena potrebnih kemikalija te činjenica da su produkti ovih procesa često toksične tvari koje se ne mogu ispustiti u vodotok bez prethodnog uklanjanja to jest dolazi do nastajanja sekundarnog otpada. Fotolitička razgradnja bez katalizatora je vrlo spor proces, a često i neučinkovit, jer se u otpadnim vodama najčešće nalaze tvari otporne na fotorazgradnju. Stoga se u takvim vodama koriste napredni oksidacijski procesi to jest procesi pri kojima uz potrošnju energije (kemijske, električne ili energije zračenja) nastaju reaktivni međuprodukti odnosno radikali visokog oksidacijskog potencijala koji neselektivno reagiraju i razgrađuju teško razgradljiva organska onečišćivala u manje toksične spojeve²⁵. Napredni oksidacijski procesi mogu u idealnom slučaju dovesti do mineralizacije organskih onečišćivala sve do CO_2 , H_2O i anorganskih produkata, dok se češće koriste za konverziju nebiorazgradivih organska onečišćivala u manje štetne te biološki razgradive produkte.



Slika 2. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi se mogu podijeliti s obzirom na različite reakcijske sustave. Ipak, zajedničko im je nastajanje hidroksilnih radikala ($\text{HO}\bullet$); visoko reaktivnih oksidacijskih vrsta s visokim oksidacijskim potencijalom 2,8 V koje neselektivno reagiraju s organskim

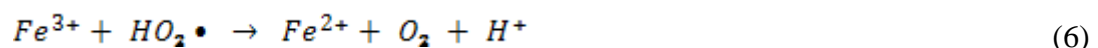
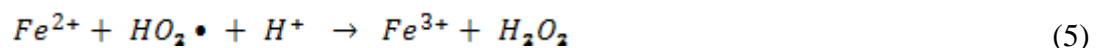
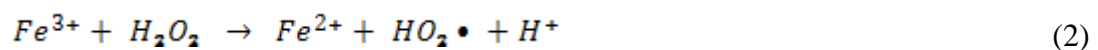
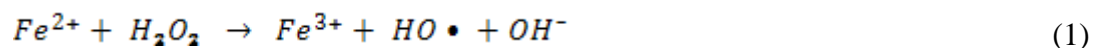
spojevima. Od naprednih oksidacijskih procesa najčešći su: oksidacija vodikovim peroksidom katalizirana željezovim solima (Fenton proces), fotooksidativni procesi uz UV-C zračenje, napredna ozonacija, te fotokataliza uz TiO₂.

Područje primjene AOP-a je široko i obuhvaća:

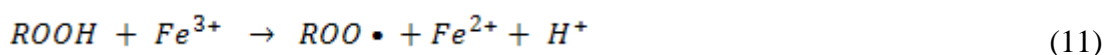
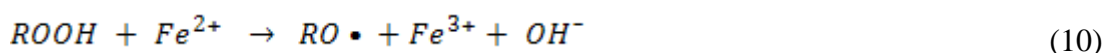
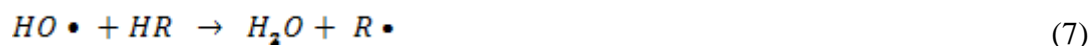
- Industrijske otpadne vode
- Komunalne otpadne vode
- Podzemne vode
- VOC
- Površinske vode
- Bazeni
- Dezinfekcija
- Ultračiste vode

2.3.1. Fenton proces²⁶

Osnovu Fenton procesa čini Fentonov reagens, tj. oksidativna mješavina vodikovog peroksida i Fe(II) soli. Proces je učinkovit pri obradi teško razgradljivih i toksičnih voda stoga se koristi u raznim industrijama poput tekstilne, industrije bojila i lakova, pesticida, farmaceutske industrije itd. Fentonovom reakcijom željezo (II) katalizira raspad vodikovog peroksida pri čemu nastaju hidroksilni radikali:



Hidroksilni radikali reagiraju sa prisutnom organskom tvari:



Učinkovitost Fenton procesa određuje nekoliko parametara:

- pH
- temperatura
- vrijeme trajanja
- omjer Fe:H₂O₂
- koncentracija anorganskih aniona
- vrsta liganda

Optimalni pH za Fenton proces je u području od 2.8 do 3.5 dok se s povećanjem pH povećava nestabilnost željezovih iona koji tada imaju tendenciju stvaranja hidroksi-kompleksa. Porastom temperature do 40 °C raste brzina reakcije dok se iznad te temperature vodikov peroksid raspada na kisik i vodu. Također potrebno je i sagledati ekonomski aspekt procesa stoga je optimalna temperatura oko 20 °C. Vrijeme trajanja procesa ovisno je o koncentraciji onečišćivala i opterećenosti otpadne vode. Brzina reakcije rasti će porastom koncentracije H₂O₂ no samo do granične vrijednosti, jer sa daljnim rastom omjera željezni ioni i vodikov peroksid djeluju kao "scavengeri" za hidroksilne radikale stoga je potrebno koristiti optimalni omjer. Anorganski anioni mogu djelovati kao "scavengeri" ili stvarati komplekse sa željezom. Ligandi se koriste u foto-Fenton procesima kao kompleksirajuća sredstva kako bi povećali vrijednost iskorištenja kvanta zračenja.

Fenton reakcija je vrlo efikasna u uklanjanju mnogo opasnih organskih onečišćivala iz vode te može kompletno degradirati to jest mineralizirati onečišćivalo do spojeva poput CO₂, H₂O i anorganske soli. Mehanizam Fenton procesa se koristi u velikom broju istraživanja vezana za obradu otpadnih voda te se može podijeliti na:

- homogeni Fenton proces u kojem se koristi Fe(II) i Fe(III) soli uz vodikov peroksid u kiselom mediju uz ili bez prisustva UV zračenja
- heterogeni Fenton proces u kojem se koristi razne željezove oksidi ili materijale sa udjelom željeza u svom sastavu uz vodikov peroksid uz ili bez UV zračenja

Homogeni Fenton sustav se vrlo široko istražuje te se dokazao kao efikasan u uklanjanju mnogih organskih spojeva, posebno spojeva koji nisu biološki razgradivi u vodi, tlu ili sedimentu. Zbog svoje neselektivnosti može se koristiti u obradi otpadnih voda većine industrija. Homogeni foto-Fenton zahtijeva male količine kemikalija, ima brzu degradaciju onečišćivala te relativno nije skup ali je zato potrebno precizno područje pH i valna duljina UV zračenja a i postoji problem uklanjanja željezovih iona iz otopine. Homogeni foto-Fenton pruža mnogo prednosti ukoliko se riješi problem pH ograničenja i precipitacije željeza. Rješenje je moguće korištenje liganada.

Heterogeni Fenton može koristiti razne heterogene katalizatore: izmijenjene zeolite ili neizmijenjene zeolite, višeslojnu glinu koja sadrži željezo ili bakar, te željezne okside. Željezo se u ovakvom obliku završetkom procesa lako uklanja. Široko su primijenjeni razni željezovi oksidi kao goetit (α -FeOOH), hematit, magnetit, ferihidrit, pirit i lepidokrocit. Ovi oksidi djeluju kao katalizatori, a oksidacija organskih onečišćivala se provodi hidrosilnim radikalima koji nastaju interakcijom vodikovog peroksida i površinskih mjesta katalizatora. Željezni oksidi se mogu koristiti duži period bez regeneracije te se iz obrađene vode lako uklanja taloženjem i filtracijom.

2.3.2. UV zračenje

UV zračenje sastoji se od energijskog spektra od oko 300 kJ mol^{-1} do 1200. Najprije je korišteno za dezinfekciju, tj. za inaktivaciju mikroorganizama budući da je otkriveno germicidno djelovanje sunčevog UV zračenja. Razvoj reakcijskih mehanizama doveo je do otkrića prednosti UV zračenja u korištenju kao oksidacijske tehnologije. Molekula se UV zračenjem pobudi u stanje više energije nakon čega se razlaže na različite molekule ukoliko je energija zračenja veća od energije disocijacije što je i opisano Grotthuss-Draperovim zakonom fotokemije.

Tablica 3 . Tip zračenja i pripadajuća energija

| | λ , nm | E, kJ mol ⁻¹ |
|----------|----------------|-------------------------|
| UV-A | 400-315 | 300-377 |
| UV-B | 315-280 | 377-425 |
| UV-C | 280-100 | 425-1198 |
| VIDLJIVO | 780-400 | 155-300 |

Direktan mehanizam fotokemijske reakcije odvija se u 3 stupnja:



Indirektan mehanizam kombinira UV zračenje s fotoosjetljivim reagensom iz kojeg nastaju radikali. Tada ukupna brzina razgradnje supstrata M, oksidacijom uz UV zračenje i vodikov peroksid iznosi (15)²⁷:

$$r = -\frac{dC_M}{dt} = r_{UV} + r_{H_2O_2} + r_R \quad (15)$$

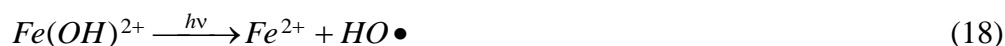
$$r_R = k_1 C_M C_{OH} \quad (16)$$

a r_{UV} i $r_{H_2O_2}$ predstavljaju zasebne brzine razgradnje supstrata djelovanjem UV zračenja i razgradnje vodikovim peroksidom.

2.3.3. UV Fenton proces

Foto Fenton^{28,29} proces kao jedan oblik naprednih oksidacijskih procesa privlači sve više pažnje u posljednjim desetljećima. Foto Fenton proces obuhvaća "in situ" generiranje reaktivnih radikala, hidroksilnih radikala koji su visoko oksidativni i sposobni razgraditi širok i raznovrstan spektar organskih spojeva. Ozračivanjem Fenton sustava UV svjetlošću znatno se može poboljšati oksidacijska učinkovitost sustava. Proces je poznat pod nazivom foto Fenton proces a njime se povećava količina nastalih hidroksilnih radikala. Njihovo nastajanje

ograničeno je mutnoćom vode čime se smanjuje prodiranje svjetlosti ili koncentracijom oksidacijskog sredstva to jest H_2O_2 . Djelovanjem UV zračenja regeneriraju se Fe^{2+} ioni fotoredukcijom hidroksiliranih Fe^{3+} iona te se odvijaju sljedeće reakcije formiranja hidroksilnih radikala:

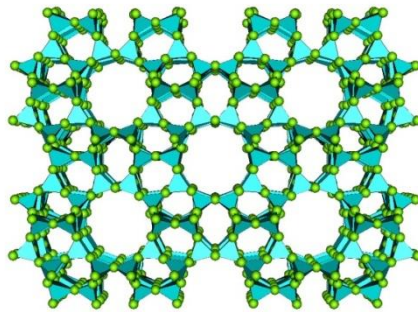


2.3.4. Zeoliti

Zeoliti³⁰ su skupina hidratiziranih, mikroporoznih, kristaliničnih alumosilikata koji sadrže katione IA i IIA skupine elemenata (npr. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+}). To su kompleksni anorganski polimeri, građeni od tetraedarskih strukturnih jedinica AlO_4^{5-} i SiO_4^{4-} međusobno povezanih kisikovim atomima. Unutar strukture zeolita nalaze se šupljine međusobno povezane kanalima određenog oblika i promjera od 0,3 do 0,8 nm. U šupljinama su smješteni kationi i molekule vode. Zagrijavanjem zeolita dolazi do dehidratacije, kationi se koordinativno vežu s kisikom zajedno s unutrašnjim površinama šupljina dok kristalinična struktura ostaje u većini slučajeva nepromijenjena. Pore postaju slobodne, te se mogu adsorbirati neke druge molekule. Zeolite je 1756. godine otkrio švedski mineralog Cronstedt, nazvavši ih prema dvjema grčkim rječima (*zein*-vrijući, *lithos*-stijena) "vrijuća stijena", koje dobro opisuju izlazak molekula vode iz šupljina u prirodnim zeolitima. Na temelju kristalne strukture dijele se u tri glavne skupine: vlaknasti, pločasti i kubični kristali.. Potreba za čistim, ekološkim i sigurnijim tehnologijama te procesima koji su ekonomični odnosno troše manje energije i materijala dajući minimalnu količinu otpada dovelo je do razvoja katalizatora to jest zeolita. Neka od svojstva zeolita su: kristalne pore koje propuštaju molekule različitih dimenzija, aktivna mjesta za reakcije katalizirane metalima, niska gustoća te visoki hidratacijski stupanj, stabilna struktura, mogućnost ionske zamjene, sorpcijska svojstva. Primjenjuju se u petrokemijskoj i naftnoj industriji te vrlo veliku primjenu u uklanjanju nepoželjnih tvari u separacijskim procesima, kao što su sušenje, separacija plinova i kapljevina te za omekšavanje tvrde vode, pročišćavanje otpadne vode i melioraciju tla.

2.3.4.1 Zeolit ZSM-5 tipa

Porozni kristalinični aluminosilikati sa definiranom kristaliničnom strukturom unutar kojeg je velik broj međusobno povezanih šupljina i kanalića. Ti kanalići i šupljine su jednoliki u veličini. Ovakvi materijali nazivaju se i molekularnim sitima zbog svoje mogućnosti da zbog određenih dimenzija pora i kanalića adsorbiraju jednu veličinu molekula a odbijaju molekule većih dimenzija. Kationi zeolita se mogu zamijeniti ionskom izmjenom sa drugim kationima. Preferirani kationi za zamjenu su metalni ioni, amonijevi ioni, vodikovi ioni te smjese istih. ZSM-5³¹ zeoliti su korisni i u katalitičkim procesima kao katalitičko cijepanje ugljikovodika i hidrokrekranja. Također pružaju konverziju krekirane sirovine u materijale niže molekularne mase a time i točke vrenja čime se dobiva i na ekonomskoj vrijednosti. Stabilni su na visokim temperaturama i tlakovima.



Slika 3. ZSM-5

2.4 STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA

Statističkim planiranjem eksperimenta osigurava se sakupljanje podataka primjerenih statističkoj analizi na osnovi koje je moguće donijeti objektivne i pravilne zaključke. Dva izazova pri planiranju eksperimenta su plan eksperimenta te statistička obrada rezultata. Radi poboljšanja učinkovitosti nekog procesa to jest dobivanja maksimalne točnosti uz minimalne troškove, odnosno smanjivanje broja provedenih mjerenja koristi se statistička metoda planiranja eksperimenta (eng. *Design of experiments*, DOE). DOE metoda je značajna u dobivanju podataka o međudjelovanju unutar sustava. Predviđanjem ponašanja povezanih faktora u širem rasponu vrijednosti smanjuje se broj eksperimenata i nije potrebno istraživati sve moguće kombinacije. Vrijednosti dobivene mjerenjem opišu se matematičkim jednadžbama koje predstavljaju model te se tim dobivenim modelom predviđa kako će se ponašati sustav za bilo koju kombinaciju vrijednosti odabranih faktora. Potrebno je dobro poznavati problem te znati prepoznati razliku praktične i statističke važnosti te eksperiment provoditi određenim redoslijedom^{31,32}.

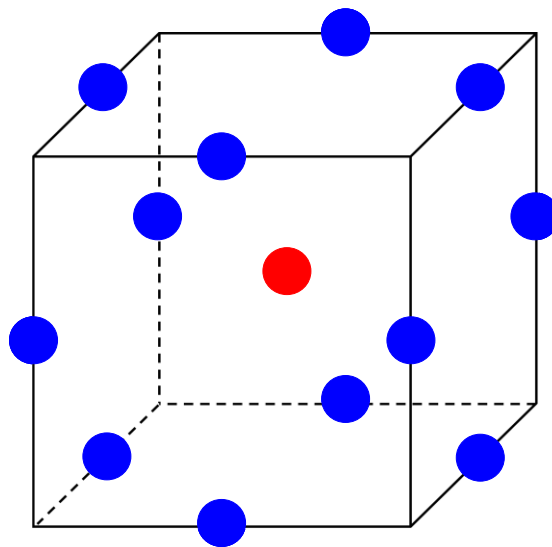
2.4.1 Metoda odzivnih površina

Metoda odzivnih površina (engl. *Response surface methodology*, RSM) je učinkovit i široko primjenjiv statistički inženjerski alat za razvoj, poboljšanje i optimiziranje procesa. Temeljna ideja je dobiti odnos nezavisnih faktora na zavisnu varijablu kroz odzivnu funkciju. Kada se ustanovi odnos nezavisnih varijabli preko matematičkog oblika to jest odzivne funkcije, možemo donijeti konkretne zaključke o prirodi pojave. Koristi se kada je u preliminarnim istraživanjima utvrđeno postojanje složenih odnosa između jedne ili više odzivnih veličina i ispitivanih faktora procesa. Metodom odzivnih površina se za razliku od linearnih modela faktorskih planova opisuje nelinearna zavisnost odziva o ulaznim parametrima procesa i njihovim međudjelovanjima. Grafički prikaz rezultata određenog raspona vrijednosti ulaznog faktora procesa na odziv ima oblik trodimenzionalne zakrivljene plohe. Konačni cilj RSM-a je određivanje optimalnih uvjeta procesa ili utvrđivanje područja faktora u kojem su specifikacije i ograničenja zadovoljena. Primjenjuje se za:

- optimiranje procesa
- utvrđivanje vrijednosti faktora koji zadovoljavaju procesne uvjete
- modeliranje procesa, kvantificiranje odnosa faktora i odziva^{33,34}

2.4.2. Box-Behnken-ov plan

Metoda odzivnih površina se može provesti uz nekoliko eksperimentalnih planova, a jedan od njih je i Box-Behnken-ov plan ili dizajn (BBD). BBD je vrsta plana nezavisnog kvadratnog dizajna eksperimenata koji ne sadrži uključene faktorske i djelomične faktorske planove. U BBD-u su procesne točke, tj. predefinirane kombinacije procesnih parametara prikazane u kodiranim vrijednostima, smještene na sredini rubova procesnog prostora te u njegovoj sredini (slika 4). Ovaj dizajn zahtijeva 3 razine svakog faktora, te ima ograničenu mogućnost za ortogonalno slaganje blokova u usporedbi sa npr. centralnim kompozitnim dizajnom.



Slika 4. Prikaz Box-Behnkenovog dizajna

Primjenom Box-Behnkenovog eksperimentalnog plana u ovom radu će se razvijati pomoću tri parametra na tri razine (+1,0,-1). Dobiveni eksperimentalni podaci statistički će se obraditi te će se razviti jednačba drugog reda koja predstavlja empirijski model za opisivanje odzivne površine.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (19)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 KEMIKALIJE

Pri izvođenju eksperimenta korištene su sljedeće kemikalije:

- modelno onečišćivalo:
17 β -estradiol (E2), 98%, Acros Organics, DE
- Otapalo:
Acetonitril J.T.Baker, USA
- kemikalije za podešavanje pH vrijednosti:
 - *natrijeva lužina NaOH, p.a. Kemika*
 - *sulfatna kiselina H₂SO₄, 96%, Kemika*
- oksidans:
Vodikov peroksid, H₂O₂, w=30%, Kemika
- Zeolit modificiran željezom:
NH₄ZSM5, CVB8014, Zeolyst International
FeSO₄ x 7H₂O, p.a. Kemika
- Kemikalija za spektrofotometrijsko određivanje H₂O₂:
amonijev metavanadat NH₄VO₃, p.a. Sigma Aldrich
- Mobilna faza:
Mobilna A: 62% (pufer: 1,5 ml H₃PO₄ i 50 ml MeOH na 1 l vode)
Mobilna B : 38% (acetonitril)

3.2. INSTRUMENTI

- UV/VIS spektrofotometar, Perkin Elmer, Lambda EZ 201
- UV-A lampa, UVP products
- pH metar, Schott Instruments GmbH
- HPLC, Series 10, Shimadzu

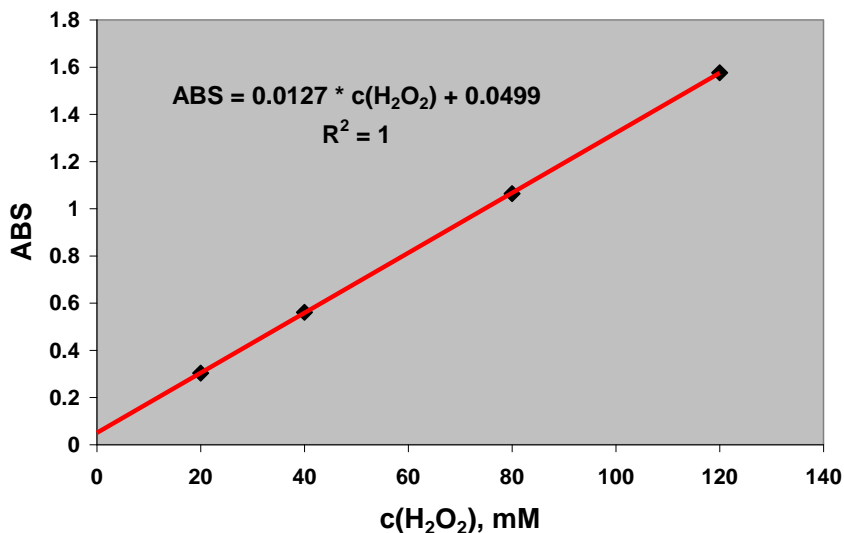
- degaser, DGU-14A, Shimadzu
- 2 pumpe, LC-10AD_{vp}, Shimadzu
- UV detektor, diode array, SPD-M10A_{cp}, Shimadzu
- kolona, XBridge 4,6x150mm, 3,5 μm

3.3 ANALITIČKE METODE

3.3.1 Spektrofotometrijska analiza

UV/VIS molekulska apsorpcijska spektroskopija - Mjerenje količine apsorbirane svjetlosti. Korištena kako bi odredili udio vodikovog peroksida u otopini nakon 60 min Fenton reakcije Valna duljina pri kojoj molekula apsorbira ovisi o jakosti kojom su vezani njezini elektroni. Apsorbiraju kromofori ili aoksokromi odnosno nezasićene organske funkcionalne skupine te grupe s jednim ili više nesparenih elektronskih parova. Temelji se na Lambert-Beer-ovom zakonu apsorpcije

$$A = \varepsilon * c * l \quad (20)$$



Slika 5. Grafički prikaz ovisnosti apsorpcije o koncentraciji H₂O₂

3.3.1.1. Određivanje koncentracije vodikovog peroksida

Koncentracija vodikovog peroksida praćena je amonij metavanadatnom metodom. Amonij metavanadat reagira s vodikovim peroksidom u kiselom mediju stvarajući karakteristično smeđe obojenje čiji je intenzitet direktno proporcionalan koncentraciji vodikovog peroksida u

uzorku. Otopina se prenosi u kvarcnu kivetu spektrofotometra te se mjeri apsorbanacija pri $\lambda=450$ nm.

3.3.2. Visoko djelotvorna tekućinska kromatografija (engl. High Performance Liquid Chromatography - HPLC)

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti je oblik kromatografije na koloni koji se često koristi u analitičkoj kemiji. Ponekad se u literaturi može naći i naziv "Tekućinska kromatografija pod visokim tlakom" (engl. *High pressure liquid chromatography* - HPLC). HPLC se koristi za razdvajanje komponenti iz smjese na osnovi kemijskih interakcija između tvari koja se analizira i stacionarne faze u koloni. Princip rada HPLC-a je prolaz analizirane tvari ili smjese kroz kolonu (cijev punjenu materijalom sačinjenim od sitnih čestica, a time i velike površine) prolaskom kapljevine (mobilne faze) pod visokim tlakom kroz samu kolonu. Postupak predviđa unošenje malog volumena uzorka u tok mobilne faze i na temelju specifičnih kemijskih i fizikalnih interakcija, dolazi do različitog zadržavanja komponenata smjese. Vrijeme zadržavanja ovisi o prirodi tvari koja se analizira, stacionarnoj fazi i sastavu mobilne faze. Vrijeme u kojem se tvar eluira (dođe do kraja kolone) naziva se retencijsko vrijeme i karakteristično je za određenu tvar. Korištenje visokog tlaka povećava linearnu brzinu i daje komponentama manje vremena za zadržavanje, što poboljšava rezoluciju kromatograma. Koriste se uobičajena otapala, čista ili u bilo kojoj kombinaciji (npr. voda, metanol, organska otapala...). Moguće je koristiti i gradijentno eluiranje, što podrazumijeva promjenu sastava mobilne faze u tijeku eluiranja.

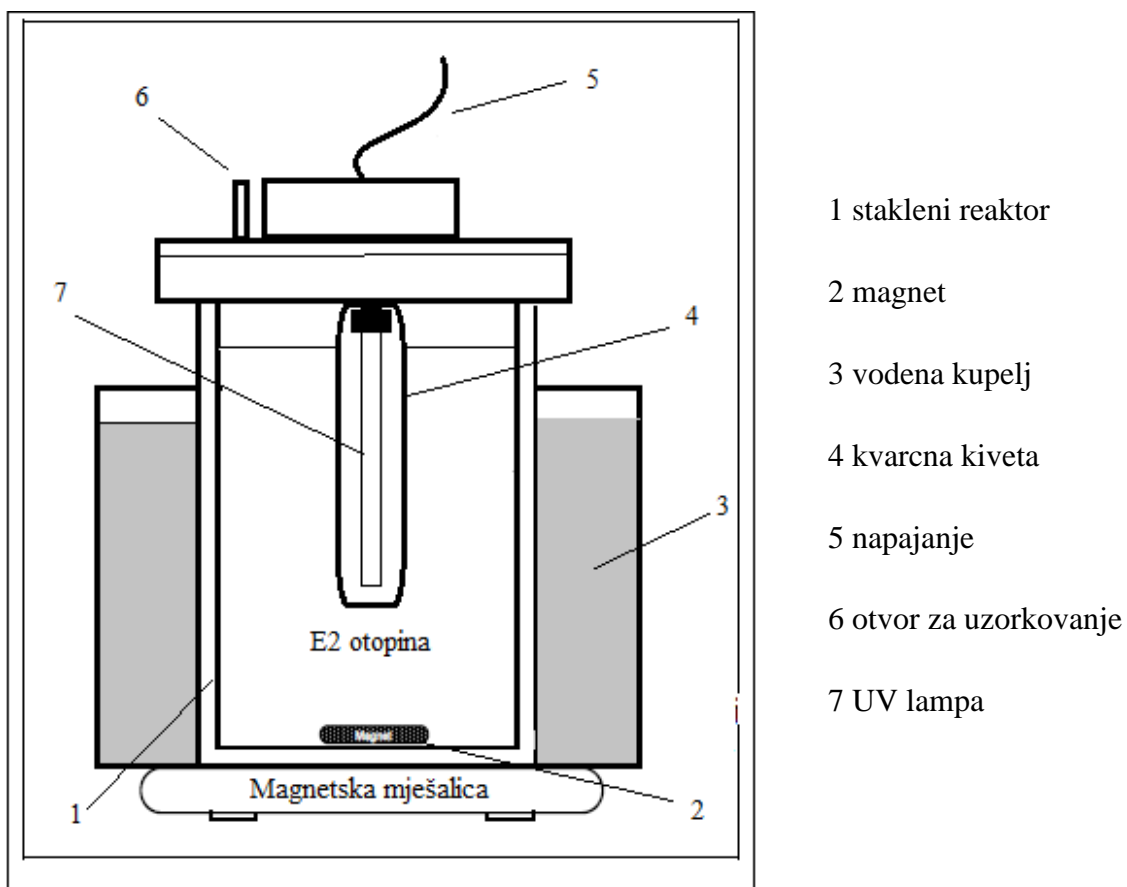
3.4. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA

Cilj ovog rada bio je odrediti procesne uvjete kod kojih dolazi do optimalne učinkovitosti razgradnje modelnog onečišćivala 17 β estradiol (E2), u vodi, pomoću vodikovog peroksida (H₂O₂) kao oksidansa te sintetskog zeolita ZSM5 tipa modificiranog željezom (FeZSM5) te uz UV-A zračenje.

Plan rada bio je:

- Pomoću naprednog oksidacijskog procesa UV-A/FeZSM5/H₂O₂ provesti razgradnju modelnog onečišćivala 17 β estradiol
- Istražiti optimalne parametre procesa (pH, koncentracija oksidansa, masu katalizatora, tj. koncentraciju željezovih iona unutar katalizatora)
- odrediti kinetiku procesa te razviti matematički model za opis ponašanja sustava

Eksperimenti su provedeni u reaktoru ukupnog volumena 0,10 l, a volumen ispitivane otopine je bio 0,08 l.



Slika 6. Shema reaktora

Unutar reaktora nalazila se okomito postavljena kvarcna kiveta u kojoj se nalazila UV-A lampa intenziteta $1,06 \pm 0,02 \text{ mW/cm}^2$ spojena na izvor napajanja. Homogenost otopine osigurana je stalnim miješanjem uz pomoću magnetske miješalice. Reakcija se provodila na konstantnoj temperaturi od $23 \text{ }^\circ\text{C}$ što je osigurano hlađenjem reaktora u vodenoj kupelji.

Pripremljen je sintetski zeolit ZSM5 modificiran željezom (FeZSM5) postupkom ionske izmjene u čvrstoj fazi iz komercijalnog $\text{NH}_4\text{ZSM5}$ i $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$.³⁵ Odvagana količina FeZSM5 dodana je u reaktor s magnetskom miješalicom te je dodano 0,08 l modelne otopine E2. Nakon toga, pH otopine namještao se na željenu vrijednost dodatkom 0,25 M NaOH ili H_2SO_4 . Vrijednosti pH su varirale od 3 do 6. Prije dodavanja H_2O_2 i UV lampe uzorkovana je nulta koncentracija otopine. Neposredno nakon dodavanja oksidansa, čija je koncentracija varirala od 1 do 50 mM, u kvarcnu kivetu dodala se UV lampa te je započela reakcija razgradnje E2 naprednom oksidacijom. Obrada modelne otpadne vode trajala je 60 minuta gdje su uzorci izuzimani iz reaktora, preko poklopca koji sadrži otvor za uzorkovanje, u vremenima 0, 5, 10,15, 30, 45, 60 minuta. Uzorci su vađeni u navedenim intervalima, filtrirani kroz Chromafil XTRA RC (25 mm, $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, Macherey Nagel, Germany) te analizirani na HPLC-u.

3.5 DIZAJN EKSPERIMENTA

Ekperimentima je ispitivan utjecaj odabranih procesnih parametara; početnog pH (X_1), koncentracije oksidansa (X_2) i koncentracije Fe iona unutar FeZSM5-a (X_3) na razgradnju E2. Kako bi se odredile optimalne vrijednosti procesnih parametara pri kojima će razgradnja biti najveća, primijenjen je Box-Behnkenov faktorski plan eksperimenta s 3 procesna parametra na 3 razine u kombinaciji s metodom odzivnih površina (RSM). Parametrima su dodijeljene tri vrijednosti, najmanja, najveća i njihova aritmetička sredina. Razvoj plana i statistička analiza provedeni su korištenjem programskih paketa STATISTICA 10.0, Design-Expert 7.1 te Mathematica 10.0.

Tablica 4. Eksperimentalni plan za UV-A/FeZSM5 razgradnju 17 beta estradiola

| X1 | pH | X2 | H2O2,mM | X3 | Fe _{FeZSM5} , mM |
|----|----|----|---------|----|---------------------------|
| -1 | 3 | -1 | 1 | -1 | 0,2 |
| 0 | 4 | 0 | 25,5 | 0 | 1,1 |
| 1 | 5 | 1 | 50 | 1 | 2 |

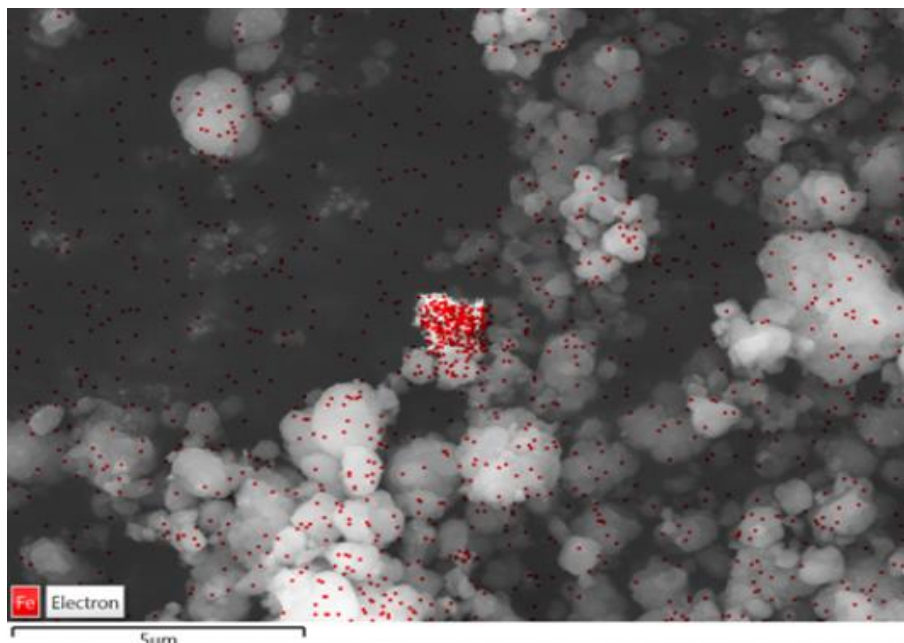
Za razvoj modela bilo je potrebno nekodirane varijable (tj vrijednosti procesnih parametara) prevesti u kodirane vrijednosti na razine koje odgovaraju odabranom eksperimentalnom dizajnu, to jest na tri razine (-1, 0, 1). Odabrani utjecaji na razgradnju E2 u vodi UV-A/FeZSM5/H₂O₂ procesom koje smo pratili su pH vrijednost (X_1), koncentracija oksidansa (X_2), te koncentracija katalizatora (X_3). Utjecaj procesnih parametara testiran je konstantom brzine razgradnje prvog reda za E2 (Y).

Na temelju koeficijenta determinacije (R^2) te analize varijance (ANOVA) procijenjena je točnost modela. Razvoj plana, ANOVA analiza te statistička analiza provedeni su programskim paketima *Design Expert 7.1* i *STATISTICA 10.0*. Optimalne vrijednosti procesnih parametara predviđene RSM modelom izračunate su pomoću programskog paketa *Mathematica 10.0*.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 KARAKTERIZACIJA KATALIZATORA

Morfologija i sastav katalizatora karakteriziran je SEM-EDS analizom³⁶. Iz rezultata analize vidljivo je da je postignuta dobra raspršenost Fe iona po površini zeolita uz postojanje nekoliko aglomerata; crvene čestice predstavljaju mapiranje željeza na površini FeZSM5 zeolita (Slika 7).



Slika 7. Raspršenost Fe iona po površini FeZSM5 zeolita (SEM-EDS)³⁶

ICP-MS analizom provedeno je kvantitativno određivanje željeza u FeZSM5 (Tablica 5)³⁶. Utvrđeno je da stvarni udio željeza unutar mase zeolita iznosi 37,6 mg g⁻¹. Dobivena vrijednost blizu je teorijske vrijednosti od 37,2 mg/g što nam govori na dobro iskorištenje tokom pripreve katalizatora.

Tablica 5. Sadržaj željeza unutar FeZSM5 zeolita³⁶

| zeolit | Fe (mg g ⁻¹) | |
|----------------------|--------------------------|------------|
| | eksperimentalno | predviđeno |
| NH ₄ ZSM5 | 0.34 | 0 |
| FeZSM5 | 37.6 | 37.2 |

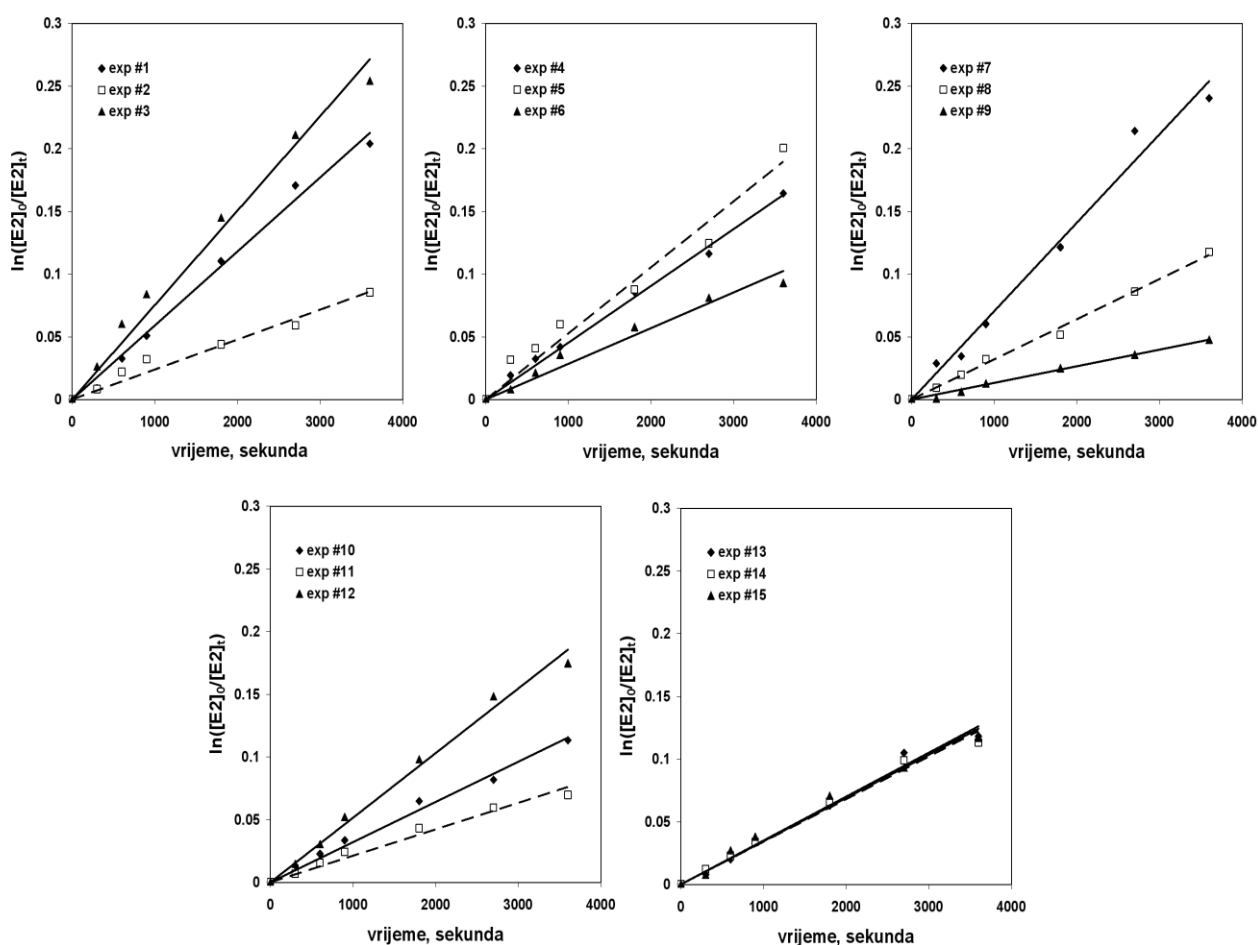
4.2 RAZGRADNJA 17- β ESTRADIOLA U VODI PRIMJENOM UV-A/FeZSM5/H₂O₂ PROCESA

Cilj rada bio je razgraditi 17- β estradiol u vodi naprednim oksidacijskim procesom UV-A/FeZSM5/H₂O₂ te pritom utvrditi utjecaj procesnih parametara (pH, koncentracija oksidansa i koncentracija katalizatora) na učinkovitost obrade. U tu svrhu izrađen je plan eksperimenata na tri razine sa tri faktora prema Box-Behnkenovom planu te je korištena metoda odzivnih površina (RSM). Promatran je utjecaj procesnih parametara: pH vrijednost koja je varirana od 3 do 6, koncentracija oksidansa koja je varirana od 1 do 50 mM te koncentracija katalizatora, tj. željeza unutar FeZSM5 zeolita, koja je varirana od 0.2 do 2.0 mM. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara dane su u Tablici 6.

Tablica 6. Matrica eksperimenata prema Box-Behnken-ovom planu s tri neovisne varijable izražene u nekodiranim i kodiranim vrijednostima za model **M1**, te određena konstanta brzine razgradnje E2 postignuta UV-A/FeZSM5/H₂O₂ procesom, kao i predviđene vrijednosti

| Exp. # | Procesni parametri/varijable | | | | | | Eksperimentalno | | Predviđeni odziv |
|--------|------------------------------|---------|-------------|------------------------------------|-------------|-----------------------------|---|-------|--|
| | Varijabla 1 | | Varijabla 2 | | Varijabla 3 | | $k_{\text{obs}} \times 10^{-5}, \text{ s}^{-1}$ | R^2 | Y ($k_{\text{obs}} \times 10^{-5}, \text{ s}^{-1}$) |
| | kodirana | stvarna | kodirana | stvarna | kodirana | stvarna | | | |
| | X_1 | pH | X_2 | H ₂ O ₂ , mM | X_3 | [Fe] _{FeZSM5} , mM | | | |
| 1 | -1 | 3 | -1 | 1 | 0 | 1.1 | 5.91 | 0.992 | 5.73 |
| 2 | 1 | 6 | -1 | 1 | 0 | 1.1 | 2.39 | 0.962 | 2.28 |
| 3 | -1 | 3 | 1 | 50 | 0 | 1.1 | 7.54 | 0.983 | 7.65 |
| 4 | 1 | 6 | 1 | 50 | 0 | 1.1 | 4.53 | 0.994 | 4.71 |
| 5 | -1 | 3 | 0 | 25.5 | -1 | 0.2 | 5.27 | 0.964 | 5.23 |
| 6 | 1 | 6 | 0 | 25.5 | -1 | 0.2 | 2.85 | 0.965 | 2.74 |
| 7 | -1 | 3 | 0 | 25.5 | 1 | 2.0 | 7.05 | 0.983 | 7.16 |
| 8 | 1 | 6 | 0 | 25.5 | 1 | 2.0 | 3.20 | 0.995 | 3.24 |
| 9 | 0 | 4.5 | -1 | 1 | -1 | 0.2 | 1.33 | 0.993 | 1.55 |
| 10 | 0 | 4.5 | 1 | 50 | -1 | 0.2 | 3.21 | 0.988 | 3.14 |
| 11 | 0 | 4.5 | -1 | 1 | 1 | 2.0 | 2.11 | 0.975 | 2.18 |
| 12 | 0 | 4.5 | 1 | 50 | 1 | 2.0 | 5.16 | 0.991 | 4.94 |
| 13 | 0 | 4.5 | 0 | 25.5 | 0 | 1.1 | 3.50 | 0.986 | 3.45 |
| 14 | 0 | 4.5 | 0 | 25.5 | 0 | 1.1 | 3.40 | 0.985 | 3.45 |
| 15 | 0 | 4.5 | 0 | 25.5 | 0 | 1.1 | 3.45 | 0.981 | 3.45 |

U korišteni eksperimentalni dizajn preko odabranog odziva sustava (brzina razgradnje E2 u vodi) indirektno je uveden četvrti promatrani procesni parametar: vrijeme obrade. Usporedba reakcija i njihovih konstanti brzine razgradnje moguća je jedino ako se sve mogu svesti na isti red reakcije³⁷. Dobiveni eksperimentalni rezultati za razgradnju E2 UV-A/FeZSM5/H₂O₂ procesom kroz period obrade od 60 minuta testirani su na pripadajući red reakcije korištenjem integralnih jednadžbi za određivanje reda reakcije koje su prikazane različitim funkcijskim ovisnostima koncentracije i vremena preko linearne regresije³⁸.



Slika 8. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju E2 u istraživanom vremenu obrade UV-A/FeZSM5/H₂O₂ procesom pri procesnim uvjetima danim u Tablici 6.

Utvrđeno je da kinetika razgradnje E2 u vodi UV-A/FeZSM5/H₂O₂ procesom prati kinetiku prvog reda (grafička procjena prikazana je na slici 8.). Vrijednosti koeficijenta determinacije linearne regresije (R^2) se kreću između 0,962 - 0,995. Sukladno tome, konstante brzine razgradnje odabrane su kao odgovarajući odziv za vrednovanje utjecaja procesnih parametara

putem RSM-a (Tablica 6). Dobivene vrijednosti konstante brzine razgradnje E2 (k_{obs}) kretale su se od $1,33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ do $7,54 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Tablica 6.). Dobivene vrijednosti odziva testirane su na omjer maksimalne i minimalne vrijednosti. Kod korištenja metode odzivnih površina u slučaju kada su omjeri maksimalne i minimalne vrijednosti veći od 10 može postojati potreba za određenu transformaciju odabrane odzivne veličine. U ovom slučaju omjer maksimalne i minimalne vrijednosti bio je 5,67 što ukazuje da nema potrebe za transformacijom. Isto je potvrđeno putem Box-Cox grafičke analize (rezultati nisu prikazani).

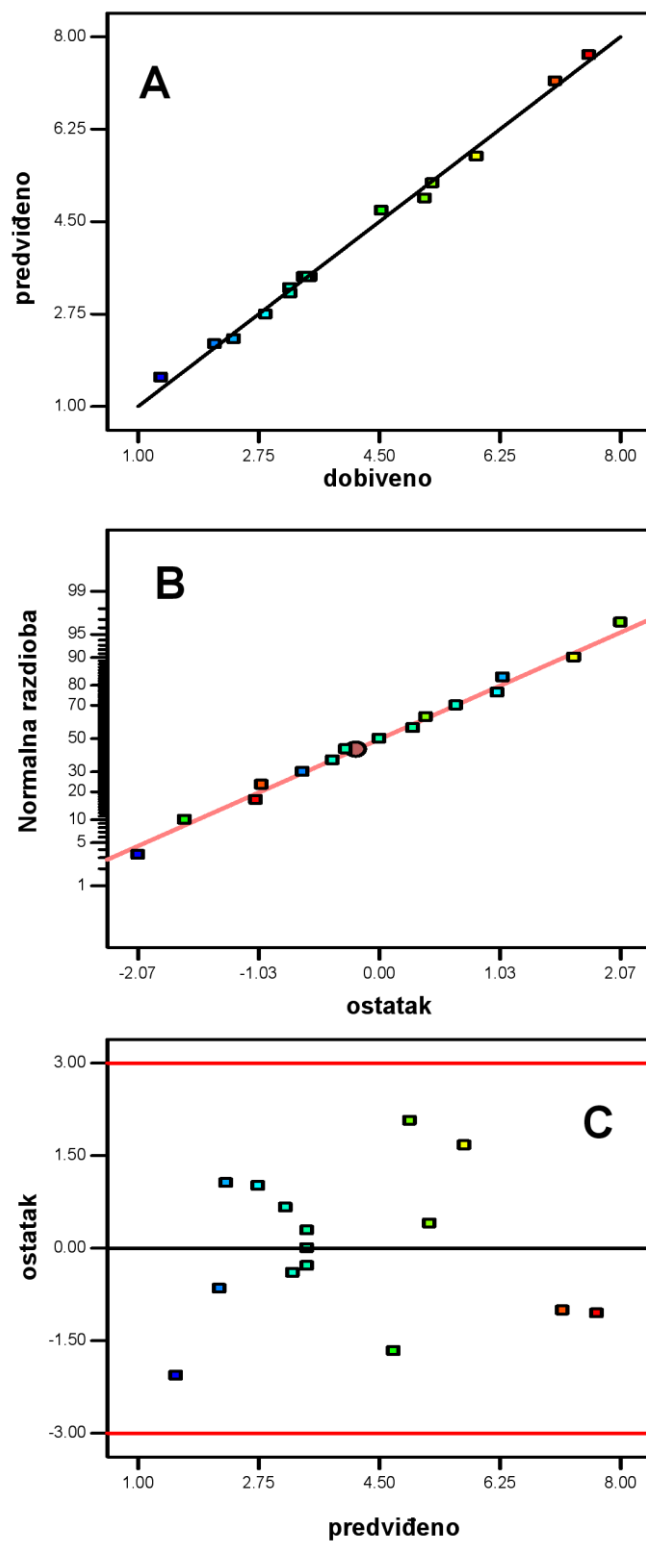
Višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odgovarajući odziv (Tablica 6.) rezultirala je polinomom drugog reda (model M1) za predviđanje ponašanja promatranog sustava:

$$Y = 3.45 - 1.60 * X_1 + 1.64 * X_1^2 + 1.09 * X_2 + 1.25 * 10^{-3} * X_2^2 + 0.61 * X_3 - 0.50 * X_3^2 + 0.13 * X_1 * X_2 - 0.36 * X_1 * X_3 + 0.29 * X_2 * X_3 \quad (21)$$

Analiza varijance (ANOVA) važan je test za procjenu sposobnosti razvijenog modela za opisivanje varijabilnosti podataka odnosno njihove značajnosti (signifikatnosti)³⁹. Rezultati ANOVA analize predstavljeni su numerički u Tablici 7.

Tablica 7. Analiza varijance (ANOVA) metodom odzivnih površina za model **M1** za predviđanje konstante brzine razgradnje E2 UV-A/FeZSM5/H₂O₂ procesom

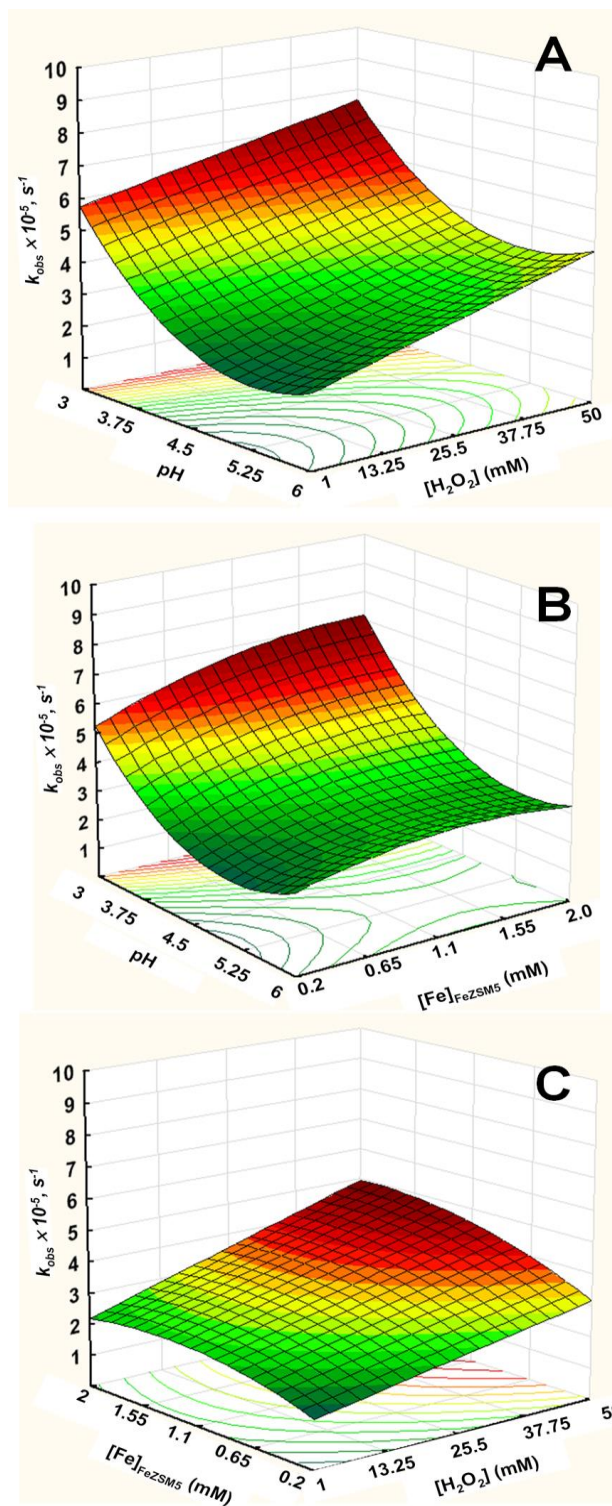
| Faktori (kodirano) | Statistički podaci | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|----|-----------------------|-----------------------|----------|
| | SS | df | MSS | F | p |
| Model | 45.233 | 9 | 5.026 | 110.874 | < 0.0001 |
| X ₁ | 20.480 | 1 | 20.480 | 451.798 | < 0.0001 |
| X ₁ ² | 9.946 | 1 | 9.946 | 219.413 | < 0.0001 |
| X ₂ | 9.461 | 1 | 9.461 | 208.719 | < 0.0001 |
| X ₂ ² | 5.77×10 ⁻⁶ | 1 | 5.77×10 ⁻⁶ | 1.27×10 ⁻⁴ | 0.9914 |
| X ₃ | 2.952 | 1 | 2.952 | 65.132 | 0.0005 |
| X ₃ ² | 0.918 | 1 | 0.918 | 20.262 | 0.0064 |
| X ₁ ×X ₂ | 0.065 | 1 | 0.065 | 1.434 | 0.2847 |
| X ₁ ×X ₃ | 0.511 | 1 | 0.511 | 11.278 | 0.0201 |
| X ₂ ×X ₃ | 0.342 | 1 | 0.342 | 7.550 | 0.0404 |
| Ostatak | 0.227 | 5 | 0.045 | | |
| Ukupno | 45.460 | 14 | | | |



Slika 9. Grafička procjena valjanosti modela M1, dijagnostička analiza ostatka: (A) usporedba eksperimentalnih i modelom predviđenih vrijednosti odziva, (B) ovisnost normalne vjerojatnosti o vrijednostima ostatka, (C) ovisnost predviđenih vrijednosti odziva o vrijednostima ostatka

Prema izračunatoj vrijednosti Fisher testa te vrlo niske vrijednosti njene vjerojatnosti ($p_{\text{model}} < 0,0001$) može se zaključiti da je **M1** model vrlo značajan za opis istraživnog sustava. Prema literaturi³⁴, ako je $p < 0,05$ model ili članovi modela se mogu smatrati značajnima za opis promatranog sustava. Slaganje modela s eksperimentalno dobivenim vrijednostima testirano je izračunavanjem regresijskog koeficijenta. Regresijski koeficijent R^2 iznosi vrlo visokih 0,995 dok vrijednost korigiranog regresijskog koeficijenta iznosi $R_{\text{adj}}^2 = 0,986$. Dobivena vrijednost je vrlo bliska vrijednosti R^2 čime se ukazuje na sposobnost modela da valjano opiše ponašanje sustava u ispitivanom rasponu odabranih procesnih parametara. Model opisuje 99.5% prikazanih podataka a 0,5% može biti pogreška modela. Može se vidjeti da su prema p vrijednosti sljedeći članovi modela značajni: X_1 , X_1^2 , X_2 , X_3 , X_3^2 , $X_1 * X_3$, $X_2 * X_3$. Prema tome, može se zaključiti da je brzina razgradnje E2 korištenim naprednim oksidacijskim procesom, UV-A/FeZSM5/H₂O₂, ovisna o sva tri istraživana procesna parametra: pH vrijednosti, koncentraciji oksidansa, koncentraciji katalizatora, bilo kroz direktne ili interakcijske članove modela (vrijedi za interakcije između pH vrijednosti i koncentracije katalizatora te koncentracije oksidansa i katalizatora).

Grafička procjena valjanosti modela provedena je ispitivanjem sukladnosti eksperimentalno dobivenih i modelom predviđenih vrijednosti odziva (Slika 9.A.). Točke su smještene blizu dijagonalne linije što je rezultat vrlo malih odstupanja. Važne informacije o ponašanju modela dobivamo iz ostataka jer su u njima sažeta sva odstupanja modela. Grafički prikazi ostataka u odnosu na normalnu razdiobu te na predviđene vrijednosti prikazane su slikama 9.B i 9.C. Na slici 9.B može se vidjeti da su točke su smještene u blizini linije čime se može zaključiti da su pogreške normalno distribuirane i međusobno neovisne te da je greška varijance homogena i neovisna o ostacima. Graf na slici 9.C. testira pretpostavku konstantne varijance. Točke su smještene u nepravilnom rasporedu između gornje i donje granice detekcije između vrijednosti -3 i +3. Nepostojanje ekstremnih vrijednosti ukazuje da nema značajnih odstupanja modela od eksperimenta.

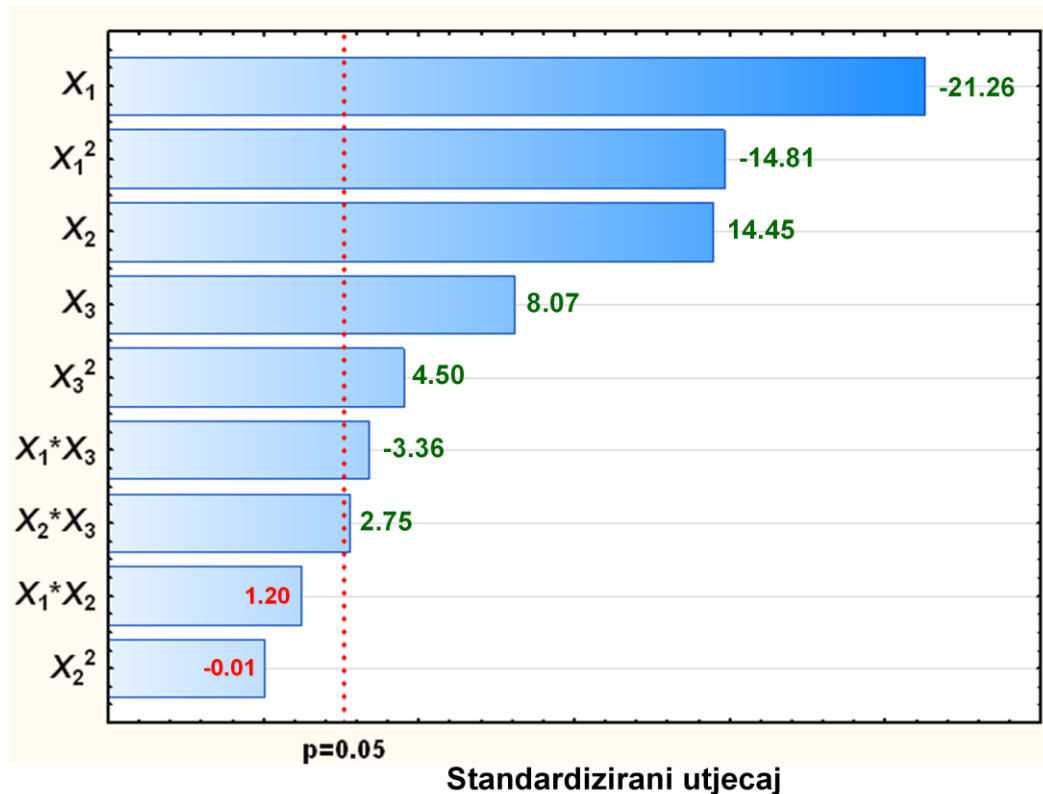


Slika 10. 3D dijagrami odzivnih površina za utjecaj pH vrijednosti i koncentracije H_2O_2 (A), pH vrijednosti i koncentracije Fe^{3+} unutar FeZSM5 zeolita (B) i koncentracije H_2O_2 i koncentracije Fe^{3+} unutar FeZSM5 zeolita (C) na brzinu razgradnje E2 UV-A/FeZSM5/ H_2O_2 procesom

Iz grafičkih 3D prikaza odzivnih površina danih na slici 10. vidi se kombinirani utjecaj promatranih parametara procesa. Na slici 10.A vidi se kako pH vrijednost znatnije utječe na brzinu razgradnje E2 nego $[H_2O_2]$. Efekti pH vrijednosti procijenjeni su u rangu od 3 do 6 te vidimo kako se efikasnost razgradnje povećava sa smanjenjem pH. Najznačajnije povećanje brzine razgradnje je pri pH 3. To se može objasniti činjenicom da su željezni ioni stabilniji pri nižim vrijednostima pH. Povećanjem pH željezni ioni pokazuju veću tendenciju stvaranja hidroksi-kompleksa, te se na taj način prekida Fentonov katalitički ciklus, a samim time i opada djelotvornost procesa za razgradnju E2 (Slika 10.B) Također, može se vidjeti da se brzina razgradnje povećava sa većom koncentracijom oksidansa jer veća koncentracija H_2O_2 vodi ka većem nastajanju OH radikala kroz reakcije (2) i (1) (sekcija 2.3.1. Fenton proces). Međutim, ukoliko se doda oksidans u suvišku može doći do smanjenja učinkovitosti procesa što se objašnjava "scavenger"-skim efektom (reakcija (4), sekcija 2.3.1. Fenton proces). Ipak, to nije bio slučaj u ovom radu, jer se može vidjeti da se najveća brzina razgradnje postiže pri najvišim koncentracijama H_2O_2 . Ne postojanje „scavenger“-skog efekta u ovom radu se može objasniti prisutnošću visokog sadržaja ukupnog organskog ugljika zbog prisutnosti acetonitrila koji je korišten kao otapalo za poboljšanje topivosti E2. Također, može se vidjeti da povećanje koncentracije željezovih iona vodi poboljšanju učinkovitosti procesa, tj. većoj brzini razgradnje E2 (slika 10.B i 10.C). To se može objasniti također činjenicom da veća koncentracija željeza (uz veću koncentraciju H_2O_2) vodi ka povećanju $HO\cdot$ (reakcije (2) i (1) (sekcija 2.3.1. Fenton proces).

Iako je putem ANOVA analize utvrđeno koji su procesni parametri utjecajni na brzinu razgradnje E2 UV-A/FeZSM5/ H_2O_2 procesom, te se njihova značajnost također može ugrubo procijeniti preko 3D grafova (slika 10), točna veličina njihovog utjecaja se može jasno odrediti putem Pareto dijagama. Sukladno tome, provedeno je istraživanje utjecaja procesnih parametara pomoću Pareto dijagrama (Slika 11). Vidljivo je da je najutjecajniji član modela X_1 (-21.26), te potom X_1^2 (-14.81). Oba ova člana predstavljaju pH vrijednost, što jasno govori u prilog ranije primijećenom visokom utjecaju ovog procesnog parametra na brzinu razgradnje E2 (na Slici 10). Činjenica da oba člana modela imaju negativni prefiks standardiziranog utjecaja jasno govori u prilog činjenici za postizanje najveće brzine razgradnje E2 pri niskim pH vrijednosti, a što je i u skladu sa kemizmom Fentonovog procesa.²⁶ Sljedeći procesni parametar rangiran prema svojem utjecaju na brzinu razgradnje E2 je $[H_2O_2]$ putem linearnog člana modela X_2 . Ipak, može se primijetiti da je standardizirani utjecaj X_2 gotovo jednak zbroju utjecaja članova X_3 i X_3^2 koji predstavljaju $[Fe]_{FeZSM5}$. Slično

se može i vidjeti sa slike 10.C gdje ova dva procesna parametra imaju podjednak utjecaj na brzinu razgradnje E2. Također, sa iste slike se može vidjeti da se brzina razgradnje E2 mijenja linearno sa promjenom $[H_2O_2]$. Razlog tome je utjecaj samo linearnog člana modela (X_2). Nasuprot tome, promjena brzine razgradnje E2 uzrokovana povećanjem $[Fe]_{FeZSM5}$ je parabolna, što se može pripisati i utjecaju kvadratnog člana modela (X_3^2). Treba naglasiti da standardizirani utjecaji X_2 , X_3 i X_3^2 imaju pozitivan predznak što govori u prilog ranije primijećenom pozitivnom učinku povećanja oba procesna parametra na brzinu razgradnje E2.



Slika 11. Pareto dijagram utjecaja procesnih parametara na brzinu razgradnje E2 u vodi UV-A/FeZSM5/ H_2O_2 procesom

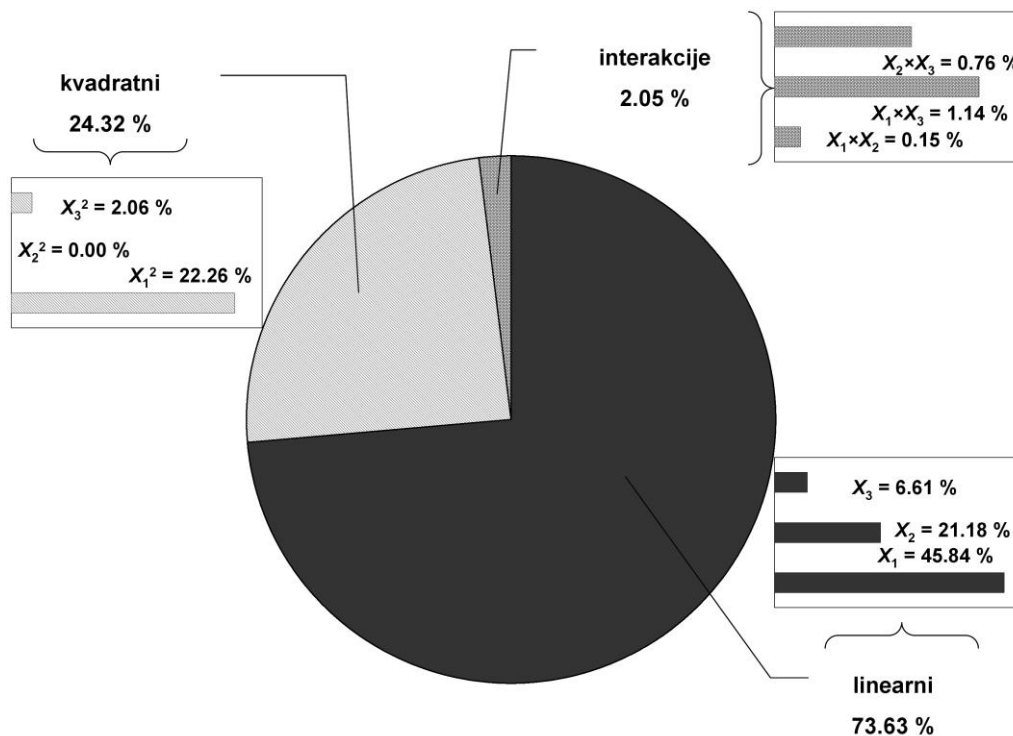
U Tablici 7. prikazane su vrijednosti sume kvadrata (SS) za svaki od članova modela. Doprinos svakog člana modela ukazuje na njegov značaj, zajedno sa statističkim vrijednostima kao što su F - i p -vrijednosti i vizualno promatranje Pareto dijagrama, a izražava se kao postotak doprinosa (PC) koji se izračunava prema izrazu (23).

$$PC = \frac{SS_i}{\sum_{i=1}^k SS_i} \times 100 \quad (23)$$

Utvrđeno je da najviši doprinos ima pH vrijednost, X_1 , od čak 45,84 %. Prema literaturi,³⁹ završni dio ANOVA uključuje izračun ukupnog postotka doprinosa linearne, kvadratne i interakcije komponenti. Ukupan postotak doprinosa linearne komponente (TCP_{lin}) izračunava se na osnovi izraza (24):

$$TCP_{lin} = \frac{\sum SS_{lin}}{\sum SS_{lin} + SS_{quad} + SS_{inter}} \times 100 \quad (24)$$

Analogan izraz korišten je za izračun TCP za kvadratne i komponente interakcije u modelu.

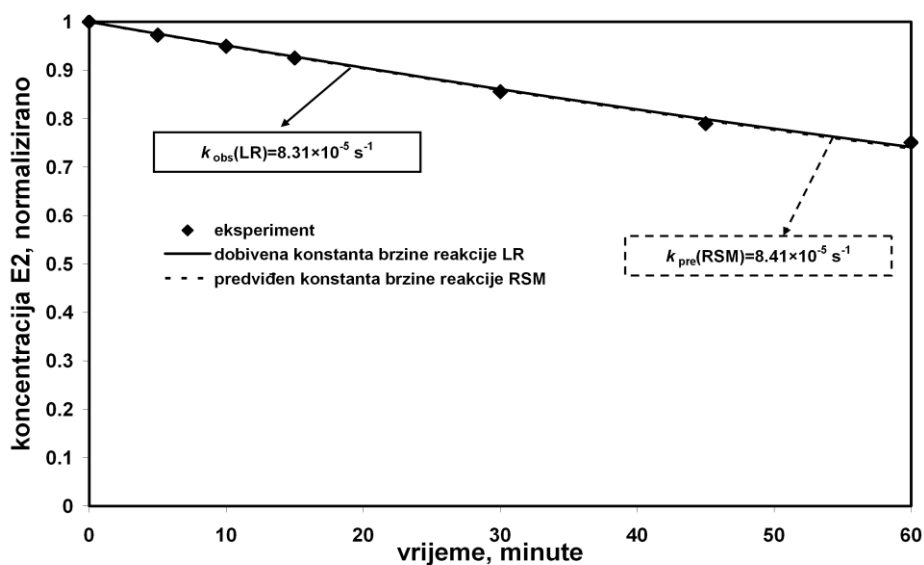


Slika 12. Pie chart utjecaja članova M1 modela za predviđanje brzine razgradnje E2 UV-A/FeZSM5/H₂O₂ procesom

Na slici 12 je prikazan detaljan shematski dijagram komponenti postotka doprinosa. Može se vidjeti da linearne komponente imaju najveći ukupni doprinos od čak 73,639 %, nakon čega je slijedi TCP_{quad} uz doprinos od 24,32 % i doprinos TCP_{inter} od samo 2.05 %. Ovime su

potvrđeni i ranije izneseni zaključci da linearni i kvadratni koeficijenti u modelu (sa iznimkom X_2^2) značajno utječu na brzinu razgradnje E2, dok je utjecaj interakcijskih članova, iako putem ANOVA okarakteriziran kao značajan, znatno manji.

U svrhu postizanja maksimalne brzine razgradnje E2 UV-A/FeZSM5/H₂O₂ procesom, određeni su optimalni uvjeti na način da su putem računalnog programa *Mathematica 10.0* određeni maksimumi polinoma drugog stupnja koji prikazuje **M1** model (21). Utvrđeno je da se maksimalna predviđena konstanta brzine razgradnje E2, $k_{pre} = 8.41 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ postiže pri pH=3, [H₂O₂]=50 mM i [Fe]_{FeZSM5}=2.0 mM. U svrhu dodatne provjere valjanosti modela napravljen je i eksperiment čiji rezultati su prikazani na slici 13. Može se vidjeti da je eksperimentom utvrđena konstanta brzine E2 pri određenim optimalnim uvjetima, $k_{obs} = 8.31 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ vrlo bliska onoj predviđenoj modelom što nam ukazuje na valjanost razvijenog **M1** modela za opis ponašanja istraživanog sustava u ovisnosti o istraživanim procesnim parametrima.



Slika 11. Usporedba eksperimentalnih podataka i predviđenih podataka modelom **M1** na optimalnim uvjetima UV-A/FeZSM5/H₂O₂ procesa za razgradnju E2

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu primijenjen je napredni oksidacijski proces UV-A/FeZSM5/H₂O₂ za obradu modelne otpadne vode koja sadrži 17β-estradiol. Praćen je utjecaj procesnih parametara (pH, koncentracija oksidansa i koncentracija katalizatora) na učinkovitost obrade. Primijenjen je Box-Behnkenov faktorski plan eksperimenta s 3 procesna parametra na 3 razine u kombinaciji s metodom odzivnih površina (RSM).

Utvrđeno je da se primijenjenim naprednim oksidacijskim procesom, UV-A/FeZSM5/H₂O₂, može ukloniti 17β-estradiol iz vode, to jest da se može njegova djelomična razgradnja do 30-ak % tijekom 60 minuta obrade. Utvrđeno je kinetika razgradnje E2 prati kinetiku prvog reda, te su se dobivene vrijednosti konstanti brzine razgradnje E2 UV-A/FeZSM5/H₂O₂ procesom kretale između $1,33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ i $7,54 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Modelom **M1**, koji precizno opisuje istraživani sustav ($R^2=0,995$, $p<0.0001$) unutar ispitivanog raspona parametara, ustanovljeno je da svi procesni parametri imaju značajan utjecaj na učinkovitost procesa. Međutim, najznačajniji utjecaj ima pH vrijednost, dok koncentracija oksidansa i katalizatora imaju podjednak utjecaj. Određeni su optimalni uvjeti: pH 3, [H₂O₂]= 50 mM i [Fe]_{FeZSM5}=2.0 mM, kod kojih se postiže maksimalna brzina razgradnje E2 od $8,31 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

LITERATURA

1. http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1681.html
2. R.S. Gupta, Environmental Engineering and Science, An Introduction, Government Institutes, Rockville, 1997., str. 1- 21.
3. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/U_ZVT-Voda.pdf
4. http://europa.eu/rapid/press-release_IP-12-88_en.htm
5. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32008L0105>
6. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32013L0039>
7. B. Roig, Pharmaceuticals in the Environment, IWA Publishing, 2010, str. 1-9
8. M. Silvia Diaz-Cruz, M. J. Lopez de Alda, D. Barcelo, Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge, TrAC-Trends in Analytical Chemistry, **22** (2003), str. 340
9. Zuo, Y.; Zhang, K.; Deng, Y. Occurrence and Photochemical Degradation of 17 α -Ethinylestradiol in Acushnet River Estuary. Chemosphere. 2006, *63*, 1583.
10. Zhang, K.; Zuo, Y. Pitfalls and Solution for Simultaneous Determination of Estrone and 17 α -Ethinylestradiol by Gas Chromatography–Mass Spectrometry after derivatization with *N,O*-bis (trimethylsilyl)trifluoroacetamide. Anal. Chim. Acta. (2005), str.190.
11. Wicks, C.; Kelley, C.; Peterson, E. Estrogen in a Karstic Aquifer. Ground Water, **42**. (2004), str. 384.
12. Desbrow, C.; Routledge, E.J.; Brighty, G.C.; Sumpter, J.P.; Waldock, M.J. Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening. Environ. Sci. Technol. *32*, 1998, str. 1549.
13. Ropero, A. B.; Alonso-Magdalena, P.; Ripoll, C.; Fuentes, E.; Nadal, A. Rapid Endocrine Disruption: Environmental Estrogen Actions Triggered Outside the Nucleus. J. Steroid Biochem. Mol. Biol. 2006, *102*, 163
14. <https://en.wikipedia.org/wiki/Estradiol#/media/File:Estradiol.svg>

15. Lai, K. M.; Johnson, K. L.; Scrimshaw, M. D.; Lester, J. N. Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems. *Environ. Sci. Technol.* 2000, *34*, 3890.
16. Markager, S.; Vincent, W. F. Spectral Light Attenuation and the Absorption of UV and Blue Light in Natural Waters. *Limnol. Oceanogr.* 2000, *45*, 642.
17. Vione, D.; Falletti, G.; Maurino, V.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malandrino, M.; Ajassa, R.; Olariu, R. L.; Arsene, C. Sources and Sinks of Hydroxyl Radicals upon Irradiation of Natural Water Samples. *Environ. Sci. Technol.* 2006, *40*, 3775.
18. Fujii, K.; Kikuchi, S.; Satomi, M.; Ushio-Sata, N.; Morita, N. Degradation of 17 β -Estradiol by a Gram-Negative Bacterium Isolated from Activated Sludge in a Sewage Treatment Plant in Tokyo, Japan. *Appl. Environ. Microbiol.* 2002, *68*, 2057.
19. R.L. Droste, Theory and practice of water and wastewater treatment, John Wiley and Sons, New York, 1997., str. 625-628.
20. S.D. Faust, O.M. Aly, Chemistry of Water Treatment, 2nd Edition, Lewis Publishers, Washington D.C., 1999., str. 127, 136-140, 217-218
21. Slejko F. L.: Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York, 1985.
22. Suzuki M.: Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam, 1990.
23. Shu H.-Y., Huang C.-R., Chang M.-C.: Decolorization of Mono-azo Dyes in Wastewater by Advanced Oxidation Process : A Case Study of Acid Red 1 and Acid Yellow 23, *Chemosphere* , Vol. 29-12 (1994) 2597-2607
24. Arslan I., Balcioglu A. I., Tuhkanen T.: Advanced Oxidation Oxidation of Synthetic Dyehouse Effluent by O₃, H₂O₂/ O₃ and H₂O₂ /UV Processes, *Water Research* ,Vol. 35/2 (2001), str. 567-572
25. Glaze W., Kang J., Chapin D.H., (1987), "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation". *Ozone: Science & engineering: The journal of the international ozone association* , 9:str. 335-352

26. M.A. Tarr, Fenton and modified Fenton methods for pollutant degradation. in: M.A. Tarr (Ed.), *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants - Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 2003, pp. 165-200.
27. D. Vujević, *Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa*, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, ožujak 2007
28. K. Wu, Y. Xie, J. Zhao, H. Hidaka, 1999, Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 144, 77-84.
29. E. Neyens, J. Baeyens, 2003, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, 98, 33-50.
30. A. A. G. Tomlinson, *Modern Zeolites*, Trans Tech Publications LTD, Switzerland, str. 1–3, 11–17, 38–54, 1998.
31. Frigon, N.L., Mathews, D., *Practical Guide to Experimental Design*, John Wiley and Sons, New York, USA, 1997.
32. Montgomery, D.C., *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley and Sons, New York, USA, 2005.
33. Canjer H., *Višekriterijsko adaptivno oblikovanje planova pokusa*, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2011
34. Myer R.H., Montgomery D.C., *Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiment*, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, USA, 2002
35. M. Rauscher, K. Kesore, R. Mönning, W. Schwieger, A. Tissler and T. Turek, Preparation of a highly reactive FeZSM5 catalyst through solid-state ion exchange for the catalytic decomposition of N₂O. *Appl. Catal., A* 184 (1999) 249-256.
36. D. Juretic, V. Gilja, M. Novak Stankov, Z. Katancic, H. Kusic, U. Lavrencic Stangar, D. D. Dionysiou, A. Loncaric Bozic, Removal of diclofenac from water matrix by zeolite-assisted advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*, (2015) *u tisku*.
37. Connors, K.A., *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, Wiley-VCH, New York, 1990.

38. H. Kusic, M. Jovic, N. Kos, N. Koprivanac, V. Marin, The comparison of photooxidation processes for the minimization of organic load of colored wastewater applying the response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials* **183** (2010) 189-202.
39. K. Yetilmezsoy, S. Demirel, R.J. Vanderbei, Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by *Pistacia vera* L.: Box–Behnken experimental design, *Journal of Hazardous Materials*, **171** (2009) 551-562.

7. ZIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Valentino Sambolek

Datum rođenja: 14.02.1992

Adresa: Nova Ulica 16, Prigorje Brdovečko, Prudnice -Savski Marof

Telefon: 095 862 7534

E-mail: sambolek@hotmail.com

Obrazovanje

- Srednja stručna sprema – 4.godišnja tehnička škola Tesla -smjer informatika i računarstvo, Zagreb
- Sveučilište u Zagrebu - stekao titulu sveučilišnog prvostupnika (baccalaureus) inženjer ekoinženjerstva ; univ.bacc.ing.oecoing na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije

Poznavanje jezika

- Engleski (pisanje-odlično, čitanje-odlično, govor-odličan)

Rad na računalu

- Odlično poznavanje MS Office, Power Point, Word, Excel te općenito napredno korištenje i rad na računalu

Radno iskustvo

- 2009-2010. Hotel Dorijini dvori, Makarska -recepција
- 2011 Voditelj terena - Klub Erste Zagreb odbojka na pijesku

Ostalo:

Odgovoran ,komunikativan, društven, sposoban za timski rad
Sudjelovanje na X. susretu mladih kemijskih inženjera sa radom -regeneracija ionskih kapljevina
Završni rad - Plinska kromatografska analiza plinova