

Uklanjanje dibutil ftalata iz vodenog medija

Tomić, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:149:373161>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-29**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Filip Tomić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Filip Tomić

UKLANJANJE DIBUTIL FTALATA IZ VODENOG MEDIJA

ZAVRŠNI RAD

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

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

doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

dr. sc. Matija Cvetnić

Zagreb, rujan 2021.

Ovaj 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.

Prvenstveno, zahvaljujem se svojem mentoru, izv. prof. dr. sc. Šimi Ukiću, na vodstvu prilikom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se i tvrtki Comprehensive Water Technology d.o.o. na pruženoj prilici da steknem nova znanja i provedem eksperimentalni dio rada u njihovom laboratoriju.

Posebno se zahvaljujem Viktoriji Prevarić, mag. ing. cheming., na korisnim savjetima, iskustvima i pruženoj pomoći tijekom izrade i provedbe rada.

Naposljetku, zahvaljujem se obitelji i svojoj Ireni što su mi bili velika podrška tijekom studija.

Sažetak

Ftalati su esteri ftalne kiseline i odgovarajućih alifatskih alkohola. Hlapljive su tekućine koje se dodaju plastici kako bi ona omekšala, postala trajnija i savitljivija. U današnje vrijeme postali su široko rasprostranjeni u okolišu. No, sve veći problem predstavlja njihova prisutnost u vodenom i kopnenom okolišu. Naime, ftalati su poznati endokrini disruptori. Zbog toga se u posljednje vrijeme pokušava naći pogodna metoda njihovog uklanjanja. Najčešće prisutni ftalati u vodenom okolišu su: bis(2-etilheksil) ftalat), benzil-butil ftalat, dibutil ftalat (DBP) i diizobutil ftalat.

U ovom radu istražen je utjecaj primjene naprednih oksidacijskih procesa na razgradnju DBP-a u vodi. Koristio se fotooksidativni proces u kojem su uzorci vode onečišćene DBP-om izloženi UV zračenju uz dodatak vodikova peroksida ili natrijeva persulfata kao oksidansa. Ispitan je utjecaj pH-vrijednosti i koncentracije dodanog oksidansa na brzinu razgradnje i raspada DBP-a primjenjujući pri tome potpuni faktorski dizajn eksperimenta.

U svaki uzorak vode dodana je odgovarajuća koncentracija oksidansa i podešena mu je pH-vrijednost. Svaki pokus provodio se minutu s izuzimanjem uzoraka svakih 10 sekundi. Uzorci su zatim analizirani na tekućinskom kromatografu visoke djelotvornosti te se na temelju rezultata pratila kinetika razgradnje prisutnog DBP-a.

Iz dobivenih rezultata vidljiva je prikladnost naprednih oksidacijskih procesa za uklanjanje DBP-a iz vodenog medija. Također se može zaključiti da izbor i koncentracija korištenog oksidansa te pH-vrijednost sustava utječu na razgradnju DBP-a. Optimalni uvjeti razgradnje su za oba dodana oksidansa bili pri najvećoj ispitivanoj koncentraciji oksidansa od 4 mM i pH-vrijednosti 7.

Ključne riječi: vodeni medij, dibutil ftalat, razgradnja, napredni oksidacijski procesi

Summary

Phthalates are esters of phthalic acid and appropriate aliphatic alcohol. These volatile liquids are commonly added to plastics to increase their softness, durability and flexibility. They have become widespread in the environment. Their presence in aquatic and terrestrial environments is a growing problem. Namely, phthalates are known endocrine disruptors. Therefore, for some time, scientists all over the world have been searching for a suitable method for their removal. The most commonly present phthalates in aquatic environment are: di(2-ethylhexyl) phthalate, butyl benzyl phthalate, dibutyl phthalate (DBP), and diisobutyl phthalate.

In this research, the applicability of advanced oxidation processes in decomposition of DBP in water was tested. Photooxidative treatment was applied: water solutions of DBP were exposed to UV irradiation and hydrogen peroxide or sodium persulfate as the oxidants. The impact of the pH value and concentration of added oxidants on the rate of degradation and decomposition of DBP was examined (using full factorial design of the experiment).

Appropriate concentration of oxidant was added into each water sample and the pH value was set to predefined value. Each experiment lasted one minute and sampling was done every ten seconds. The samples were later analyzed using high-performance liquid chromatograph. Afterwards, degradation kinetics of the present DBP was determined.

The obtained results indicated that advanced oxidation processes are suitable for removal of DBP from aqueous medium. The type and the concentration of selected oxidant, as well as pH value of the solution, greatly affected the degradation process. The optimal degradation conditions for both added oxidants were at the highest tested oxidant concentration of 4 mM and at pH value of 7.

Keywords: aqueous medium, dibutyl phthalate, removal, advanced oxidation processes

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. Uvod | 1 |
| 2. Teorijski dio | 2 |
| 2.1. Ftalati | 2 |
| 2.1.1. Dibutil ftalat | 3 |
| 2.2. Metode uklanjanja dibutil ftalata iz vodenog medija | 4 |
| 2.2.1. Napredni oksidacijski procesi | 6 |
| 2.3. Dizajn eksperimenta | 10 |
| 2.3.1. Potpuni faktorski dizajn eksperimenta..... | 11 |
| 2.3.2. Zasićeni faktorski dizajn eksperimenta..... | 13 |
| 2.3.3. Plackett-Burmanov dizajn..... | 13 |
| 2.3.4. Centralni kompozitni dizajn..... | 13 |
| 2.3.5. Box-Behnkenov dizajn..... | 14 |
| 2.3.6. Taguchijev dizajn..... | 14 |
| 3. Eksperimentalni dio | 15 |
| 3.1. Popis kemikalija i instrumentacije | 15 |
| 3.2. Priprema otopina | 15 |
| 3.3. Potpuni faktorski dizajn eksperimenta | 16 |
| 3.4. Uklanjanje dibutil ftalata naprednim oksidacijskim procesima | 17 |
| 3.4.1. Ispitivanje utjecaja UV zračenja | 17 |
| 3.4.2. Ispitivanje utjecaja pH-vrijednosti i koncentracije oksidansa..... | 17 |
| 4. Rezultati i rasprava | 19 |
| 4.1. Ispitivanje utjecaja UV zračenja | 19 |
| 4.2. Ispitivanje utjecaja pH-vrijednosti i koncentracije oksidansa | 19 |
| 5. Zaključak | 29 |
| 6. Literatura | 30 |
| Životopis | 35 |

1. Uvod

Voda je esencijalna za život svih organizama na zemlji. Poboljšana opskrba vodom i obrada vode te bolje upravljanje već dostupnim i postojećim vodnim resursima može uvelike pridonijeti smanjenju siromaštva i značajno potaknuti ekonomski rast zemalja. Prema statistici Svjetske zdravstvene organizacije (engl. *World Health Organization*, WHO) iz 2017. godine, 71 % ukupne svjetske populacije imalo je osigurano i koristilo je sigurnu i pitku vodu koja je bila široko i lako dostupna kad je bila potrebna te nije bila onečišćena. Predviđa se da će do 2025. polovina svjetskog stanovništva živjeti u područjima oskudnim vodom bilo poradi zagađenja, klimatskih promjena ili prekomjernog iskorištavanja postojećih izvora vode. Upravo zbog toga, na važnosti dobivaju tehnike obrade otpadnih voda. [1]

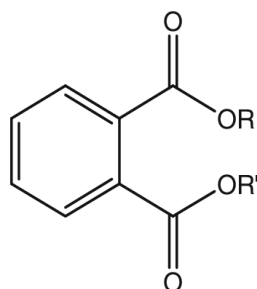
Jedni od glavnih onečišćivala u morskome okolišu su plastika i mikroplastika. Zbog vrlo široke upotrebe plastičnih proizvoda, nepropisnog odlaganja korištene plastike i ljudskog nemara, veći dio proizvedene plastike završava u jezerima, morima, oceanima, odnosno vodenom mediju te u tlu i svim ostalim sastavnicama okoliša. [2] Nakon što završi u prirodi, plastika podliježe nizu procesa razgradnje te zbog toga dolazi do njezinog usitnjavanja. Time nastaje mikroplastika koju zbog svoje male veličine organizmi poput riba unose u sebe i u prehrambeni lanac te koja onda u konačnici završava u tijelu čovjeka. [3] Mikroplastika vrlo je štetan oblik plastike koji zbog svojih toksičnih svojstava narušava ljudsko zdravlje i zdravlje ostalih živih organizama. Uz to je vrlo dobar adsorbens zbog male veličine čestica i velike specifične površine. Tako na sebe može vezati većinu štetnih tvari koje se nađu u njezinoj blizini, što je čini još štetnijom za žive organizme. [4] Mikroplastiku predstavljaju krhotine plastike, odnosno sitne plastične čestice veličine manje od 5 mm. [5] Mikroplastika se dijeli na: primarnu i sekundarnu. Primarna mikroplastika je ona koja je s namjerom napravljena u mikro veličini i zbog toga se koristi u praškastom obliku te u obliku peleta, kuglica, vlakana u industrijskim materijalima, kozmetici i proizvodima za osobnu njegu. Sekundarna mikroplastika nastaje kao produkt raspada plastike pod utjecajem sunca, korozije, valova, vjetra te međusobnog trenja čestica u vodama i sedimentu. [4]

Dvije najčešće komponente koje se nalaze u mikroplastici su bisfenol A (BPA) i ftalati od kojih su najčešće prisutni: bis(2-etilheksil) ftalat (DEHP), benzil-butil ftalat (BBP), dibutil ftalat (DBP) i diizobutil ftalat (DIBP). Obje ove skupine spojeva dokazano djeluju kao endokrini disruptori i imaju štetan utjecaj na čovjeka i okoliš. [6]

2. Teorijski dio

2.1. Ftalati

Ftalati su esteri ftalne kiseline i alifatskih (lančanih) alkohola. Općenita struktura ftalata prikazana je na slici 1.



Slika 1. Opća struktura formula ftalata

Ftalati su hlapljivi spojevi (tekućine) sintetičkog podrijetla, a najčešće se koriste kao dodaci različitim plastičnim masama radi poboljšanja njihovih mehaničkih svojstava, savitljivosti i rastezljivosti te mekoće. Također su poznati kao omekšivala ili plastifikatori. S obzirom na područje njihove primjene mogu se podijeliti u tri skupine: vinilne plastifikatore, plastifikatore koji se koriste za polimere koje ne sadrže polivinil klorid i plastifikatore za ostale manje specijalizirane primjene. [7] Ovisno o alkoholu koji čini alkilni lanac, ftalati imaju široki raspon svojstava i zbog toga se upotrebljavaju u: kozmetici, farmaceutskim proizvodima, medicinskim uređajima, građevinskim materijalima, igračkama, u sastojcima hrane, materijalima za pakiranje, tinti i ljepilu. [8,9]

Zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava ftalati nisu kemijski vezani za polimere stoga su vrlo mobilni. Tako mogu lako migrirati iz gotovih plastičnih proizvoda (na primjer ambalaža) ili prilikom procesa proizvodnje u prostor koji ih okružuje (hranu, pića, vodu za piće). Na taj način dospjevaju u okoliš te su stoga opasni za čovjeka.

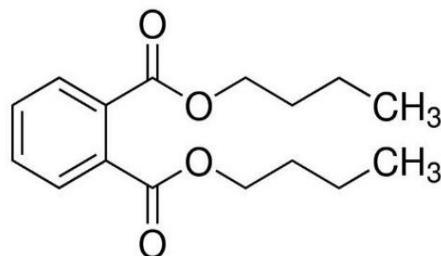
Topljivost ftalata u vodi je mala i smanjuje se povećanjem broja atoma ugljika u ugljičnom lancu. Oni s malim molekulskim masama bit će jako hlapljivi i vrlo brzo će hlapiti u čistom stanju, ali vrlo sporo u vodenoj otopini. Ftalati prisutni u atmosferi apsorbirat će se u obliku aerosol čestica u vegetaciju i tlo. [10] Osim što mogu štetno utjecati na okoliš, jednako tako mogu i na ljudsko zdravlje. Ftalati mogu imati štetan i toksičan učinak na bubrege, jetra, i općenito mogu djelovati kao endokrini disruptori zbog čega štetno utječu na reproduktivni

sustav. Također mogu oštećivati respiratorni sustav, uzrokujući astmu i rinitis te štetno djelovati na kožu. [11,12]

Ljudi su najviše izloženi ftalatima putem hrane, zatim udisanjem prašine i zraka. Zbog toga su za pojedine ftalate određeni prihvatljivi dnevni unosi odnosno njihove maksimalne količine koje se mogu unositi u organizam na dnevnoj bazi (engl. *tolerable daily intake*). [13] Zbog njihovog štetnog utjecaja, različitim direktivama je ograničena količina određenih ftalata prisutnih u plastičnim proizvodima. Tako je Uredbom komisije Europske Unije (EU) iz 2018. godine predloženo ograničavanje stavljanja na tržište proizvoda koji sadrže DEHP, DBP, BBP i DIBP u koncentraciji jednakoj ili većoj od 0,1 % pojedinačno ili u bilo kakvoj kombinaciji u takvim plastificiranim materijalima. Također predložena su izuzeća ograničenja za proizvode koji se upotrebljavaju isključivo na otvorenom bez duljeg dodira s kožom ili sluznicom, za proizvode obuhvaćene važećim EU zakonodavstvom i proizvode koji su već stavljeni na EU tržište, za određene proizvode namijenjene isključivo za industrijsku i poljoprivrednu uporabu te mjerne uređaje. [14]

2.1.1. Dibutil ftalat

DBP je sintetizirani ftalat koji se dobiva reakcijom alkohola *n*-butanola (C_4H_9OH) s anhidridom ftalne kiseline ($C_6H_4(CO)_2O$). DBP je bitan plastifikator zbog širokog raspona uvjeta u kojima ostaje u tekućem stanju i niske toksičnosti te se upotrebljava jer povećava mekoću i korisnost tvrdih te često korištenih plastika, kao na primjer polivinil klorida. [15] Često se koristi i pri proizvodnji kozmetike, proizvoda za osobnu njegu, lakova, bojila, adheziva i sličnog. [16] U elementarnom stanju i pri sobnoj temperaturi, DBP je bezbojna uljasta i masna tekućina (iako su komercijalno upotrebljavani uzorci često svijetlo žute boje). [15] Kemijska formula DBP-a je $C_{16}H_{22}O_4$. Strukturna formula prikazana je na slici 2.



Slika 2. Strukturna formula dibutil ftalata

DBP je goriva tekućina koja se mora predgrijati da bi se zapalila. Njegovom termičkom razgradnjom, ovisno o uvjetima, nastaju nadražujući i otrovni plinovi i pare: anhidrid ftalne kiseline, ugljični dioksid i monoksid i drugi. Pri atmosferskom tlaku i normalnim temperaturama, opasnost od isparavanja DBP-a i stvaranja eksplozivnih smjesa sa zrakom praktički ne postoji. [17]

DBP može štetno utjecati na zdravlje i najčešće u organizam ulazi: disanjem (nadražuje nosne sluznice i gornje dišne putove), dodirrom s kožom te gutanjem. [17] Utvrđeno je da DBP utječe na reproduktivni sustav i može štetno djelovati na nerođenu djecu. [18] Međutim, zbog relativno niske toksičnosti, potrebno je dugotrajno izlaganje ili izlaganje velikim količinama DBP-a da bi se stvorili štetni učinci po zdravlje. [16]

2.2. Metode uklanjanja dibutil ftalata iz vodenog medija

Zbog svojeg nepoželjnog i negativnog utjecaja na ljude te vodenu floru i faunu, DBP se mora ukloniti iz vodenog medija u kojem može biti prisutan. Neke od korištenih metoda njegovog otklanjanja su: biološko otklanjanje, otklanjanje korištenjem sorpcije i filtracijske metode, te kemijske metode obrade i uklanjanja.

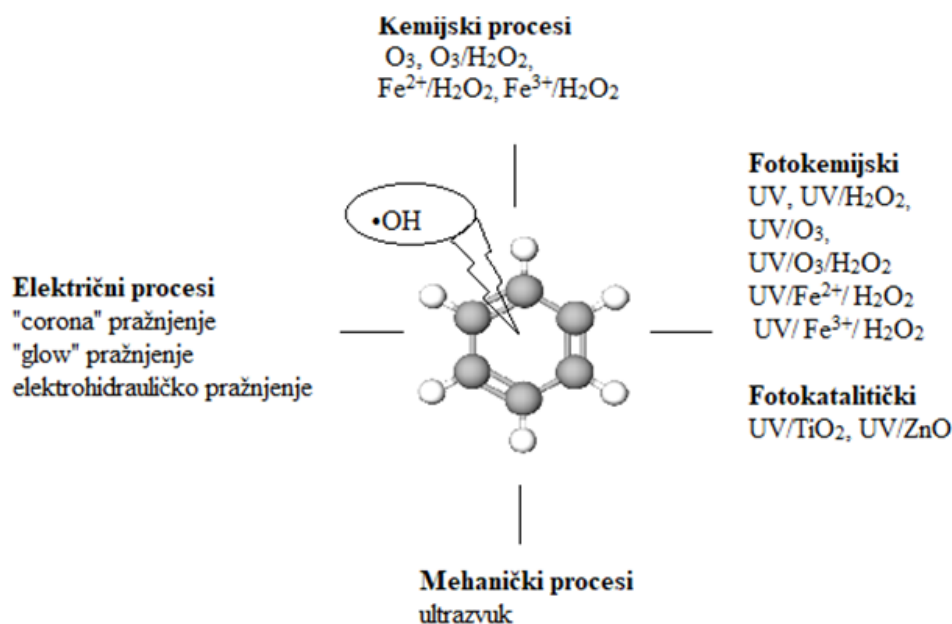
Biološko uklanjanje ili biodegradacija može se vršiti na način da se DBP otklanja iz vodenog medija pomoću morskih organizama, te različitih sojeva gljivica i bakterija ili gutanjem i probavom kroz sustav morskih organizama. [19] Općenito, biodegradacija se definira kao mogućnost i kapacitet jedne ili više kultura mikroorganizama da koriste sintetičke polimere kao izvor ugljika. [20] Dva ključna mehanizma (koraka) biodegradacije su dostupnost ftalnih diestera, koja ovisi o duljini alkilnog lanca estera te njihova hidroliza u odgovarajuće ftalne monoestere. [21,22] Uklanjanje pomoću morskih organizama je pogodno jer su DBP, i mikroplastika općenito, bogati izvor ugljika za hranjenje morskih organizama. Zbog korištenja toga ugljika kao hrane dolazi do porasta količine ugljikohidrata u stanicama tih organizama i raste njihova sklonost prianjanja na površinu mikroplastike što poboljšava proces uklanjanja. [20] Na uspješnost biološkog otklanjanja pomoću bakterija može se utjecati reguliranjem reakcijskih uvjeta kao što su: koncentracija prisutnog DBP-a, temperatura, udio vlage i pH-vrijednost. Tako je na primjer za bakterijski soj *Enterobacter* optimalna pH-vrijednost oko 7,0 dok je optimalna temperatura od 30 do 35 °C. Također se pokazalo da koncentracija DBP-a u ovom slučaju nije imala utjecaj na efikasnost njegovog uklanjanja dok se povećanjem udjela vlage poboljšala mogućnost njegovog uklanjanja. [23]

Kemijske metode obrade i uklanjanja uglavnom se sastoje od korištenja aglomeracije i koagulacije kako bi se formirale veće čestice (flokule) onečišćivala te se na taj način lakše odvojile. [19] Koagulacija i aglomeracija postupci su obrade koji se vrše dodatkom odgovarajućih kemikalija (koagulansa) koje omogućuju nastajanje većih čestica onečišćivala. Kada je otopina koloidno nestabilna (tj. brzina agregacije nije zanemariva), stvaranje agregata naziva se koagulacija ili flokulacija, dok je aglomeracija reverzibilni proces. [24] Ovi procesi uključuju korištenje soli na bazi željeza i aluminija te drugih sličnih soli. [25] Efikasnost uklanjanja može se regulirati promjenom koncentracije i vrste koagulansa te promjenom pH-vrijednosti. [26]

Neke od metoda uklanjanja koje se baziraju na sorpciji i korištenju filtracijskih metoda su: sorpcija na zelene alge, korištenje membranske tehnologije, korištenje naprednih filtracijskih tehnologija u postrojenjima za obradu otpadnih voda i slične. [19] Uklanjanje sorpcijom na zelene alge izravno je ovisno o površinskom naboju čestica koje se uklanjaju. S obzirom na to pozitivno nabijene čestice imaju veću tendenciju da se efektivnije sorbiraju na površinu zelenih algi zbog određenih anionskih polisaharida prisutnih u kemijskoj strukturi algi. [27] Kod uklanjanja membranskim tehnologijama najčešće se koriste dinamičke membrane i membranski bioreaktori odnosno membranski biološki reaktori. Dinamička membrana (naziva se i sekundarna membrana) formira se na nekom temeljnom potpornom materijalu kao na primjer na tkanini za filtriranje ili membranskoj mrežici kada filtrirana otopina sadrži flokule ili čvrste čestice. [28] Membranski biološki reaktor vrši tretman otpadnih voda koji kombinira korištenje sustav membranske filtracije i procese aktivnog mulja. Reaktor je suspendirane biomase s poroznom membranom; kod kojeg krajnja kvaliteta tretmana ovisi o poroznosti korištene membrane. Takvi sustavi kombinacija su tradicionalne biološke obrade aktiviranog mulja s postupkom membranske filtracije i pružaju visoku razinu suspendiranih krutina te omogućuju uklanjanje bakterija bez sekundarne sedimentacijske komore. [29] Formiranje dinamičke membrane je lakše pri višim koncentracijama čestica i većim ulaznim protocima. Učinkovitost otklanjanja čestica preko membrane ovisi o veličini i koncentraciji čestica, ulaznom protoku i izdržljivosti korištene membrane. Kombinirano korištenje bioloških procesa razgradnje i poroznih membrana može povećati efikasnost uklanjanja čak i do 99,9 %. Za postizanje višeg stupnja učinkovitosti membranski bioreaktori koriste se istovremeno s drugim fizikalno-kemijskim tretmanima obrade. Sorpcijske i filtracijske metode imaju dobru efikasnost pri obradi medija koji sadrži mikroplastiku, ali najčešće se kombiniraju s sedimentacijskim i biološkim procesima razgradnje. [19]

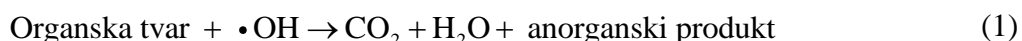
2.2.1. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (NOP) naziv su za skup kemijskih procesa koji se primjenjuju prilikom obrade voda onečišćenih prvenstveno organskim tvarima. U NOP procesima utroškom energije (kemijske, električne ili energije zračenja) nastaju reaktivni međuprodukti odnosno radikali visokog oksidacijskog potencijala koji zatim neselektivno reagiraju i razgrađuju teško razgradiva organska onečišćivala u manje toksične spojeve. [30] Najprimjenjiviji AOP procesi navedeni su na slici 3.



Slika 3. Najčešće zastupljene vrste naprednih oksidacijskih procesa

Općenito, NOP procesi visoko su efektivni procesi obrade vode za uklanjanje otpornih, inhibitorskih te slabo biorazgradivih ili kemijski vrlo stabilnih onečišćivala. Primjenom naprednih oksidacijskih procesa u idealnom slučaju, odnosno uz odgovarajuće reakcijske uvijete i dovoljno veliko vrijeme kontakta, moguće je mineralizirati ciljano onečišćivalo do ugljikovog dioksida CO₂ koji je najstabilniji finalni produkt kemijske oksidacije, vode H₂O i anorganskih produkata. [31]



Hidroksilni radikali ($\bullet\text{OH}$) su neselektivni i veoma efektivni radikali sveprisutni u prirodi. Ponašaju se kao elektrofilni s redukcijskim potencijalom od 2,8 V (s obzirom na potencijal odmah su iz fluora kao najreaktivnijeg). Zbog toga brzo oksidiraju širok raspon

onečišćivala prisutnih u otpadnoj vodi napadajući dvostruke veze i aromatske prstene ili oduzimaju vodikov atom alifatskom ugljiku. [32]

Mehanizam naprednih oksidacijskih procesa može se podijeliti u tri dijela:

1. nastanak i formiranje •OH radikala,
2. inicijalni napad •OH radikala na ciljanu molekulu i njezin raspad,
3. naknadni napadi •OH radikala dok se uz odgovarajuće uvjete ne dogodi mineralizacija.

Velika prednost naprednih oksidacijskih procesa u odnosu na biološke i kemijske procese razgradnje je u tome što su oni puno povoljniji za okoliš jer ne proizvode velike količine opasnog mulja (kao što je to u procesima s aktivnim muljem) te ne prenose onečišćujuće tvari iz jedne faze u drugu (kao što je to slučaj kod adsorpcije i kemijskih metoda precipitacije). [31] Kako •OH radikali mogu nastati pod utjecajem električne, mehaničke, kemijske energije ili energije zračenja, tako se i napredni oksidacijski procesi mogu podijeliti na električne, mehaničke, kemijske te fotokemijske i fotokatalitičke procese. U kemijske procese se ubrajaju procesi koji uključuju uporabu ozona i/ili vodikovog peroksida, Fentonov proces ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), te oni uz prisutnost nekih katalizatora. Fotokemijski i fotokatalitički procesi uključuju nastajanje •OH radikala primjenom najčešće solarnog zračenja i ultraljubičastog (UV) zračenja uz prisutnost odgovarajućeg katalizatora (TiO_2 , ZnO ...) ili oksidansa (ozona i/ili vodikovog peroksida). •OH radikali također mogu nastati i uslijed upotrebe električne energije tijekom visokonaponskog električnog pražnjenja u kapljevitom mediju, kao i uslijed mehaničke energije (korištenjem ultrazvuka). U praktičnoj primjeni NOP procesi pokazuju visoku fleksibilnost jer se mogu koristiti zasebno ili u međusobnoj kombinaciji ili pak u kombinaciji s nekim od klasičnih procesa obrade. [33]

U praksi se često koriste napredni oksidacijski procesi koji kombiniraju UV zračenje i dodatak nekog oksidansa. [34] UV zračenje obuhvaća elektromagnetske valove valnih duljina od približno 10 do 400 nm, tj. nalazi se između rendgenskoga zračenja i ljubičastoga dijela vidljive svjetlosti. [35] Zbog toga se UV zračenja primjenjuje kod onečišćivala koji snažno apsorbiraju te valne duljine. Većina takvih onečišćivala ima dvostruke veze ili konjugirane dvostruke veze koje sadrže atome dušika, kisika ili ugljika i karakterizira ih postojanje delokaliziranih π -elektrona. [32] Međutim, korištenje UV zračenja prati niz ograničenja:

- a) vodena otopina mora biti tretirana na odgovarajući način da se omogući što veća transmisija UV svjetla,

- b) ukoliko se prekorači ili ne postigne optimalna količina •OH radikala dolazi do usporavanja reakcije razgradnje organskog onečišćivala,
- c) prisutnost teških metala i uljnog onečišćenja oslabljuje UV zračenje,
- d) ako se kombiniraju različite metode uz korištenje samog UV zračenja, produžuje se trajanje reakcije,
- e) korištenjem samo UV zračenja veća je potrošnja energije u odnosu na ostale napredne oksidacijske procese.

Korištenjem UV zračenja mogu se selektivno reducirati neke organske tvari, ali ono samo nije dovoljno efektivno za uklanjanje onečišćivala. Zbog toga se gotovo uvijek koristi u kombinaciji s ostalim naprednim oksidacijskim procesima. [32] Sami H₂O₂ i ostali oksidansi također ne pokazuju oksidacijski afinitet prema organskom opterećenju prisutnom u vodi. No, u kombinaciji s UV zračenjem, omogućuju bolje i efektivnije otklanjanje organskog onečišćenja prisutnog u vodenom mediju.

Pokazalo se da NOP procesi u kojem se kombinira UV zračenje i dodatak H₂O₂ (oksidansa) imaju veću učinkovitost uklanjanja onečišćivala u usporedbi sa samim UV procesom. Dolazi do nastanka veće količine •OH radikala zbog fotolize prisutnog vodikova peroksida kao posrednika te je zato omogućena bolja razgradnja prisutnog onečišćivala. [34] Primjena ovog procesa temelji se na dva mehanizma. Prvi je apsorpcija energije UV zračenja koja dovodi do pobuđivanja molekula prirodne organske tvari i njihovog prijelaza iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje te rezultira pucanjem veza:



Drugi mehanizam je reakcija prirodne organske tvari (supstrata) s •OH radikalima koji su nastali fotolitičkim cijepanjem veza vodikovog peroksida:



Nedostatak ovakvog kombiniranog naprednog oksidacijskog procesa je što •OH radikali često reagiraju i s ostalim sastavnicama prisutnima u vodi. Pri tome dolazi do radikalnog čišćenja odnosno uklanjanja •OH uslijed čega je manji broj radikala dostupan za oksidaciju željenog onečišćivala. [36] Još jedan nedostatak je što H₂O₂ ima relativno nizak molarni apsorpcijski koeficijent od 19,6 M⁻¹ cm⁻¹ pri valnoj duljini od 254 nm. Takva niska vrijednost apsorpcijskog koeficijenta indicira da H₂O₂ apsorbira manju količinu emitiranog UV zračenja i da nastaje manje •OH radikala. Zbog toga koncentracija H₂O₂ ima važnu ulogu

te je potrebna dodati veću količinu H_2O_2 kako bi se osiguralo stvaranje dovoljne i željene količine radikala. [30] U ovom radu korišteni su takvi kombinirani napredni oksidacijski proces u kojima se koristila kombinacija UV zračenja i H_2O_2 , odnosno $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, kao oksidansa. Korištenje ovakvih kombiniranih naprednih oksidacijskih procesa pokazalo se učinkovitim za uklanjanje i razgradnju DBP-a iz vodenog medija.

Pokazalo se da korištenjem sunčevog zračenja ili umjetnog UV zračenja kao prirodnog izvora UV svjetlosti uz dodatak $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ odnosno $\text{Fe}(\text{III})$ prilikom obrade vodene otopine, 85 % prisutnog DBP-a se razgrađuje u vremenskog intervalu od 90 minuta. Mjerenje se provodilo s 60 mL vodene otopine pri valnim duljinama od 296, 313, 334 i 365 nm uz korištenje 20 % $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ otopine (koncentracije $6 \cdot 10^{-5}$ M) i 65% $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ otopine (koncentracije $1,95 \cdot 10^{-4}$ M) pri $\text{pH} = 3,10$ i koncentraciju otopine DBP-a od $3 \cdot 10^{-5}$ M. Kontrolni parametar je bila koncentracija $\text{Fe}(\text{III})$, odnosno $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ iona, zbog toga što prisutnost $\text{Fe}(\text{III})$ povećava fotoaktivnost i stvara dodatne $\bullet\text{OH}$ radikale. Također pokazalo se da koncentracija DBP-a nije imala utjecaja na razgradnju te da je razgradnja prisutnog DBP-a bila bolja što je bila manja valna duljina. [37]

U drugom istraživanju [38] se ispitivao utjecaj kombiniranog naprednog oksidacijskog procesa UV zračenja uz dodatak H_2O_2 na raspad i razgradnju DBP-a prisutnog u vodi. Eksperiment se provodio uz korištenje UV zračenja pri valnoj duljini od 254 nm i sobnoj temperaturi. Dodatak H_2O_2 bio je u rasponu koncentracija od 0,5 mM do 2,0 mM uz optimalnu koncentraciju H_2O_2 od 1,0 mM. Inicijalna koncentracija DBP-a bila je 1,0 μM te vrijednost $\text{pH} = 7,6 \pm 0,1$. Koncentracija DBP-a bila je u rasponu od 0,8 do 1,5 μM i pH -vrijednost bila je u rasponu od 5,53 do 9,92. Za navedene optimalne vrijednosti promatranih parametara dobivena je bila učinkovitost uklanjanja DBP-a od 77,1 %.

U istraživanju iz 2006. [39], DBP se uklanjao iz vodene otopine pomoću UV zračenja uz dodatak H_2O_2 i Fe^{3+} iona. Pokusi su se radili na pH -vrijednostima od 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 i 4,0 te uz koncentraciju DBP-a od 5,0 mg/L, dodatak H_2O_2 od $3,15 \cdot 10^{-5}$ M/min i početnu koncentraciju Fe^{3+} od $3,60 \cdot 10^{-4}$ M. Kako bi se ispitao utjecaj koncentracije Fe^{3+} na kvalitetu razgradnje, u eksperiment su se uvodile različite koncentracije Fe^{3+} iona: $9,01 \cdot 10^{-5}$, $1,80 \cdot 10^{-4}$, $2,70 \cdot 10^{-4}$, $3,60 \cdot 10^{-4}$, $4,50 \cdot 10^{-4}$ i $5,41 \cdot 10^{-4}$ M. Kako bi se ispitao utjecaj koncentracije H_2O_2 na kvalitetu razgradnje, otopina H_2O_2 dozirala se različitim brzinama u reaktor: $3,95 \cdot 10^{-6}$, $7,90 \cdot 10^{-6}$, $1,58 \cdot 10^{-5}$, $3,15 \cdot 10^{-5}$, $4,74 \cdot 10^{-5}$ i $5,54 \cdot 10^{-5}$ M min^{-1} . Na temelju toga određeni su optimalni uvjeti za provedbu procesa razgradnje: koncentracija Fe^{3+} od $4,50 \cdot 10^{-4}$ M, brzina doziranja H_2O_2 od $4,74 \cdot 10^{-5}$ M/min te vrijednost $\text{pH} = 3,0$. Prilikom provođenja razgradnje

korištenjem UV zračenje valne duljine od 312 nm uz osigurane optimalne radne uvjete postiže se 92,4 %-tna mineralizacija, odnosno postiže se efikasnost razgradnje prisutnog DBP-a (koncentracije 5 mg/L) od 92,4 % uz reakcijsko vrijeme od 90 minuta.

Još jedna moguća kombinacija prilikom korištenja naprednih oksidacijskih procesa je proces u kojem se kombinira korištenje UV zračenja i dodatka Fentonovog reagensa kako bi se omogućila razgradnja DBP-a prisutnog u onečišćenoj vodi. Fentonov reagens smjesa je Fe^{2+} iona željeza i vodikova peroksida H_2O_2 . Prilikom mjerenja pH-vrijednost je bila u rasponu od 2,5 do 3,0, a kako bi se ispitao utjecaj temperature, mjerenja su se provodila pri 25 i 45 °C. Dodani Fentonov reagens sadržavao je 0,1 mM otopinu Fe^{2+} iona i 2 mM otopinu H_2O_2 , a onečišćena voda 0,02 mM DBP-a. Preostala koncentracija DBP-a mjerila se nakon proteklih 15, 30,45 i 60 minuta. Iz dobivenih rezultata moglo se zaključiti da je proces obrade u kojem se koristi UV zračenje u kombinaciji s dovođenjem topline ili dodatkom H_2O_2 kao oksidansa pogodniji nego onaj u kojem se koristi kombinacija UV zračenja i Fentonovog reagensa. Učinkovitost uklanjanja DBP-a u procesu s dovođenjem topline ili dodatkom H_2O_2 bila je 90 % dok je učinkovitost uklanjanja s Fentonovim reagensom bila 70 %. [40]

Prilikom korištenja samo UV svjetlosti za ozračivanje vode koja sadrži DBP i regulacijom pH-vrijednosti, postignuta je vrlo visoka učinkovitost razgradnje DBP-a. U istraživanju iz 2005. promatrala se razgradnja DBP-a pod utjecajem UV zračenja valne duljine 254 nm u širokom području pH-vrijednosti od 3,0 do 11,0. Kako bi se ispitao i utvrdio utjecaj pH-vrijednosti na proces, mjerenje se radilo s koncentracijama DBP-a od 2,0, 4,0 i 10,0 μM . Utvrđeno je da je pri vrijednosti $\text{pH} = 3,0$ te optimalnu koncentraciju DBP-a u iznosu od 4 μM moguće razgraditi više od 90 % prisutnog DBP-a unutar vremena zračenja od jednog sata. [41]

2.3. Dizajn eksperimenta

Upotreba statističkih metoda planiranja pokusa može znatno povećati efikasnost samog eksperimentalnog procesa te dovesti do pouzdanijih i boljih zaključaka. Dizajn eksperimenta koristi se s ciljem provedbe procesa na željeni način, dobivanja produkata željenih karakteristika, razumijevanja utjecaja faktora i/ili modeliranja veza između njih, po mogućnosti uz što manji broj eksperimenata i samim time uz financijsku uštedu. Odnosno cilj je dobiti što više informacija o istraživanom sustavu uz minimum eksperimentalnog i financijskog angažmana. Izbor vrijednosti nezavisnih varijabli ima velik utjecaj na procjenu

utjecaja faktora. Faktori u dizajnu eksperimenta mogu biti kvantitativni ili kvalitativni. Da bi se osigurala precizna procjena utjecaja, potrebno je podatke prikupiti na pravilan način, što ovisi o izabranom dizajnu pokusa. [42]

Dobro planiran pokus karakteriziraju: efikasnost u prepoznavanju bitnih faktora i uklanjanju nebitnih faktora iz pokusa, usmjerenost prema zadanome cilju, uključenost svih čimbenika koji mogu utjecati na ono što analiziramo pokusom, multidisciplinarna analiza problema (razvoj, proizvodnja, osiguranje kvalitete, statistika...) te dobivanje maksimalne informacije s minimalnim brojem izvođenja pokusa. Uvijek treba imati na umu postojanje takozvanih „šum“ varijabli. To su nama nemjerljive i nepoznate ulazne varijable koje mogu utjecati na izlaznu varijablu. Prilikom planiranja pokusa statistikom se koristimo na početku i na kraju. Na početku ćemo s pomoću statistike izraditi optimalan plan pokusa, a na kraju, nakon izvođenja pokusa prema tome planu, statistički ćemo obraditi dobivene rezultate pokusa. [43]

Najčešće se koriste sljedeće metode dizajna eksperimenta: potpuni faktorski dizajn, djelomični faktorski dizajn, zasićeni faktorski dizajn, Plackett-Burmanov dizajn, dizajn pokusa za opis nelinearnih odziva, računalom generirani planovi, Taguchijeva metoda osmišljavanja eksperimenta, centralni kompozitni dizajn i Box-Behnkenov dizajn. [42,44]

2.3.1. Potpuni faktorski dizajn

U faktorskom planiranju proučava se utjecaj promjene razina različitih faktora na proces. Svaka replikacija ili ponovno ispitivanje uzima u obzir sve moguće kombinacije promjena razina faktora. Efikasno i učinkovito faktorsko planiranje osigurava da se uz minimalni broj provedenih pokusa generira maksimalna količina informacija o utjecaju ulazne varijable na izlazne podatke procesa. [45] Upotreba potpunog faktorskog dizajna omogućuje istovremeno određivanje neograničenog broja čimbenika te utvrđivanje utjecaja osjetljivosti pojedinih čimbenika i stupanj njihova međusobnog djelovanja odnosno utjecaj njihovog međudjelovanja. [42] Broj izvedenih pokusa N , definiran je brojem faktora i njihovih razina te se može izračunati kao $N = n^k$ pri čemu je n broj razina, a k broj faktora. [46]

U praksi najprimjenjiviji i najjednostavniji je faktorski dizajn s varijacijom faktora na dvije razine. To osigurava mali broj pokusa čiji je ukupni broj definiran s $N = 2^k$. [42] Da bi se istražio utjecaj broja faktora u potpunom faktorskom dizajnu potrebno je provesti 2^k pokusa. [47] Najčešće korištene vrste potpunog faktorskog dizajna na dvije razine su s dva

faktora ($k = 2$) i tri faktora ($k = 3$). Za potpuni faktorski dizajn na dvije razine s dva faktora biti će potrebna izvršiti ukupno četiri pokusa ($2^2 = 4$). Uz pretpostavku da su oba faktora (A i B) kvantitativna (poput tlaka, temperature, vremena i sl.), regresijski model bio bi:

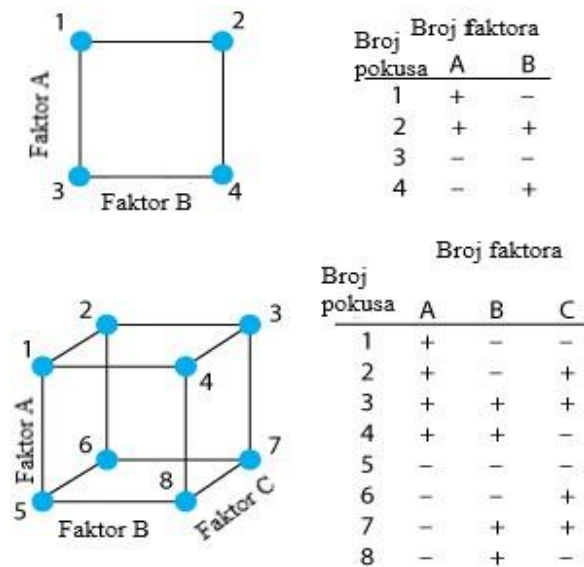
$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (5)$$

gdje je x_1 je varijabla koja predstavlja faktor A, x_2 varijabla koja predstavlja faktor B, y odziv, β regresijski parametri, a ε nasumična pogreška. [48]

Za faktorski dizajn na dvije razine s tri faktora biti će potrebno izvršiti ukupno osam pokusa ($2^3 = 8$). Budući da postoje tri glavna faktora (A, B, C), uključujući njihova međudjelovanja regresijski model glasi [49]:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \varepsilon \quad (6)$$

Dva primjera potpunog faktorskog dizajna na dvije razine prikazana su na slici 4.



Slika 4. Potpuni faktorski dizajn na dvije razine s: dva faktora (gore) i tri faktora (dolje)

Potpuni faktorski dizajn na dvije razine s tri faktora često se koristi za proučavanje robusnosti procesa. [47] Takav dizajn ima limitiranu primjenu i ne koristi se često za optimizaciju procesa osim onda kada postoji linearna ovisnost između faktora. [50] Budući da broj pokusa eksponencijalno raste s brojem faktora, općenito potpuni faktorski dizajn pokusa zahtjeva neprihvatljivo velik broj pokusa koji trebaju biti provedeni (uz veći broj faktora i više razina). [49] Više od pet faktora se kod potpunog faktorskog dizajna ne preporuča zbog obujma pokusa. [46] Djelomični faktorski dizajn se koristi ako dolazi do povećanja broja

faktora jer će se tada povećati i broj eksperimenata koje je potrebno provesti. U takvim slučajevima provodi se samo dio eksperimenata te se zbog toga gube informacije o nekim interakcijama između faktora. [51] Na taj je način moguće odabrati dio potpunog faktorskog dizajna i izostaviti određene pokuse. Upotreba djelomičnog faktorskog dizajna može drastično smanjiti broj potrebnih pokusa, uz mogućnost analize utjecaja faktora, no zanemaruju se međudjelovanja prvog ili višeg reda, ovisno o rezoluciji dizajna. [42]

2.3.2. Zasićeni faktorski dizajn

Zasićeni faktorski dizajn (engl. *saturated factorial design*) koristi se u slučajevima kada nam interakcije nisu bitne i ne zanimaju nas. To se obično događa kada nam je jedini cilj odrediti značajne faktore. Prilikom proučavanja novog procesa, može se dogoditi da ne znamo koji od mnogih mogućih faktora utječe na rezultat. U tom slučaju može se koristiti najmanji mogući dio n -razinskog dizajna. Često se koristi za određivanje zajedničkog utjecaja velikog broja faktora na varijancu u rezultatima procesa bez određivanja koji faktori imaju najviše učinka. [44]

2.3.3. Plackett-Burmanov dizajn

Plackett-Burmanov dizajn se koristi se zbog svoje mogućnosti analize velikog broja faktora uz relativno mali broj eksperimentalnih ciklusa, odnosno uz relativno mali broj potrebnih pokusa. [52] Primjenjuje se u preliminarnim pokusima kod kojih je potrebno iz velikog broja faktora izdvojiti one koji su utjecajni na dani odziv. [42] Nedostatak ovog dizajna je to što su uzorci preklapanja puno kompleksniji (ne sadrži definiranu relaciju), svaki glavni efekt biti će preklopljen sa svakom dvosmjernom interakcijom koja neće uključivati taj efekt. [53,54]

2.3.4. Centralni kompozitni dizajn

Centralni kompozitni dizajn (engl. *central composite design*, CCD) koristi se u svrhu smanjivanja broja pokusa potrebnih za opis nelinearnih sustava. Svaki faktor u dizajnu variran je na pet razina, ali se ne koriste sve kombinacije razina. Ukupni broj pokusa iznosi:

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (4)$$

Pri tome je k broj faktora, a n_0 broj ponavljanja srednje točke. [42] Velika prednost CCD dizajna je mogućnost sekvencijalnog izvođenja [48], ali se ne može uvijek primijeniti budući su vrijednosti razina često fizički limitirane na strogo definirane vrijednosti za određeni sustav ili proces. [42]

2.3.5. Box-Behnkenov dizajn

Box-Behnkenov dizajn je neovisni kvadratni dizajn jer nema ugrađen djelomični faktorski ili faktorski dizajn. Ovaj dizajn je rotirajući te zahtjeva 3 razine za svaki faktor. [49] Prednost uporabe ovakvog dizajna pokusa jest vidljiv u slučaju ograničenja eksperimentalnog prostora nemogućnošću izvođenja stanja pokusa na vrhovima eksperimentalnog prostora te smanjeni broj razina svakog faktora, a time i smanjeni broj stanja pokusa. [55,56] No, ima limitirani kapacitet za ortogonalno blokiranje i manju pouzdanost u usporedbi s CCD. [51]

2.3.6. Taguchijev dizajn

Taguchijeva metoda omogućuje brzo i točno pribavljanje tehničkih informacija, dizajniranje i proizvodnju visoko pouzdanih i kvalitetnih proizvoda i procesa po niskim cijenama, učinkovito optimiziranje izvedbi, kvalitete i cijene, razvoj fleksibilnih tehnologija za dizajniranje čitave skupine visoko kvalitetnih srodnih proizvoda, čime se znatno smanjuje ukupno vrijeme istraživanja, razvoja i isporuke. Daje prednost učinkovitoj primjeni inženjerskih strategija više nego upotrebi naprednih statističkih metoda. [57] Glavna ideja Taguchijeve metode je primjena tehnika planiranja pokusa s ciljem definiranja razina svih kontroliranih faktora koji proces čine robusnim čak i uz prisutnost šumova odnosno nekontroliranih faktora. Šumovi su glavni razlog pojave varijacije u sustavu. [42]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Popis kemikalija i instrumentacije

U tablici 1 naveden je popis kemikalija korištenih tijekom istraživačkog rada.

Tablica 1. Popis korištenih kemikalija

| Kemikalija | Formula | Čistoća | Proizvođač | Država |
|--------------------|--|---------------------|-----------------|--------|
| Acetonitril | CH ₃ CN | Otopina, HPLC grade | J.T. Baker | US |
| Dibutil ftalat | C ₁₆ H ₂₂ O ₄ | Otopina > 97 % | TCI EUROPE N.V. | BE |
| Mravlja kiselina | HCOOH | Otopina, 98 % | lach-ner | HR |
| Natrijev persulfat | Na ₂ S ₂ O ₈ | Krutina, > 99 % | BDH prolabo | UK |
| Vodikov peroksid | H ₂ O ₂ | Otopina, 30 %, p.a. | GRAM-MOL d.o.o. | HR |
| Metanol | CH ₃ OH | Otopina, HPLC grade | J.T. Baker | US |

Prilikom rada korištena je sljedeća instrumentacija:

- tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti LC-20ADXR sa SPD-20AV UV detektorom i LCMS 2020 masenim spektrometrom, Shimadzu, JP
- kromatografska kolona XBridge C18 3,5 μ m 4,6 \times 150 mm, Waters, US
- sustav za proizvodnju ultračiste vode, Milli Q, Reagent Grade Water System, Merck, DE
- analitička vaga A200S-A1, Sartorius, DE
- ultrazvučna kupelj, Rocker Scientific, TW
- pH elektroda BA 17, Boeco, DE
- pH metar 3510, Jenway, UK

3.2. Priprema otopina

Na početku je bilo potrebno pripremiti otopinu za razvoj metode na HPLC-u. Otopina se pripravlja otapanjem 2,6 mg DBP-a u 30 mL metanola nakon čega je razrijeđena do 100 mL destiliranom vodom.

Tako napravljena otopina služila je za razvoj metode analize na HPLC-u. Napravljene su dvije analize na HPLC-u sa tom istom otopinom i pošto su dobiveni isti kromatogrami u oboje analize moglo se zaključiti da je metoda razvijena. Nakon razvoja metode, bilo je potrebno napraviti vodenu otopinu DBP-a koja će služiti za ostale pokuse. Ona se pripremila otapanjem 10 mg DBP-a u 1 L destilirane vode. Pripravljena otopina stavila se u ultrazvučnu kupelj kako bi se homogenizirala te kako bi se pospješilo otapanje. Efektivna koncentracija tako pripremljene otopine odredila se analizom na HPLC-u, te je iznosila 4,65 mg/L. Time je pripremljena radna otopina DBP-a koncentracije 0,02 mM.

Kao mobilna faza za analizu na HPLC-u pripravljena je 0,1 %-tna otopina mravlje kiseline. Otopina je pripremljena otapanjem 2 mL koncentrirane mravlje kiseline u 2 L ultračiste vode. Kako bi se uklonili potencijalno otopljeni plinovi, otopina je stavljena na ultrazvučnu kupelj na otplinjavanje u periodu od 20 minuta.

3.3. Potpuni faktorski dizajn eksperimenta

U pokusu se varirao i pratio utjecaj promjene pH-vrijednosti i koncentracije dodanog oksidansa na odvijanje reakcije. Kao oksidansi korišteni su $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ i H_2O_2 . Pokusi su provedeni pri tri različite pH-vrijednosti: 4, 7 i 9. Oksidansi su dodavani u sljedećim omjerima u odnosu na početnu (efektivnu) koncentraciju DBP-a: 1:10, 1:105 i 1:200, odnosno u koncentracijama; 0,2 mM, 2,1 mM i 4,0 mM. Prema zadanim omjerima računala se masa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ i volumen otopine H_2O_2 koji je dodan (prikazano u tablici 2).

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) \cdot V_{\text{reaktor}} \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) \quad (7)$$

$$V(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V_{\text{reaktor}} \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2)}{w(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}_2)} \quad (8)$$

Tablica 2. Dodane mase $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ i volumeni H_2O_2

| c/mM | $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)/\text{mg}$ | $V(\text{H}_2\text{O}_2)/\mu\text{L}$ |
|---------------|--|---------------------------------------|
| 0,20 | 3,81 | 1,65 |
| 2,10 | 39,99 | 17,40 |
| 4,00 | 76,17 | 33,00 |

Pokus je proveden kombinacijom pH-vrijednosti i koncentracije oksidansa tako da su pri svakoj pH-vrijednosti rađena tri pokusa, odnosno po jedan pokus sa svakom od tri koncentracije oksidansa (prikazano u tablici 3.). Za svaki oksidans napravljeno je devet pokusa, odnosno ukupno osamnaest pokusa za dva korištena oksidansa.

Tablica 3. Kombinacije eksperimentalnih uvjeta prema potpunom faktorskom dizajnu eksperimenta

| pH | c/mM |
|----|------|
| 4 | 0,20 |
| 4 | 2,10 |
| 4 | 4,00 |
| 7 | 0,20 |
| 7 | 2,10 |
| 7 | 4,00 |
| 9 | 0,20 |
| 9 | 2,10 |
| 9 | 4,00 |

3.4. Uklanjanje dibutl ftalata naprednim oksidacijskim procesima

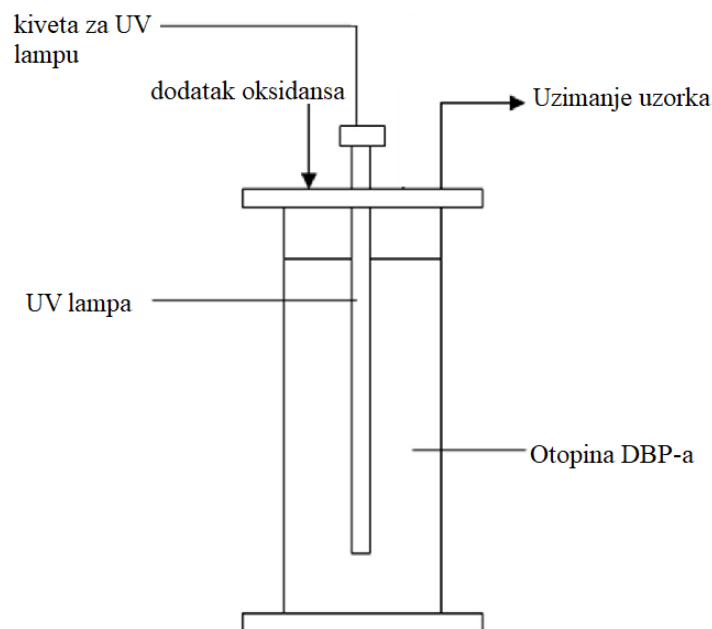
3.4.1. Ispitivanje utjecaja UV zračenja

Da bi se ispitao utjecaj UV zračenja provodio se pokus s prethodno pripremljenom otopinom DBP-a. Pokus se provodio s 80 mL otopine DBP-a bez dodatka oksidansa, te je ona izložena utjecaju UV zračenja kroz 8 minuta. Za vrijeme pokusa izuzimalo se šest uzoraka u različitim vremenima: 0,5, 1, 2, 4, 6 i 8 min. Nakon toga uzorci su analizirani na HPLC-u.

3.4.2. Ispitivanje utjecaja pH-vrijednosti i koncentracije oksidansa

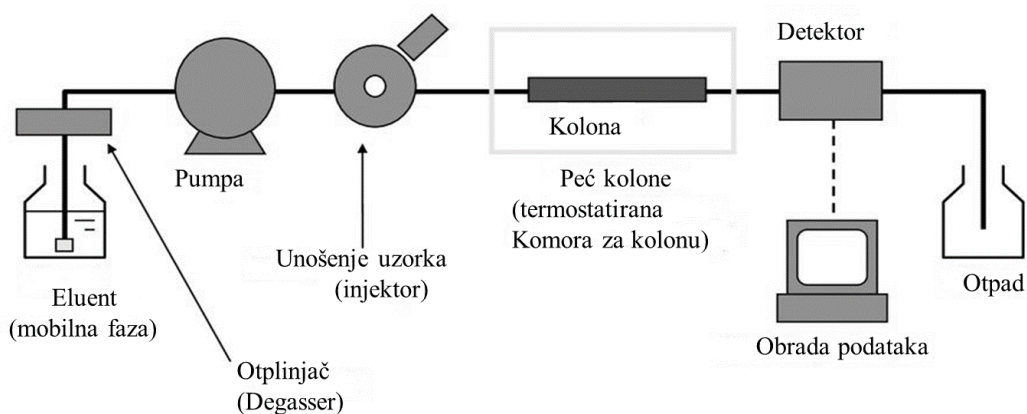
Na početku je menzutom u reaktor dodano 80 mL pripravljene otopine DBP-a te namještena pH-vrijednost pomoću otopina NaOH koncentracije 0,05 M (ili 0,02 M po potrebi) i sumporne kiseline koncentracije 0,05 M (ili 0,04 M po potrebi). Nakon namještanja pH-vrijednosti dodana je odgovarajuća količina oksidansa (s obzirom na omjer) te u reaktor stavljena UV lampa, čime započinje reakcija. Pokus se provodio 60 sekundi te se tijekom tog

perioda svakih deset sekundi izuzimao uzorak volumena 1 mL u HPLC vijale. U pokusima u kojima se kao oksidans koristio H_2O_2 u vijale se dodavalo 100 μL metanola kako bi se zaustavila reakcija. Shema reaktora korištenog tijekom eksperimenta prikazana je na slici 5.



Slika 5. Shema reaktora za provođenje eksperimenta

Nakon pokusa uzorci su se analizirali na HPLC-u. Kao eluensi za HPLC analizu korišteni su 0,1 %-tna otopina mravlje kiseline, koja predstavlja vodenu fazu, i čisti acetonitril koji je organska faza. Protok faze A (mravlja kiselina) iznosio je 0,35 mL/min, a faze B (acetonitril) 0,65 mL/min. Nezadržani sastojak izašao je iz kolone između prve i druge minute (negativni pik), a DBP između osme i devete minute. UV detekcija se odvijala na dvjema valnim duljinama: 220 i 254 nm. Shema tekućinskog kromatografa visoke djelotvornosti prikazana je na slici 6.

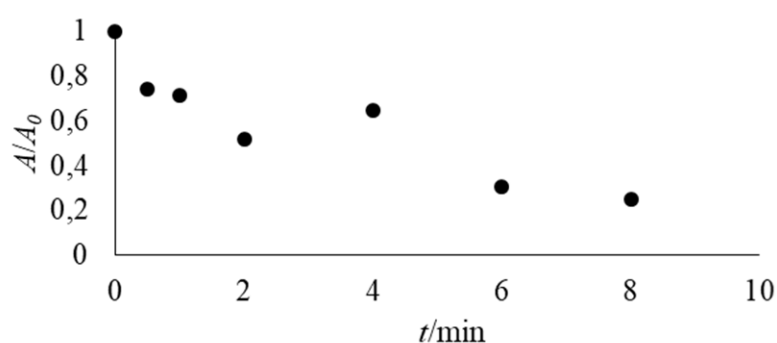


Slika 6. Shema tekućinskog kromatografa visoke djelotvornosti (HPLC)

4. Rezultati i rasprava

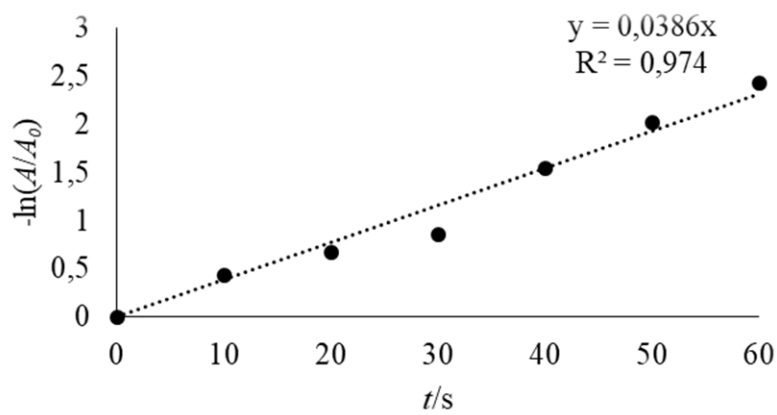
4.1. Ispitivanje utjecaja UV zračenja

Na slici 7. prikazana je razgradnja DBP-a utjecajem UV zračenja. Iz rezultata se može vidjeti da i samo UV zračenje (bez dodatka oksidansa) značajno utječe na razgradnju DBP-a, s obzirom da se kroz osam minuta provođenja pokusa DBP razgradi na 25 % početne koncentracije. Nakon 60 s pokusa, DBP se razgradio na 71 % početne koncentracije.

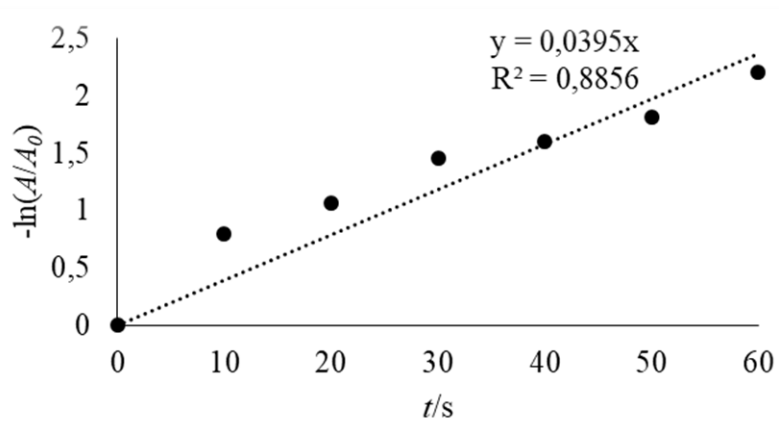


Slika 7. Grafički prikaz ovisnosti normalizirane površine o vremenu kod pokusa razgradnje DBP-a UV zračenjem

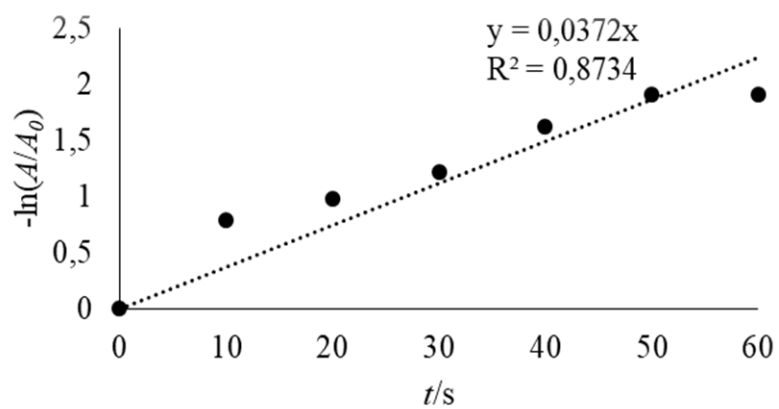
4.2. Ispitivanje utjecaja pH-vrijednosti i koncentracije oksidansa



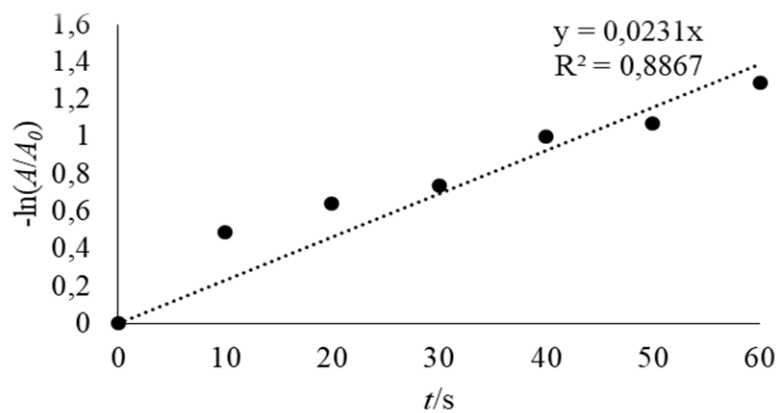
Slika 8. Kinetika razgradnje pri pH = 4 i $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,2 \text{ mM}$



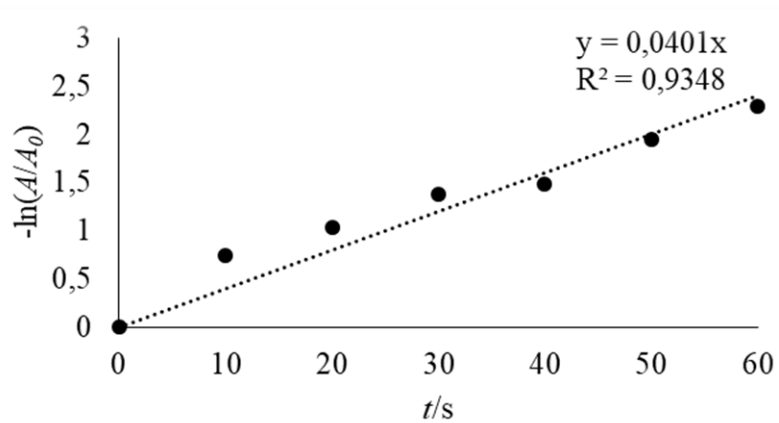
Slika 9. Kinetika razgradnje pri pH = 4 i $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,1 \text{ mM}$



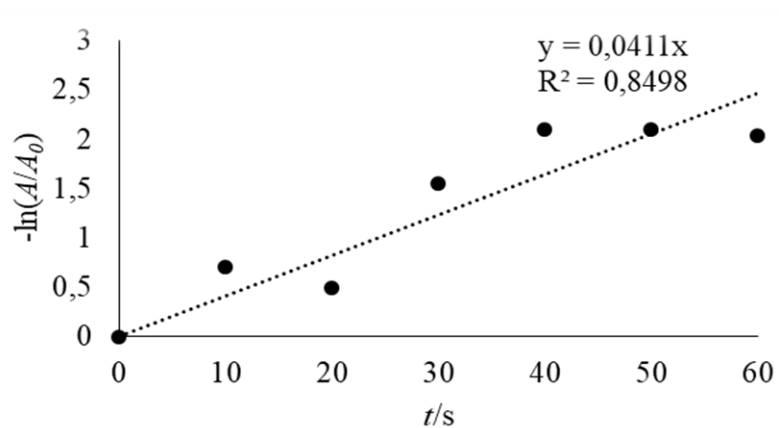
Slika 10. Kinetika razgradnje pri pH = 4 i $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 4,0 \text{ mM}$



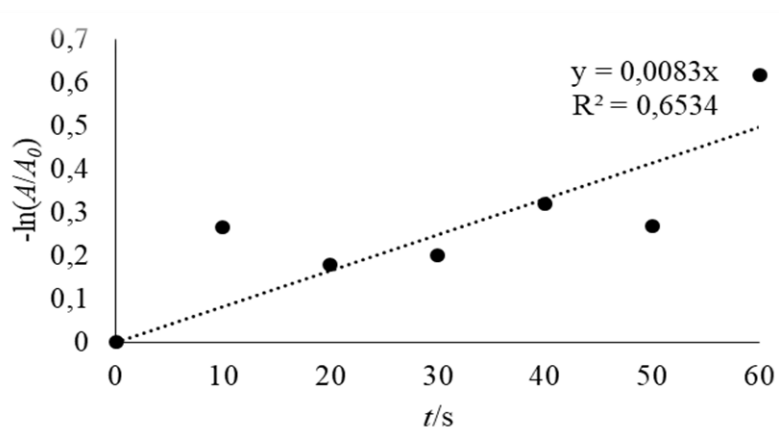
Slika 11. Kinetika razgradnje pri pH = 7 i $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,2 \text{ mM}$



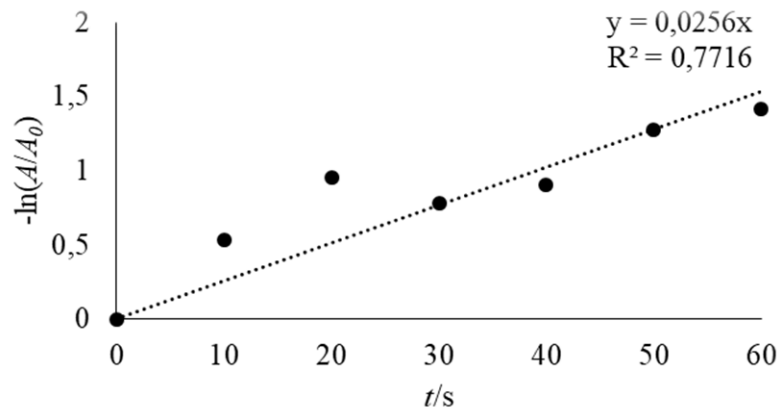
Slika 12. Kinetika razgradnje pri pH = 7 i $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,1 \text{ mM}$



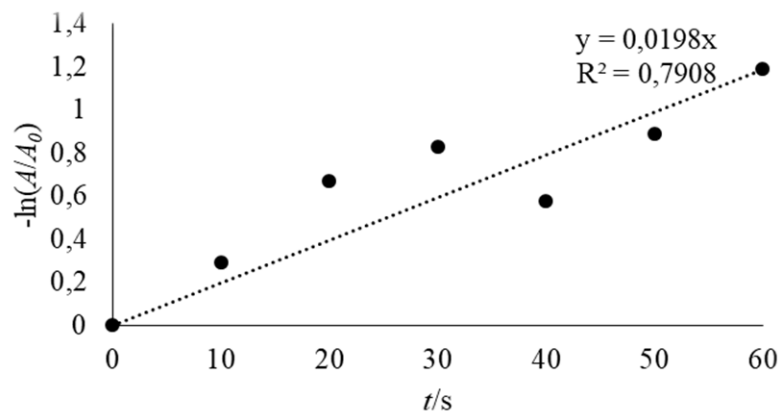
Slika 13. Kinetika razgradnje pri pH = 7 i $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 4,0 \text{ mM}$



Slika 14. Kinetika razgradnje pri pH = 9 i $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,2 \text{ mM}$



Slika 15. Kinetika razgradnje pri pH = 9 i $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,1 \text{ mM}$

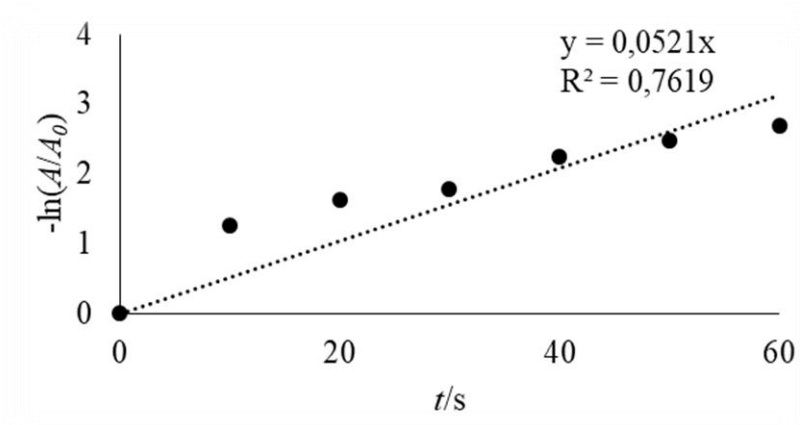


Slika 16. Kinetika razgradnje pri pH = 9 i $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 4,0 \text{ mM}$

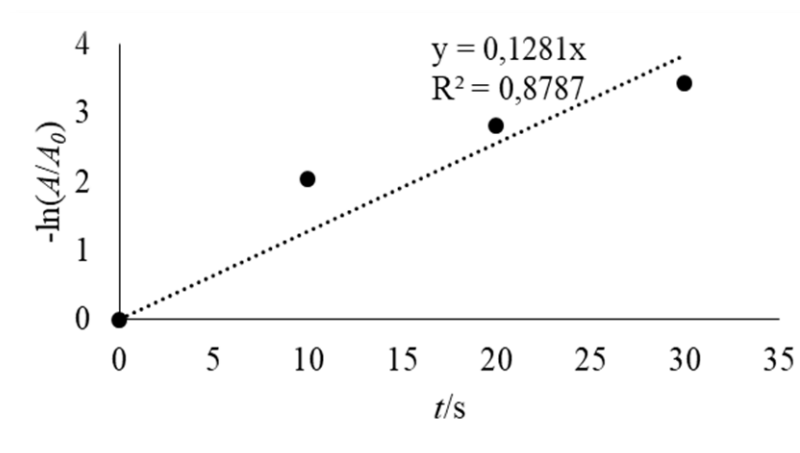
Na slikama 8.-16. prikazane su kinetike razgradnje DBP-a s UV/H₂O₂. Vidljivo je da je konstanta brzine razgradnje najveća u neutralnom mediju, a najmanja u lužnatom (prikazano u tablici 4.). Također, razgradnja je veća što je dodana veća količina oksidansa. Postotak razgradnje varira od 50 do 90 %, gdje do najbolje razgradnje dolazi pri pH = 7 pri koncentraciji H₂O₂ od 4 mM.

Tablica 4. Dobivene vrijednosti konstante brzine reakcije (k) uz H_2O_2 kao oksidans

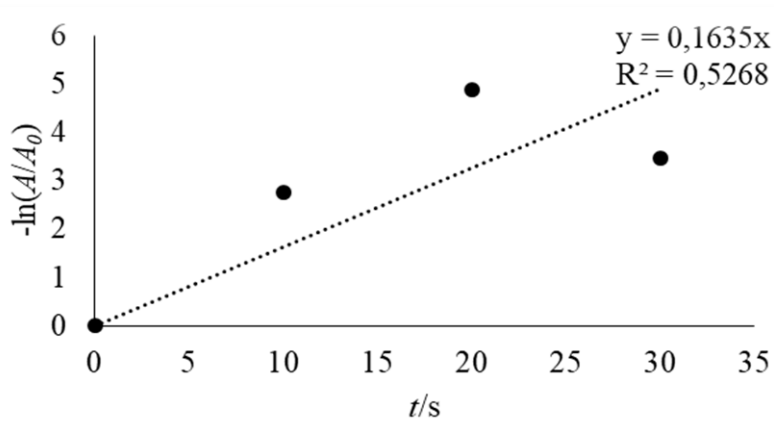
| pH | $c(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{mM}$ | k/s^{-1} |
|----|-------------------------------------|-------------------|
| 4 | 0,2 | 0,0386 |
| 4 | 2,1 | 0,0395 |
| 4 | 4,0 | 0,0372 |
| 7 | 0,2 | 0,0231 |
| 7 | 2,1 | 0,0401 |
| 7 | 4,0 | 0,0411 |
| 9 | 0,2 | 0,0083 |
| 9 | 2,1 | 0,0256 |
| 9 | 4,0 | 0,0198 |



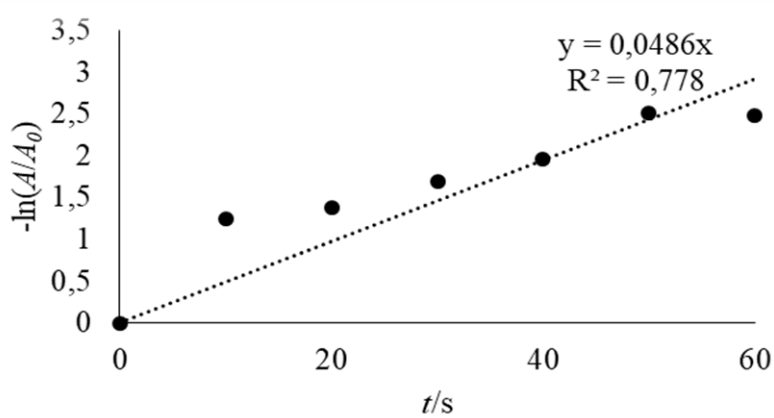
Slika 17. Kinetika razgradnje pri $\text{pH} = 4$ i $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0,2 \text{ mM}$



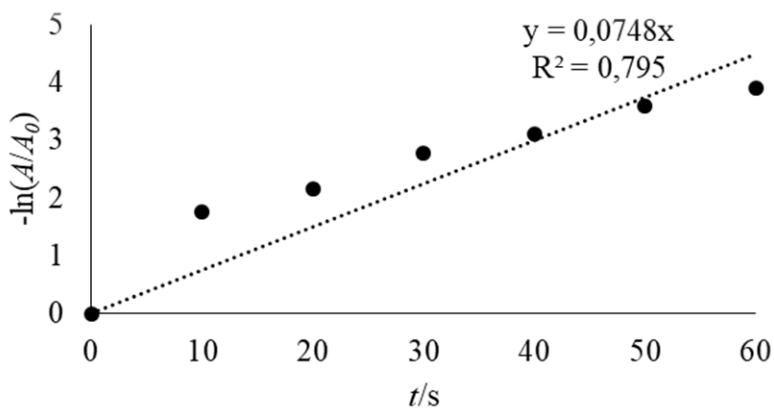
Slika 18. Kinetika razgradnje pri $\text{pH} = 4$ i $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 2,1 \text{ mM}$



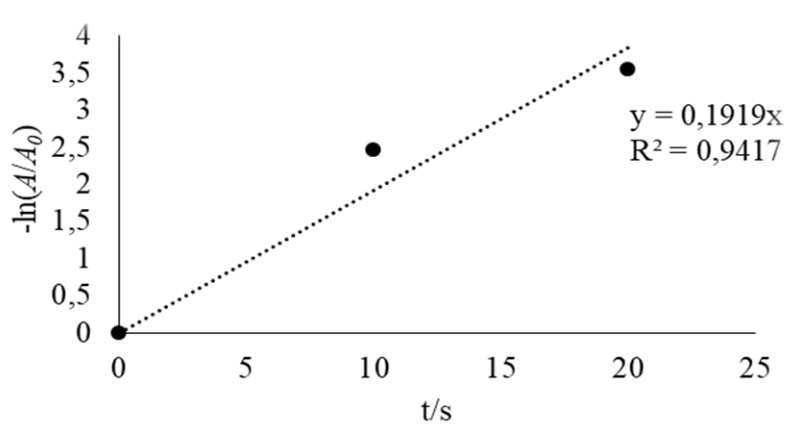
Slika 19. Kinetika razgradnje pri pH = 4 i $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 4,0 \text{ mM}$



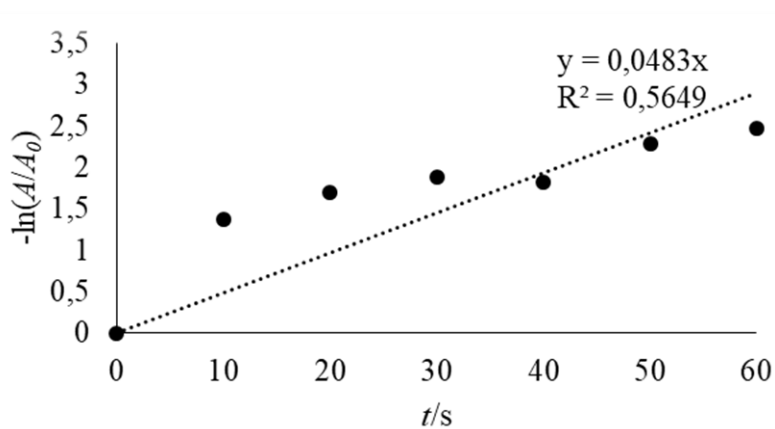
Slika 20. Kinetika razgradnje pri pH = 7 i $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0,2 \text{ mM}$



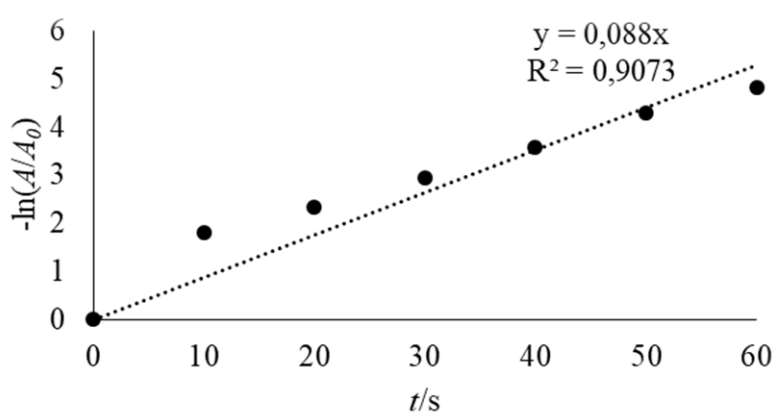
Slika 21. Kinetika razgradnje pri pH = 7 i $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 2,1 \text{ mM}$



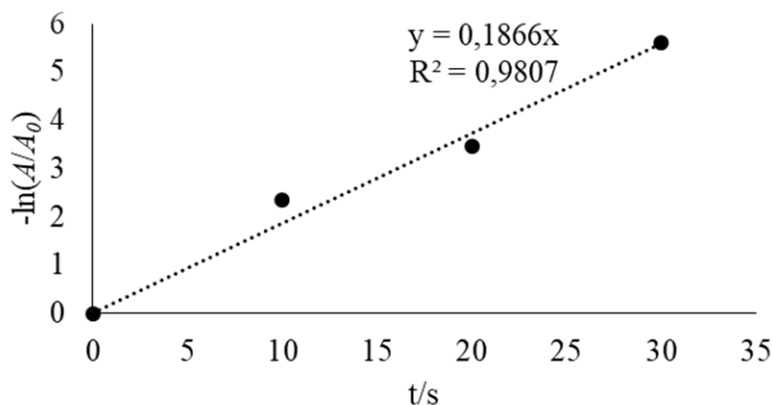
Slika 22. Kinetika razgradnje pri pH = 7 i $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 4,0 \text{ mM}$



Slika 23. Kinetika razgradnje pri pH = 9 i $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0,2 \text{ mM}$



Slika 24. Kinetika razgradnje pri pH = 9 i $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 2,1 \text{ mM}$



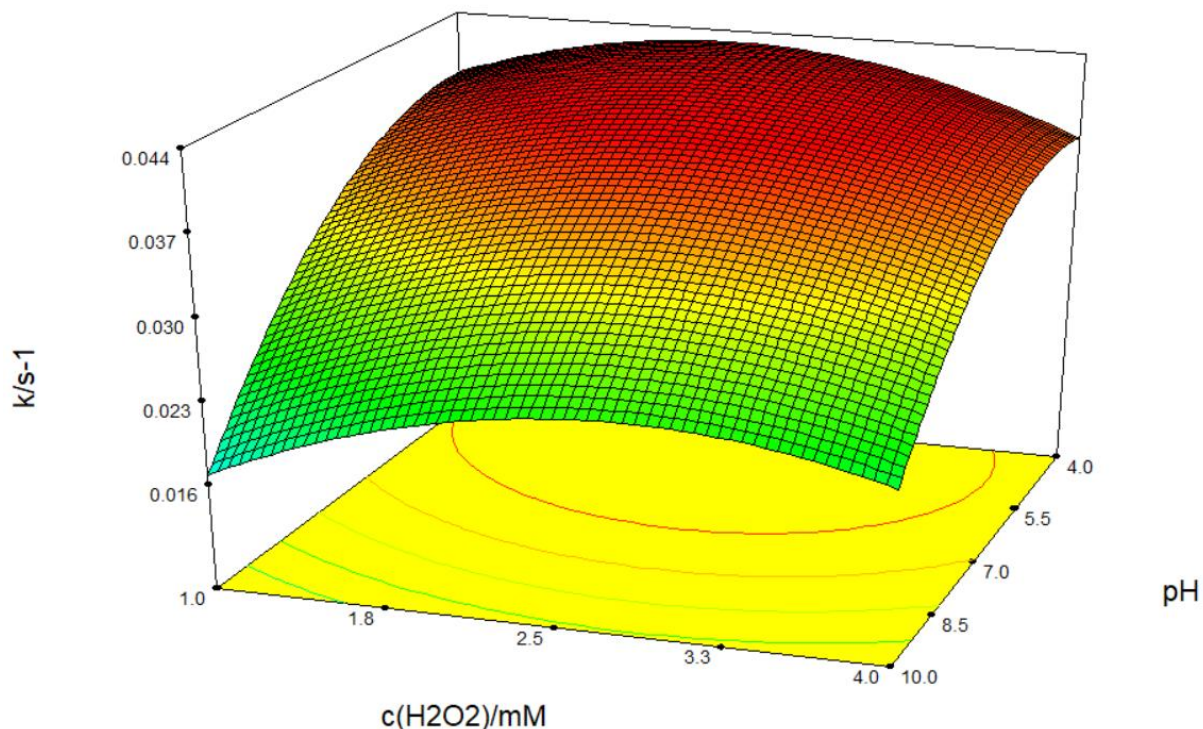
Slika 25. Kinetika razgradnje pri pH = 9 i $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 4,0 \text{ mM}$

Na slikama 17.-25. prikazane su kinetike razgradnje DBP-a s UV/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Na slikama 18., 19., 22. i 25. prikazano je manje eksperimentalnih točaka; naime površina je iznosila 0 pa nije bilo moguće izračunati $-\ln(A/A_0)$. Vrijednosti na instrumentu su bile ispod granice detekcije te ih nije bilo moguće očitati. Iz dobivenih jednadžbi pravaca vidljivo je da je brzina razgradnje najveća pri pH = 7 pri koncentraciji $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ od 4 mM, gdje već nakon 20 s pokusa dolazi do potpunog uklanjanja DBP-a (tablica 5.). Do potpune razgradnje dolazi i pri sljedećim uvjetima: pH = 4 i $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 2,1 \text{ mM}$; pH = 4 i $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 4 \text{ mM}$; te pH = 9 i $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 4 \text{ mM}$, no, za razliku od prethodno spomenutog slučaja, nakon 30 s provedbe pokusa. S obzirom da je pri tim uvjetima za izračun kinetike korišten manji broj točaka nego kod ostalih uvjeta, za potpunu potvrdu ovih rezultata bilo bi potrebno provesti pokus s češćim izuzimanjem uzoraka unutar perioda potpune razgradnje, tj. unutar 20 odnosno 30 s.

Tablica 5. Dobivene vrijednosti konstante brzine reakcije (k) uz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kao oksidans

| pH | $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)/\text{mM}$ | k/s^{-1} |
|----|--|-------------------|
| 4 | 0,2 | 0,0521 |
| 4 | 2,1 | 0,1281 |
| 4 | 4,0 | 0,1635 |
| 7 | 0,2 | 0,0486 |
| 7 | 2,1 | 0,0748 |
| 7 | 4,0 | 0,1919 |
| 9 | 0,2 | 0,0483 |
| 9 | 2,1 | 0,0880 |
| 9 | 4,0 | 0,1866 |

Na temelju dobivenih podataka o konstantama brzina reakcija (k), poznatim pH-vrijednostima i koncentracijama dodanog oksidansa (prikazano u tablici 4. i 5.) se pomoću programa Design Expert izrađuje 3D grafički prikaz procesa razgradnje DBP-a (prikazano slikama 26. i 27.). U programu je pretpostavljen i korišten kvadratni model utjecaja koncentracije oksidansa i pH-vrijednosti na raspad DBP-a.

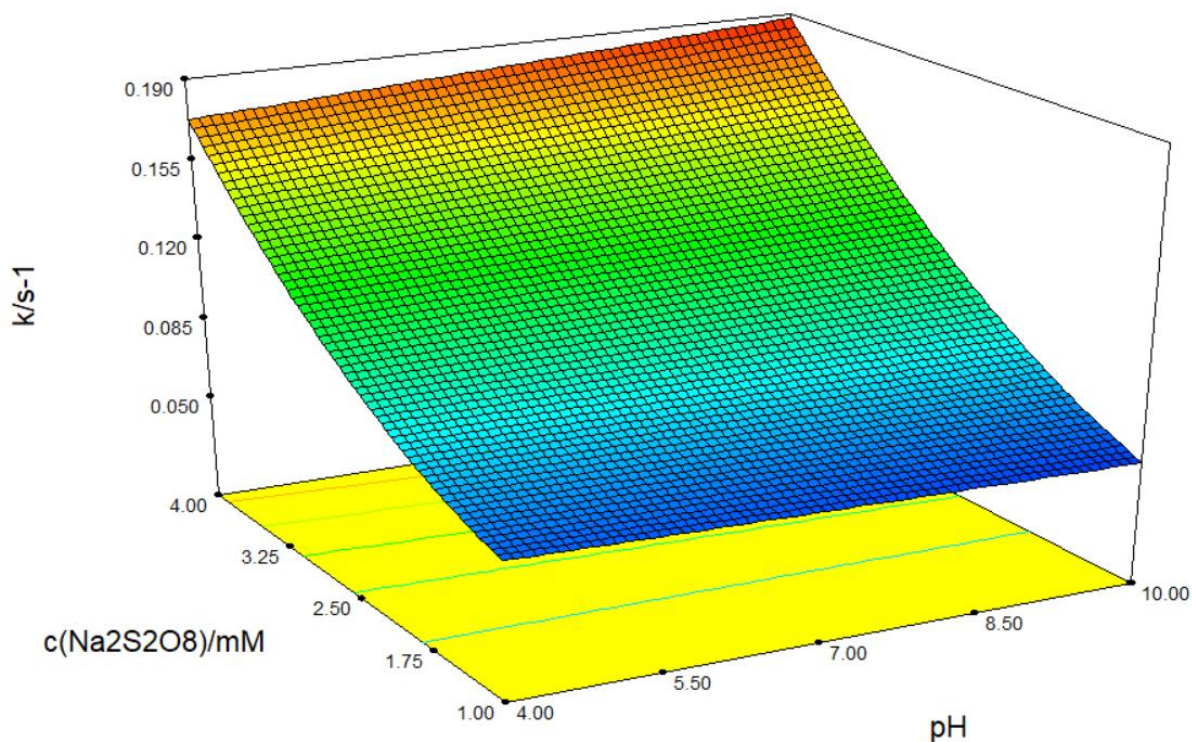


Slika 26. 3D graf ovisnosti konstante brzine reakcije k o koncentraciji oksidansa i pH vrijednosti uz H_2O_2 kao oksidans

Na temelju dobivenih F -vrijednosti modela za pokuse u kojima je korišten H_2O_2 može se zaključiti da je model značajan odnosno da se eksperimentalni podaci mogu kvalitetno opisati modelom. Analizirajući p -vrijednosti pojedinih parametara modela, može se zaključiti koji su parametri modela signifikantni; u ovom slučaju vidljivo je da koncentracija H_2O_2 ima značajan utjecaj na raspad DBP-a. Također vrijednost prilagođenog R^2 iznosi 90 % što ukazuje da valjanost primijenjenog modela: Naime, čak 90 % varijance odziva rezultat je promjena u vrijednosti zavisnih varijabli, dok preostalih 10 % otpada na slučajne pogreške. Kvadratni model dobiven pomoću programa Design Expert uz H_2O_2 kao oksidans:

$$k = 0,0210 + 469 \cdot \text{pH} + 959 \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) + \dots \quad (9)$$

$$39,0 \cdot \text{pH} \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) - 62,2 \cdot \text{pH}^2 - 237 \cdot c^2(\text{H}_2\text{O}_2)$$



Slika 27. 3D prikaz ovisnosti konstante brzine reakcije k o pH vrijednosti medija i koncentraciji dodanog $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Na temelju dobivenih F -vrijednosti modela za pokuse provedene uz dodatak $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kao oksidansa vidljivo je da je i ovdje model signifikantan kao i u slučaju kada se kao oksidans koristio H_2O_2 . S obzirom na iznos p -vrijednosti modela može zaključiti da su i ovdje parametri modela signifikantni te je koncentracija $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ signifikantni parametar koji ima utjecaj na raspad DBP-a. Ovdje vrijednost prilagođenog R^2 iznosi 95 % što znači da je mogućnost pogreške modela 5 % te da je točnost i pouzdanost modela 95 %. Kvadratni model dobiven pomoću programa Design Expert uz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kao oksidans:

$$k = 0,0639 - 2,29 \cdot 10^{-3} \cdot \text{pH} - 3,80 \cdot 10^{-3} \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) + \dots \quad (10)$$

$$1,18 \cdot 10^{-3} \cdot \text{pH} \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) + 1,11 \cdot 10^{-5} \cdot \text{pH}^2 + 7,15 \cdot 10^{-3} \cdot c^2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$$

Usporedbom dobivenih 3D grafova vidljivo je da za pokuse s $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ odziv raste, ali ne pokazuje pad odnosno da se za dano područje pH od 4 do 9 ne dobiva jedan maksimum. Iz toga se može zaključiti da pH ovdje ne utječe na kinetiku i raspad DBP-a. S obzirom na to trebalo bi naći neki novi faktor koji bolje i više utječe na raspad kao na primjer temperaturu.

Povećanje koncentracije oksidansa u oba slučaja povoljno utječe na razgradnju, a samim time i uklanjanje DBP-a iz vodenih otopina.

5. Zaključak

Razgradnja DBP-a provedena je primjenom naprednih oksidacijskih procesa UV/H₂O₂ i UV/Na₂S₂O₈. Cilj provedenih pokusa bio je istražiti utjecaj koncentracije oksidansa i pH-vrijednosti otopine na reakciju i brzinu reakcije raspada DBP-a prisutnog u vodenom mediju. Pri tome je korišten potpuni faktorski dizajn eksperimenta. Kako bi se odredila kinetika pojedinog procesa, pokusi su trajali 1 minutu, a uzorci su izuzimani svakih 10 sekundi. Potom, uzorci su analizirani na HPLC-u.

Iz dobivenih rezultata uočeno je da i samo UV zračenje (bez dodatka oksidansa) značajno utječe na razgradnju DBP-a, s obzirom da se kroz osam minuta provođenja pokusa razgradi 75 % DBP-a.

Dodatak oksidansa u oba slučaja povoljno je utjecao na razgradnju DBP-a. Uz dodatak H₂O₂ postotak razgradnje varirao je od 50 do 90 %, a do najbolje razgradnje došlo je pri pH 7 i $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 4 \text{ mM}$. Tijekom primjene Na₂S₂O₈ najveća brzina razgradnje ostvarena je pri pH 7 i $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 4 \text{ mM}$, gdje već nakon 20 s tretmana dolazi do potpunog uklanjanja DBP-a.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da su ispitani napredni oksidacijski procesi primjenjivi za razgradnju DBP-a u vodenom mediju, te da primijenjena tehnologija otvara mogućnosti za daljnji razvoj u području uklanjanja ftalata iz vodenih medija.

6. Literatura

1. <https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water> (pristupljeno 18. svibnja 2021.)
2. W. Wang, H. Gao, S. Jin, R. Li, G. Na: The ecotoxicological effects of microplastics on aquatic food web, from primary producer to human: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **173** (2019) 110–117
3. A.B. Silva, M.F. Costa, A.C. Duarte: Biotechnology advances for dealing with environmental pollution by micro(nano)plastics: Lessons on theory and practices, *Current Opinion in Environmental Science & Health* **1** (2018) 30–35
4. X. Guo, J. Wang: The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review, *Marine Pollution Bulletin* **142** (2019) 1–14
5. <https://www.biom.hr/vijesti/mikroplastika-u-morima/> (pristupljeno 18. svibnja 2021.)
6. <https://chemicalsinourlife.echa.europa.eu/hr/chemicals-in-plastic-products> (pristupljeno 18. svibnja 2021.)
7. F. David, P. Sandra, B. Tienpont, F. Vanwalleghem, M. Ikonou: Analytical methods review u: C.A. Staples, *The Handbook of Environmental Chemistry, Phthalate Esters*, 3. izd., Springer, Berlin, 2003.
8. H. Fromme, L. Gruber, M. Schlurnmer, G. Wz, S. Bohmer, J. Angerer: Intake of phthalates and di(2-ethylhexyl)adipate: Results of the Integrated Exposure Assessment Survey based on duplicate diet samples and biomonitoring data, *Environment International* **33** (2007) 1012–1020
9. M. Wittassek, H.M. Koch, J. Angerer, T. Bruning: Assessing exposure to phthalates – The human biomonitoring approach, *Molecular Nutrition and Food Research* **55** (2011) 7–31
10. S. Net, R. Semperé, A. Delmont, A. Paluselli, B. Ouddane: Occurrence, Fate, Behavior and Ecotoxicological State of Phthalates in Different Environmental Matrices, *Environmental Science & Technology* **49** (2015) 4019–4035
11. I. Sioen, T. Fierens, M.V. Holderbeke, L. Geerts, M. Bellemans, M.D. Maeyer, K. Servaes, G. Vanermen, P.E. Boon, S. De Henauw: Phthalates dietary exposure and food sources for Belgian preschool children and adults, *Environment International* **48** (2012) 102–108

12. T. Fierens, K. Servaes, M.V. Holderbeke, L. Geerts, S. De Henauw, I. Sioen, G. Vanermen: Analysis of phthalates in food products and packaging materials sold on the Belgian market, *Food and Chemical Toxicology* **50** (2012) 2575–2583
13. D. Puntarić, J. Bošnjir, M. Šercer, M. Ščetar, N. Dimitrov: Znanstveno mišljenje o prisutnosti ftalata u hrani, znanstveno mišljenje prema zahtjevu HAH-Z-2014-4, Hrvatska agencija za hranu, Zagreb, 2014.
14. Commission regulation (EU) 2018/2005 of 17 December 2018 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dibutyl phthalate (DBP), benzyl butyl phthalate (BBP) and diisobutyl phthalate (DIBP), *Official Journal of European Union* **L 322** (2018) 14
15. P.M. Lorz, F.K. Towae, W. Enke, R. Jäckh, N. Bhargava, W. Hillesheim: Phthalic Acid and Derivatives, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **27** (2007) 132–180
16. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR): Toxicological Profile for Di-n-butyl Phthalate, US Department of Health and Human Services, 2001. (<https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=859&tid=167>, pristupljeno 26. srpnja 2021.)
17. Z. Habuš, B. Uhlik: Požarno opasne, toksične i reaktivne tvari, *Kemija u Industriji* **58** (2009) A1041–A1044
18. NTP-CERHR Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Di-n-Butyl Phthalate (DBP) (https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/ohat/phthalates/dbp/dbp_monograph_final.pdf, pristupljeno 26. srpnja 2021.)
19. M. Padervand, E. Lichtfouse, D. Robert, C. Wang: Removal of microplastics from the environment. A review, *Environmental Chemistry Letters* **18** (2020) 807–828
20. A. Sivan: New perspectives in plastic biodegradation, *Current Opinion in Biotechnology* **22** (2011) 422–426
21. A. Paço, K. Duarte, J.P. da Costa, P.S.M Santos, R. Pereira, M.E. Pereira, T.A.P Rocha-Santos: Biodegradation of polyethylene microplastics by the marine fungus *Zalerion maritimum*, *Science of The Total Environment* **586** (2017) 10–15
22. N. Scholz: Ecotoxicity and biodegradation of phthalate monoesters, *Chemosphere* **53** (2003) 921–926

23. C. Fang, Y. Long, D. Shen: Degradation and adsorption behavior of dibutyl phthalate in methanogenic phase refuse, *Environmental Engineering and Management Journal* **14** (2015) 709–717
24. M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught: *Compendium of Chemical Terminology*, 2. izd., Blackwell Scientific, Boston, 1997.
25. D. Chorghé, M.A. Sari, S. Chellam: Boron removal from hydraulic fracturing wastewater by aluminum and iron coagulation: Mechanisms and limitations, *Water Research* **126** (2017) 481–487
26. B. Ma, W. Xue, Y. Ding, C. Hu, H. Liu, J. Qu: Removal characteristics of microplastics by Fe-based coagulants during drinking water treatment, *Journal of Environmental Science* **78** (2019) 267–275
27. T.M. Nolte, N.B. Hartmann, J.M. Kleijn, J. Garnæs, D. van de Meent, A. Jan Hendriks, A. Baun: The toxicity of plastic nanoparticles to green algae as influenced by surface modification, medium hardness and cellular adsorption, *Aquatic Toxicology* **183** (2017) 11–20
28. M.E. Ersahin, H. Ozgun, R.K. Dereli, I. Ozturk, K. Roest, J.B. van Lier: A review on dynamic membrane filtration: Materials, applications and future perspectives. *Bioresource Technology* **122** (2012) 196–206
29. <https://www.azuvoda.hr/category/sekundarni-tretman/membranski-bioreaktor-mbr/> (pristupljeno 11. svibnja 2021.)
30. W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin: The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering* **9** (1987) 335–352
31. N.H. Ince, I.G. Apikyan: Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide, *Water Research*, **34**(17) (2000) 4169–4176
32. V. Kumar, K. Singh, M.P. Shah: Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment in M.P. Shah, *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants*, 1. izd., Elsevier, Amsterdam, 2020.
33. H. Kušić: Smanjenje organskog opterećenja obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.

34. Z. F. Monge: Advanced Oxidation of Drinking Water using Ultraviolet Light and Alternative Solid Forms of Hydrogen Peroxide, diplomski rad, University of Massachusetts Amherst, Amherst Massachusetts, 2011.
35. <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=63114> (pristupljeno 22. svibnja 2021.)
36. I. Gultekin, N.H. Ince: Degradation of Reactive Azo Dyes by UV/H₂O₂: Impact of Radical Scavengers, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **39** (2004) 1069–1081
37. O. Bajt, G. Mailhot, M. Bolte: Degradation of dibutyl phthalate by homogeneous photocatalysis with Fe(III) in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental* **33** (2001) 239–248
38. D. Wang, X. Duan, X. He, D.D. Dionysiou: Degradation of dibutyl phthalate (DBP) by UV-254 nm/H₂O₂ photochemical oxidation: kinetics and influence of various process parameters, *Environmental Science and Pollution Research* **23** (2016) 23772–23780
39. C. Chiou, Y. Chen, C. Chang, C. Chang, J. Shie, Y. Li: Photochemical mineralization of di-*n*-butyl phthalate with H₂O₂/Fe³⁺, *Journal of Hazardous Materials* **135** (2006) 344–349
40. B.S. Al-Tawabini: Treatment of water contaminated with di-*n*-butyl phthalate by Photo-Fenton process, *Global NEST Journal* **5** (2003) 23-28
41. T.K. Lau, W. Chu, N. Graham: The degradation of endocrine disruptor di-*n*-butyl phthalate by UV irradiation: A photolysis and product study, *Chemosphere*, **60**(8) (2005) 1045–1053
42. M. Ukrainczyk: Planiranje pokusa u industriji, *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam* **5** (2010) 96–105
43. M. Košiček: Dizajnom do kvalitete: primjena Taguchi-metode povećava kvalitetu proizvoda i snizuje troškove *QM* **1** (1998) 33–35
44. A. Sertić: Metode dizajniranja eksperimentalnog postupka, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
45. M. Topalušić: Šest sigma metodologija i planiranje pokusa, *Diplomski rad*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
46. E. Morgan: *Chemometrics: Experimental Design*, 1. izd., John Wiley & Sons, Chichester, 1995.

47. T. Lundstedt, E. Seifert, L. Abramo, B. Thelin, A. Nyström, J. Pettersen, R. Bergman: Experimental design and optimization, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **42**(1-2) (1998)
48. D.C. Montgomery: *Design and analysis of experiments*, 8. izd., John Wiley & Sons, New York, 2013.
49. <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/> (pristupljeno 11. svibnja 2021.)
50. T. Rakić, I. Kasagić-Vujanović, M. Jovanović, B. Jančić-Stojanović, D. Ivanović: Comparison of Full Factorial Design, Central Composite Design, and Box-Behnken Design in Chromatographic Method Development for the Determination of Fluconazole and Its Impurities, *Analytical Letters* **47** (2014) 1334–1347
51. B. Bourguignon, P.P. de Aguiar, M.S. Khots and D.L. Massart: Optimization in irregularly shaped regions: pH and solvent strength in reversed-phase high performance liquid chromatography separations, *Analytical Chemistry* **66** (1994) 893–904
52. Helene Eide Wiik: *Methods for Analyzing the 12 Run Plackett-Burman Design*, diplomski rad, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2014.
53. D.K.J. Lin, N.R. Draper: Projection Properties of Plackett and Burman Designs, *Technometrics* **34** (1992) 423–428
54. K. Vanaja, R. H. Shobha Rani: Design of Experiments: Concept and Applications of Plackett Burman Design, *Clinical Research and Regulatory Affairs*, **24**(1) (2007) 1–23
55. G.E.P. Box, N.R. Draper: *Empirical Model Building and Response Surfaces*, 1. izd., John Wiley and Sons, New York, 1987.
56. M. Ukrainczyk, J. Kontrec, V. Babić-Ivančić, Lj. Brečević, D. Kralj: Experimental design approach to calcium carbonate precipitation in a semicontinuous process, *Powder Technology* **171** (2007) 192–199
57. K. Ivić, R. Marinković, Z. Jurković: Upravljanje promjenama primjenom Taguchi metode, *Ekonomski vjesnik* **24** (2011) 211–217

Životopis

Filip Tomić [REDACTED] Osnovnu školu pohađao je u Zaprešiću, a paralelno je završio i Osnovnu glazbenu školu Zlatka Balokovića u Zaprešiću. 2013. upisuje Gimnaziju Lucijana Vranjanina (opću gimnaziju) u Zagrebu. Maturirao je 2017. te iste godine upisuje preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Stručnu praksu odradio je u Centru za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“ u službi kemijsko-fizikalnih i toksikoloških vještačenja na odjelu Forenzične toksikologije.