

# Uklanjanje starenih i nestarenih čestica mikroplastike primjenom ferata(VI) iz vode

---

Runjak, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2023

*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:149:770317>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-26**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**IVANA RUNJAK**

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja Ivana Runjak

Predala je izrađen diplomski rad dana: 20 rujna 2021.

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Marin Kovačić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Ana Vrsalović Presečki, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Irena Ivanišević, poslijedoktorand, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 25. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Runjak

**Uklanjanje starenih i nestarenih čestica mikroplastike primjenom  
ferata(VI) iz vode**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Marin Kovačić

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Marin Kovačić

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

prof. dr. sc. Ana Vrsalović Presečki

Zagreb, rujan 2023.

## SAŽETAK

Plastika se najčešće odlikuje visokom stabilnosti, trajnosti i niskom cijenom proizvodnje. Postala je sveprisutna u okolišu kao posljedica masovne proizvodnje i lošeg gospodarenja otpadom. Mikroplastika nastaje kroz fizičku, kemijsku i biološku degradaciju većih komada plastike u okolišu. Mikroplastiku karakterizira velika kemijska stabilnost u okolišu, mogućnost daljnje fragmentacije u nanoplastiku i sposobnost adsorpcije drugih onečišćivala, kao i potencijal za bioakumulaciju. Otpadne vode sadrže mikroplastiku i nepoznate količine nanoplastike koje ne mogu biti u potpunosti uklonjene. Studije efikasnosti uklanjanja mikroplastike u početnoj su fazi zbog nedostatka standardnih protokola kvantifikacije mikroplastike u okolišnim matricama.

Ferat je već dugo poznat kao svestran i multifunkcionalni reagens u obradi voda s mogućnošću pročišćavanja različitih vrsta zagađivača, ali nedostaci poput niske stabilnosti ograničavaju njegovu široku primjenu.

U ovom radu provedeno je modelno starenje mikroplastike, te je ispitana mogućnost uklanjanja PET mikroplastike procesom koagulacije feratima iz vodene otopine u blago kiselom pH. Uzorci su karakterizirani FTIR spektrofotometrom, a masa istaložene mikroplastike određena je mjerenjem sadržaja organskog ugljika u filtratima uzoraka. Ferat se pokazao donekle primjenjivim za uklanjanje mikroplastike, međutim potrebno je ispitati učinkovitost uklanjanja u širem rasponu pH te kvantificirati udio nanoplastike.

**Ključne riječi:** ferat, mikroplastika, uklanjanje, koagulacija, oksidacija.

## **ABSTRACT**

Plastics are often characterized by high stability, durability and low production cost. It has become ubiquitous in the environment as a result of mass production and poor waste management. Microplastics form through the physical, chemical and biological degradation of larger plastic pieces in the environment. Microplastics are highly stable in the environment, have a high potential towards further fragmentation to nanoplastics and are able to adsorb other contaminants, as well as they have a potential for bioaccumulation. Wastewater contains microplastics and unknown amounts of nanoplastics that are difficult to remove entirely. Studies on the efficiency of microplastic removal are in the initial phase due to the lack of standard protocols for the quantification of microplastics in environmental matrices.

Ferrate has been known for long as a versatile and multifunctional reagent in water treatment with the ability to purify various types of pollutants, but disadvantages such as low stability limited its wide application.

Herein the environmental aging of microplastics, the methods of detection and microplastics removal, and the removal of UV-aged and non-aged PET microplastics particles by the process of ferrate coagulation from an aqueous solution in a low acidic pH. The samples were characterized by FTIR spectrophotometry, the mass of precipitated microplastic was measured by determining the organic carbon content.

**Keywords:** ferrate, microplastics, removal, coagulation, oxidation.

Rad je napravljen u sklopu provedbe znanstvenog istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost „Mikroplastika u vodi; sudbina, ponašanje i uklanjanje“ (ReMiCRO, IP-2020-02-6033) pod vodstvom prof. dr. sc. Ane Lončarić Božić.



## *Zahvala*

*Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Marinu Kovačiću na pomoći pri pisanju i provođenju eksperimentalnog dijela diplomskog rada. Zahvaljujem se i roditeljima i dečku koji su me podržavali tokom cijelog vremena studiranja.*



## **POPIS KRATICA**

ANOVA – metoda analize varijance

BPA – bisfenol A

FA – fulvinska kiselina

FPA - FTIR – polje žarišne ravnine – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

HA – huminska kiselina

MP – mikroplastika

NP - nanoplastika

NOM – prirodna organska tvar

PA - poliamid

PE – polietilen

PET – poli (etilen-tereftalat)

PFOA – perfluorooktanska kiselina

PFOS – perfluorooktansulfonska kiselina

PP - polipropilen

PS – polistiren

PVC – poli (vinil-klorid)

UV - ultraljubičasto zračenje

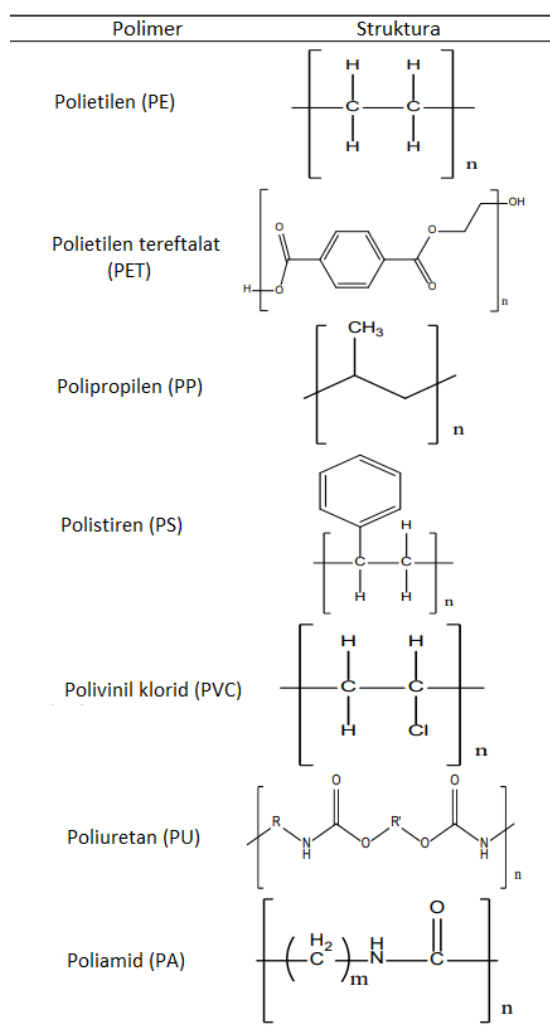
## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	4
2.1. Podjela i porijeklo mikroplastike .....	4
2.2. Starenje i degradacija mikroplastike u okolišu .....	5
2.2.1. Fizikalne transformacije .....	5
2.2.2. Kemijske transformacije.....	6
2.3. Ponašanje i sudbina mikroplastike u vodenom okolišu .....	9
2.4. Metode detekcije mikroplastike.....	11
2.4.1. Mikroskopske tehnike .....	12
2.4.2. Spektroskopske tehnike .....	12
2.4.3. Kromatografske i termoanalitičke tehnike .....	13
2.5. Uklanjanje mikroplastike iz vode .....	14
2.5.1. Fizikalne metode .....	15
2.5.2. Kemijske metode.....	20
2.6. Ferat(VI) .....	23
2.6.1. Struktura i svojstva ferata(VI).....	23
2.6.2. Oksidacijska i koagulacijska svojstva ferata(VI) .....	25
2.6.3. Dezinfekcijska svojstva ferata (VI).....	28
2.6.4. Primjena ferata(VI) za uklanjanje mikroplastike iz vode.....	29
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	31
3.1. Kemikalije i uređaji .....	31
3.2. Provedba postupka starenja plastike i karakterizacije .....	32
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	34
5. ZAKLJUČCI.....	45
LITERATURA.....	46
ŽIVOTOPIS .....	51

## 1. UVOD

Plastika je sintetski polimer koji pokazuje iznimna svojstva kao što su trajnost, fleksibilnost, niska gustoća, te mehanička i toplinska stabilnost, što pridonosi njihovoj širokoj primjeni u građevinarstvu, prehrambenoj industriji i industriji pakiranja, elektroničkoj, farmaceutskoj i mnogim drugim sektorima. Proizvodnja i distribucija plastike raste velikom brzinom. U svijetu se trenutno proizvodi oko 380 milijuna tona plastike, što je 100 milijuna tona više nego 2010. godine. Širok niz proizvoda izrađenih od plastike koristi se u svakodnevnom životu, uključujući ambalažu za hranu, spremnike, premaze, odjeću, vrećice itd.<sup>1</sup> Unatoč velikoj raznolikosti plastičnih polimera, 95% proizvodnje sastoji se od 8 vrsta polimera: polietilena visoke i niske gustoće (36%), polipropilena (21%), polivinil klorida (12%), polietilen tereftalata, poliuretana, polistirena, i poliesterskih, poliamidnih i akrilnih vlakna.<sup>2</sup> Glavninu plastike za jednokratnu upotrebu čine PS, PP i PE.<sup>3</sup> Plastika se većinom odlaze na odlagališta, spaljuje, manji dio se reciklira, a sa značajnom količinom nemarno se postupa i završi u okolišu. Budući da je kemijski stabilna, njen proces razgradnje može trajati i tisućama godina. U okolišu se pod utjecajem atmosferilija fragmentira na manje čestice mikroplastike, veličine od 1 do 5 000  $\mu\text{m}$ . Mikroplastika se dalje raspada na manje i manje fragmente, koji na kraju tvore nanoplastiku, čestice veličine manje od 1  $\mu\text{m}$ .<sup>4</sup> Onečišćenje uzrokovano plastičnim otpadom postalo je sve očitije u posljednjih nekoliko desetljeća.<sup>1</sup> Mikroplastika lako biva ingestirana od strane vodenih organizama što dovodi do bioakumulacije i toksičnosti. Interakcija između mikroplastike i biote ovisi o veličini čestica mikroplastike. Mikroplastika je otkrivena u raznim matricama okoliša, uključujući oceane, kopnene vode, tlo, podzemne vode, atmosferu,<sup>5</sup> sedimente i biološke sisteme. Nađena je i u netaknutom okruženju kao što su arktički morski led, Antarktiki, vrhovi planinskih lanaca i duboke oceanske brazde.<sup>4</sup> Adsorpcijom djeluje kao potencijalni vektor različitih onečišćujućih tvari iz okoliša, patogena i kemijskih aditiva široko korištenih u proizvodnji sirove plastike.<sup>6</sup> Razina toksičnosti mikroplastike ovisi o njoj veličini, kemijskoj strukturi i prisutnosti raznih aditiva.<sup>6</sup> Onečišćenje mikroplastikom postao je složen problem globalnih razmjera. Nekolicina aditiva, uključujući bisfenol A, ftalate i polibromirane difenil etere, koji se koriste kao plastifikatori u proizvodnji plastičnih proizvoda, poznati su endokrini disruptori i imaju štetne posljedice za okoliš. Plastični aditivi otkriveni su u većini čestica mikroplastike. Mikroplastika lako adsorbira druge zagađivače iz okoliša zbog svoje hidrofobne prirode i velike površine te ih prenosi u nove ekosustave.<sup>1</sup> Obično je konzumira biota,

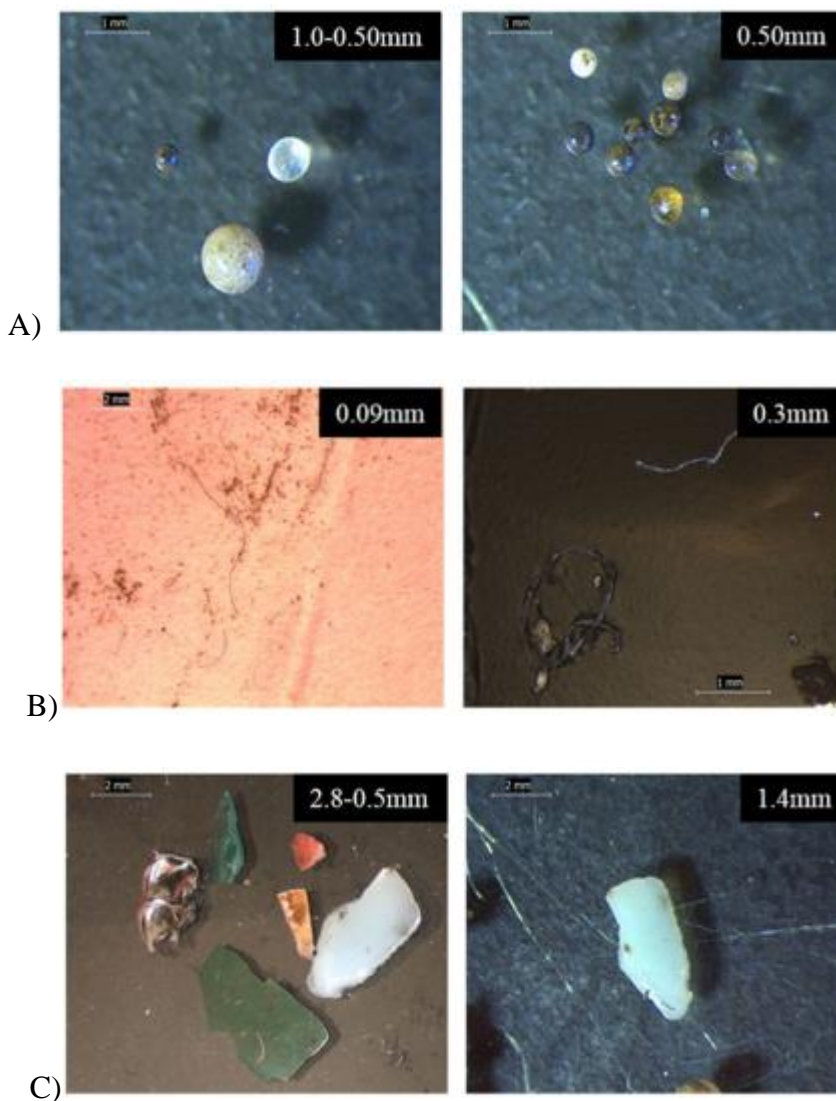
što rezultira razvojem toksikoloških učinaka u organizmu i bioakumulacijom. Mikroplastika može ući u ljudsko tijelo na različite načine, uključujući hranidbeni lanac i inhalaciju, kao i dermalnim putem. Udiše se i guta nenamjerno tokom života, što može dovesti do zdravstvenih problema kako se nakuplja u tijelu. Najzabrinjavajući način izlaganja ljudi MP je putem hrane, gdje se štetne posljedice kemijskih aditiva i načini ulaska u organe trenutno istražuju.<sup>4</sup>



Slika 1. Strukture polimera s širokom primjenom u svakodnevnom životu.<sup>1</sup>

Mikroplastika se dijeli prema veličini na male čestice mikroplastike (1  $\mu\text{m}$  - 1 mm) i velike čestice mikroplastike (1 mm – 5 mm).<sup>2</sup> U okolišu je prisutna u raznim oblicima, veličinama, gustoćama, bojama i vrstama polimera.<sup>4</sup> Prema obliku dijeli se na: vlakna, mikroznca, filmove, fragmente i pjene. Mikroznca su obično prisutna u proizvodima za osobnu njegu, kozmetičkim<sup>7</sup> i raznim

abrazivnim proizvodima. Vlakna potječu iz tvornica industrijskog tekstila, kao i praonica rublja i kućanstva,<sup>6</sup> dok filmovi nastaju fragmentacijom plastičnih vrećica i omota, kao i poljoprivrednih filmova za pokrov usjeva i staklenika. Fragmenti su obično prisutni kao granule ili pahuljice, imaju nepravilan oblik i nastaju degradacijom većih plastičnih predmeta.<sup>7</sup>



Slika 2. Stereomikroskopske slike MP čestica: a) mikroznrnca b) vlakna c) fragmenti.<sup>6</sup>

Studije monitoringa oceana pokazuju da je većina plastike u oceanima prisutna u rasponu veličina od milimetra do mikrometra.<sup>2</sup> Današnje metode uzorkovanja uglavnom su prikladne za detekciju mikroplastike i većih čestica, te postoji malo informacija o okolišnim koncentracijama nanoplastike.<sup>3</sup>

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Podjela i porijeklo mikroplastike

Mikroplastika se dijeli prema nastanku na primarnu i sekundarnu. Primarna mikroplastika je ciljano proizvedena u mikro veličini, dok sekundarna nastaje fragmentacijom većih komada plastike pod utjecajem vanjskih čimbenika. Primarna mikroplastika dolazi iz različitih izvora, uključujući kozmetičke proizvode i proizvode za osobnu njegu gdje se koriste mikrozrnca kao peeling, proizvode za čišćenje<sup>5</sup>, i u medicinske svrhe za poliranje zubi i kao nosači za lijekove. U proizvodima za osobnu njegu, kao što su sredstva za čišćenje ruku, lica, kreme za sunčanje, paste za zube, kao i sredstva za dezinfekciju,<sup>1</sup> pojavljuje se širok raspon mikroplastike: polietilen, polipropilen, polietilen tereftalat, kao i poliamidi. Primarna mikroplastika proizvodi se u jednoj veličini, sferičnog je oblika te ima jednolik naboj, dok sekundarna mikroplastika ima nekontroliran površinski naboj zbog prisutnosti različitih veznih skupina iz okoliša, polidisperznu raspodjelu veličina i asimetričnog je oblika.<sup>2</sup> Sekundarna mikroplastika nastaje fragmentacijom plastičnog otpada pod utjecajem raznih čimbenika kao što su UV zračenje, promjene pH, biološka aktivnost, mehanička sila i izloženost određenim kemikalijama. Pranje sintetske odjeće, ribarstvo i abrazija automobilskih guma smatraju se značajnim izvorima sekundarne mikroplastike u okolišu. Tekstilna industrija značajni je izvor mikrovlakana, a najčešće su to najlonska vlakna, *spandex*, akrilna i polieterska vlakna. Procijenjeno je da se prilikom pranja 6 kg odjeće od akrila ispušta više od 700 000 mikrovlakna.<sup>6</sup> Najlonske mreže i vlakna od užeta često budu izgubljeni tijekom ribolova<sup>1</sup>, a abrazijom automobilskih guma oslobađa se približno 2 907 300 tona čestica mikroplastike godišnje.<sup>2</sup> Nedostatak odgovarajućih sustava gospodarenja plastičnim otpadom dovodi do odlaganja plastike pomiješane s drugim otpadom na odlagališta, što dugoročno rezultira sekundarnom mikroplastikom.<sup>8</sup>

U vodenom mediju mikroplastika uglavnom potječe od oborinskih i otpadnih voda, ribarstva, lučkog i pomorskog prometa.<sup>7</sup> Na kopnu većinom potječe od plastičnih folija, poljoprivrednih pokrova, gnojiva i odlagališta otpada. Mikroplastika sa odlagališta putem procjednih voda se transportira i vertikalno migrira u tlo i podzemne vode. Mikroplastika u atmosferi varira u rasponu od 15 čestica/m<sup>2</sup> do 3930 čestica/m<sup>2</sup>. Za razliku od tla i vodenog okruženja, relativno je teško odrediti izvore mikroplastike u atmosferskom okruženju. Oni se mogu podijeliti na lokalne izvore,

koji uključuju gradski promet, industrijske emisije, tekstil, spaljivanje otpada, i geografske izvore koji se odnose na migraciju mikroplastike sa velikih udaljenosti putem vjetra.<sup>11</sup>

## **2.2. Starenje i degradacija mikroplastike u okolišu**

U prirodnom okruženju mikroplastika prolazi kroz niz procesa starenja, koji uključuju fotooksidacijsko starenje, mehaničku fragmentaciju, biodegradaciju, termooksidativno i kemijsko-oksidacijsko starenje.<sup>2</sup> Proces starenja uzrokuje dugoročne promjene svojstva mikroplastike, koje uključuju promjene površinskih karakteristika, poput oksidacijskih pukotina i promjene površinske morfologije, te redukciju vlačne čvrstoće. Degradacija je reakcija unutar molekula mikroplastike, koja uzrokuje smanjenje težine i gubitak mase mikroplastike.<sup>11</sup> Starenje povećava udio karbonilnih i kisikovih funkcionalnih skupina, pri čemu čestice steknu hidrofilni naboj i mogu vezati različite zagađivače iz okoliša. Starenje čestica mikroplastike povećava njihovu toksičnost za vodene organizme jer čestice imaju bolja svojstva adsorpcije zagađivača. U oceanima, stvaranje biofilma i UV zračenje imaju glavne utjecaje na starenje mikroplastike. Do toplinske razgradnje može doći u slatkovodnim sredinama, posebice u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda. Općenito, raspadanje u vodenom okolišu traje dulje nego na odlagalištima zbog nižih temperatura i nižeg sadržaja kisika nego u tlu.<sup>2</sup>

Čimbenici koji utječu na starenje mogu se podijeliti na svojstva mikroplastike, koja uključuju veličinu čestica, kristalnost i prisutnost aditiva, i na čimbenike okoliša od kojih su najbitniji osvjetljenje, razina kisika, temperatura, kao i vodeni uvjeti i sastav tla. U prirodnom okruženju proces starenja može trajati stotinama i tisućama godina i ovisi o tim utjecajnim čimbenicima.<sup>11</sup>

### **2.2.1. Fizikalne transformacije**

Mehanička fragmentacija odnosi se na proces u kojem se mikroplastika raugrađuje na manje čestice pod utjecajem mehaničkih sila.<sup>11</sup> Može biti uzrokovana valovima, sedimentom, plimama, pijeskom, kamenjem i drugim česticama, a rezultirajući stupanj degradacije ovisi i o svojstvima polimera kao što je temperatura staklišta. Polimeri s višom temperaturom staklenog prijelaza brže generiraju toplinu trenja što ubrzava pucanje i fragmentaciju. Polistirenski bazirana

mikroplastika ima stakleni prijelaz na temperaturi približno (90 – 100) °C, dok polipropilen i polietilen imaju temperature staklastog prijelaza približno od –49 °C do –20 °C i –110 °C, što polistirensku mikroplastiku čini osjetljivijom na mehaničku abraziju u usporedbi s PP i PE.<sup>7</sup> Defekti u mikroplastici mogu pojačati fragmentaciju uslijed mehaničkih naprezanja. Mehanička fragmentacija i drugi procesi starenja međusobno se pojačavaju. Mehanička fragmentacija povećava specifičnu površinu mikroplastike, omogućujući veću površinu za primanje svjetla i kisika, što olakšava druge procese starenja. Također, drugi procesi starenja mogu prekinuti lanac i promijeniti kristalnost polimera, što utječe na mehanička svojstva i fragmentacijsko ponašanje mikroplastike.<sup>11</sup>

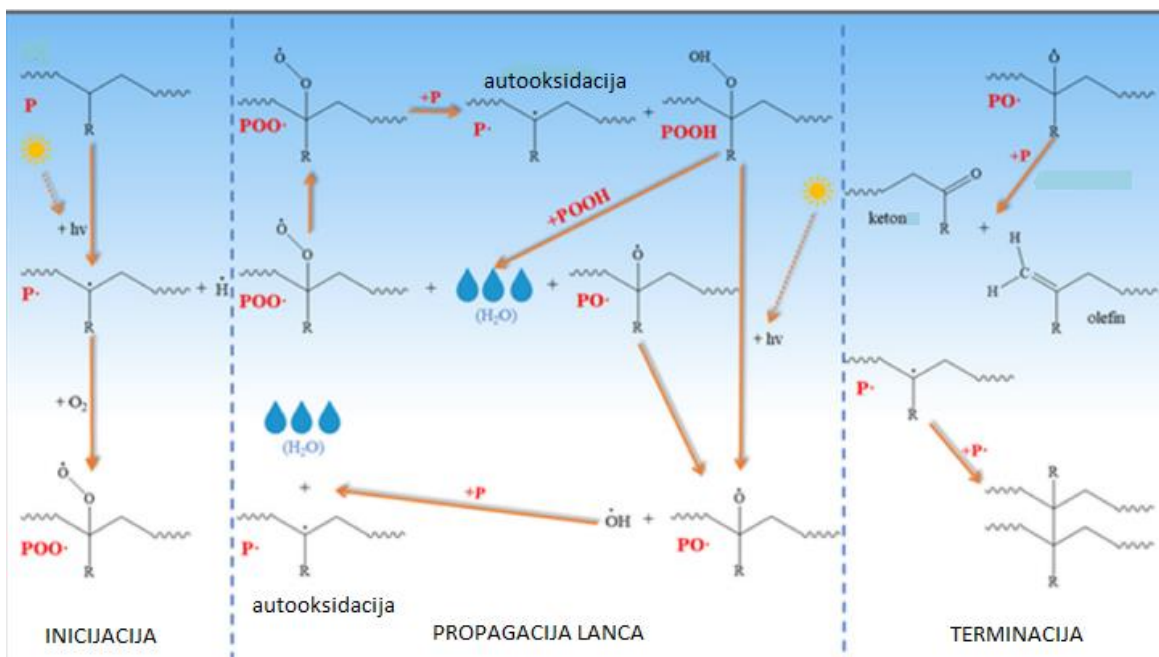
### **2.2.2. Kemijske transformacije**

U proces fotostarenja uglavnom je uključen slobodni radikalski mehanizam. U prisutnosti kisika, fotooksidativno starenje izazvano UV zračenjem najvažniji je proces starenja u okolišu. Za većinu plastike, Sunčevo UV zračenje valnih duljina 290 – 400 nm ima dovoljno energije za pucanje njihovih C-C i C-H veza.<sup>11</sup> UV zračenje uzrokuje promjene fizikalnih i kemijskih svojstva mikroplastike.<sup>2</sup> Može dovesti do pucanja, promjene boje, povećanja lomljivosti polimera, hrapavosti i promjene morfologije, što se prvenstveno prepisuje oksidaciji na površini. UV zračenje može promijeniti kristalnost materijala uslijed degradacije kristalinične faze, uzrokovati otpuštanje nanočestica te u kombinaciji s povišenom temperaturom dovodi do smanjenja otpornosti polimera na toplinsku razgradnju.<sup>3</sup> Polimeri koji sadrže nezasićene veze, kao i CO skupine osjetljiviji su na UV zračenje u usporedbi sa zasićenim polimerima poput PE i PP. Polimeri s prisutnim plastifikatorima, pigmentima, toplinskim stabilizatorima i nečistoćama poput ostataka katalizatora i inicijatora imaju više kromofornih skupina koje povećavaju apsorpciju UV zračenja i iniciraju razgradnju.<sup>12</sup> Na početku procesa dolazi do pucanja C-H veza pod utjecajem UV zračenja, što rezultira stvaranjem peroksi radikala koji reagiraju s kisikom. Peroksi radikali mogu apsorbirati H atom iz okolnog medija i generirati hidroperoksidne skupine koje se razlažu na hidroksilne i alkoksilne radikale, što rezultira stvaranjem karboksilnih skupina poput karboksilnih kiselina, estera i laktona, koje su polarne i smanjuju hidrofobnost njihove površine.<sup>7</sup> Polimeri s heteroatomima u glavnom lancu, kao što je polietilen tereftalat imaju drugačiji mehanizam



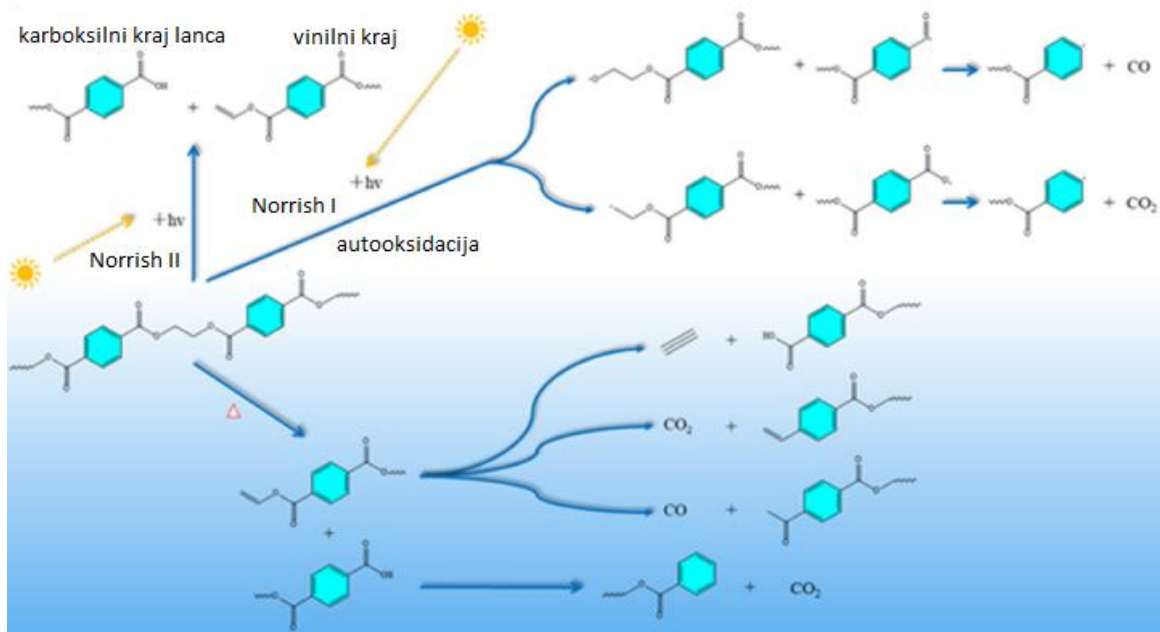
fotostarenja od poliolefinskih polimera, poput PP, PE i PS koji imaju samo ugljikove atome u glavnom lancu.<sup>11</sup>

Termooksidativno starenje razlikuje se od fotoooksidativnog po vrsti inicijatora i produktu starenja. U usporedbi s fotoooksidativnim starenjem koje se odvija samo na izloženoj površini polimera, termalno starenje može se odvijati kroz masu polimera. Inicijacijski koraci samooksidativnog ciklusa su različiti. Termalno starenje odvija se kroz nasumičnu i lančanu depolimerizaciju iniciranu toplinom. Na visokoj temperaturi mikroplastika apsorbira dovoljno topline da premosti energetska barijeru, prekida se dugi polimerni lanac kako bi nastali slobodni radikali, nakon čega slijedi reakcijski proces slobodnih radikala.



Slika 3. Mehanizam fotooksidativnog starenja polipropilena, polietilena i polistirena;  $P\cdot$  predstavlja slobodni radikal,  $R$  različite funkcionalne grupe: PP ( $R = CH$ ), PE ( $R = H$ ), PS ( $R =$  benzenski prsten).<sup>11</sup>

U radikalskom putu starenja polietilen tereftalata prekida se esterska veza čime nastaju karboksil i vinilne skupine u inicijalnoj reakciji, kroz nasumično prekidanje lanca ili inicijaciju kraja lanca, nakon čega slijedi korak proliferacije da bi se formirali monomeri i kao konačna terminacija radikalno sprezanje i radikalno disproporcioniranje. U početnom procesu termalne razgradnje polietilen tereftalata, lakše se javljaju usklađene reakcije nego slobodne radikalske reakcije, jer su energetske barijere kod usklađenih reakcija znatno niže od onih koje zahtijevaju cijepanje C-C i C-O veza na glavnom lancu.  $CH_3CHO$  uglavnom nastaje usklađenom reakcijom u inicijalnom procesu starenja,  $CO_2$  uglavnom nastaje tijekom usklađene reakcije dekarboksilacije, a  $CO$  kroz sekundarnu slobodno radikalsku dekarboksilaciju. Termooksidativno starenje mikroplastike javlja se pri visokoj temperaturi, višoj od  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Ubrzano toplinsko starenje čistog polistirena događa se na rasponu temperature od  $350 - 450\text{ }^\circ\text{C}$ , polietilen tereftalata na  $390 - 470\text{ }^\circ\text{C}$ , a polipropilena i polietilena pri  $450 - 510\text{ }^\circ\text{C}$ . Pošto tako visoka temperatura nije prisutna u okolišu, mikroplastika nije podvrgnuta brzom termalnom starenju. Stoga je fotooksidacijsko starenje dominantno, a brzina fotostarenja povećava se s povećanjem temperature.<sup>11</sup>

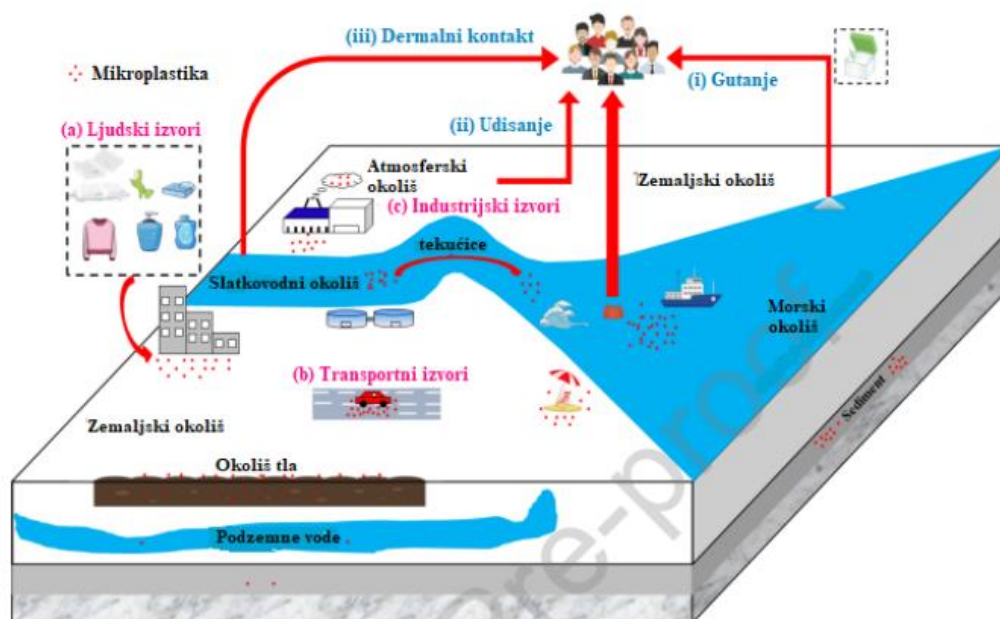


Slika 4. Pojednostavljeni mehanizam fotooksidacijskog i termooksidativnog starenja PET-a.<sup>11</sup>

### 2.3. Ponašanje i sudbina mikroplastike u vodenom okolišu

Mikroplastika je postala sveprisutna u okolišu zbog brojnih transportnih puteva<sup>4</sup>, kao što su ispuštanje kućanskih otpadnih voda, efluenti postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, odvodnja oborinskih voda i transport putem vjetra. Otpadne vode iz kućanstva izvor su mikroplastičnih čestica - različitih umjetnih vlakna i mikrozrnca. U ruralnim područjima, otpadne vode ispuštaju se u okoliš sa ili bez obrade, dok se u urbanim sredinama otpadne vode kućanstva tretiraju u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda. Takva postrojenja mogu ukloniti značajnu količinu mikroplastičnih čestica, ali dio zaostaje u efluentu i ispušta se u okoliš. Približno  $0,59 \times 10^9$  čestica mikroplastike ispušta se iz postrojenja za obradu otpadnih voda svake godine u vodene ekosustave.<sup>13</sup> Plastični proizvodni pogoni ispuštaju ostatke plastike zbog uporabe kuglica i granula smole kao sirovine.<sup>6</sup> Taložni mulj zaostao nakon pročišćavanja vode sadržava značajan udio MP čestica, a njegovo odlaganje izlaže ekosustav tla česticama mikroplastike. Odvodnja oborinskih voda drugi je put za migraciju čestica mikroplastike i makroplastike u vodene ekosustave. Uslijed nepravilnog gospodarenja otpadom, mikroplastika se akumulira kroz otjecanje kišnice u kopneni

ekosustav, kroz kojeg migrira u podzemne vode.<sup>8</sup> Rijeke prenose značajne količine mikroplastike na velike udaljenosti, a dio se taloži u sedimentima, kao što su korita sporih rijeka i sedimenti jezera.<sup>4</sup> Okolišni čimbenici koji utječu na distribuciju mikroplastike u vodenom okolišu jesu morske struje, valovi, plime, cikloni, pravci vjetra i riječna hidrodinamika. Koncentracija mikroplastike u vodi može se povećati s povećanjem intenziteta okolišnih čimbenika.<sup>7</sup> Mikroplastika putuje iz kopnenih i slatkovodnih ekosustava u mora i oceane.<sup>6</sup> Godišnji unos plastičnog otpada u oceane procijenjen je između 4,8 i 12,7 milijuna tona godišnje. Količina plutajuće plastike u vodi procijenjena je na 236 000 tona.<sup>4</sup> Zbog svoje niske gustoće, mikroplastika se lako prenosi na velike udaljenosti na kopnu i u vodene sustave pomoću vjetra.<sup>14</sup> Tijekom migracije, zastupnici mogu biti dalje fragmentirani i taloženi u morskom sedimentu kao i na obali. Procjenjuje se da je oko 14 milijuna tona mikroplastike prisutno na dnu oceana.<sup>8</sup> Sklonost mikroplastike tonjenju povezana je sa strukturom, dimenzijama i gustoćom koje se mogu mijenjati pod atmosferskim uvjetima, kao i biološkim obraštanjem, na koje utječu sunčeva svjetlost, razine hranjivih tvari, temperatura vode i hidraulika.<sup>6</sup> Na površini oceana prisutni su polimeri niže gustoće kao što su polietilen, polipropilen, polistiren i poliamid, a polimeri veće gustoće kao što su polietilen tereftalat, polivinil klorid, poliester, polimetil metakrilat i poliakrilonitril plutaju na manjim dubinama ili se talože u oceanskim sedimentima. Količina plastičnog onečišćenja u oceanima raste, a njeni učinci na primarne proizvođače i druge mikroorganizme mogu pridonijeti klimatskim promjenama. Mikroplastika pokazuje toksične učinke na slatkovodne i morske mikroorganizme kao što su smanjenje rasta i fotosintetske aktivnosti, brzine dioba stanica, povećanje oksidativnog stresa, narušavanje staničnog integriteta i ometanje metaboličkih puteva.<sup>2</sup> Zbog svoje hidrofobnosti i većeg omjera površine i volumena, mikroplastika je sklona adsorpciji i transportu teških metala i postojanih organskih zagađivača, kao što su poliklorirani bifenili, diklorodifeniltrikloroetan i policiklički aromatski ugljikovodici koji se mogu transportirati do obalnih područja i desorbirati unutar živih organizama. Zato su oblik i kretanje mikroplastike važni čimbenici u regulaciji drugih kontaminanta iz vode.<sup>4</sup>



Slika 5. Transport mikroplastike u okolišu.<sup>6</sup>

## 2.4. Metode detekcije mikroplastike

Zbog varijacija u veličini, strukturi, boji i vrsti polimera, izazovno je detektirati mikroplastiku pomoću jedne metode. Obično se detekcija mikroplastike sastoji od dva koraka: fizičke identifikacije kojom se određuju boja i veličina te kemijske identifikacije kojom se određuju sastav i struktura mikroplastike.<sup>6</sup> Prilikom identifikacije primjenjuju se mikroskopske tehnike kao što su stereomikroskop, pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i polarizirana svjetlosna mikroskopija (PLM), spektroskopske analize koje obuhvaćaju infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom i Ramanovu spektroskopiju te destruktivne kromatografske analize poput tekućinske kromatografije, plinske kromatografije - masene spektrometrije, pirolizne plinske kromatografije - masene spektrometrije i destruktivne termoanalitičke analize poput diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrijske analize.<sup>1</sup>

### 2.4.1. Mikroskopske tehnike

Stereomikroskop se koristi za morfološku analizu i brojanje mikroplastike, iako se može pojaviti pogreška mjerenja i do 70 %, koja se povećava sa smanjenjem veličina čestica. Tehnika je prikladna za detekciju čestica većih od 5 mm, uz ispravne prethodne obrade uzoraka za smanjenje pogreške.<sup>4</sup> Može biti teško razlikovati sintetička vlakna od prirodnih, te se korištenjem lipofilne nilsko crvene boje mogu razlikovati umjetna vlakna tako što plastika postaje fluorescentna na određenim valnim duljinama, što omogućuje njenu kvantifikaciju.<sup>9</sup>

Pretražna elektronska mikroskopija (eng. *scanning electron microscopy*, SEM) koristi se za fizičku identifikaciju mikroplastike i prevladava ograničenja stereomikroskopa. Tehnika daje jasne slike vanjske površine mikroplastike visoke razlučivosti, što olakšava razlikovanje sintetičke mikroplastike od raznih organskih materijala<sup>6</sup> i pruža informacije o površinskoj teksturi i deformacijama. Tehnika se često koristi u kombinaciji s energetske-disperzijskom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDS), koja omogućuje elementarnu analizu plastičnih čestica.<sup>10</sup> Međutim, to je veoma skupa metoda s visokim troškovima održavanja, koja zahtjeva mnogo vremena za pripremu uzorka i neprikladna je za veći broj uzoraka, kao i za određivanje obojene mikroplastike.<sup>4</sup>

Polarizirana svjetlosna mikroskopija napredna je mikroskopska tehnika pogodna za detekciju polimernog tipa mikroplastike.<sup>1</sup> Kristalnost plastičnog polimera utječe na prolaz svjetla, a varira ovisno o tipu i karakteristikama polimera i njihovom proizvodnom procesu. Tehnika je pouzdana i pogodna za ispitivanje PET, PP i PE mikroplastike. Međutim, nije pogodna za debele i neprozirne uzorke.<sup>4</sup>

### 2.4.2. Spektroskopske tehnike

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je najčešće korištena spektroskopska tehnika za analizu mikroplastike. Temelji se na apsorpciji infracrvenog zračenja što uzrokuje promjene dipolnog momenta i vibracije veza između susjednih atoma. Vibracije se dijele na dvije vrste: istezanje i savijanje. Dobiveni spektar sastoji se od niza vibracijskih maksimuma i sastav plastičnog materijala određuje se usporedbom s postojećim referentnim spektrom.<sup>4</sup> Spektar prikazuje ovisnost apsorpcije zračenja o valnom broju. Za svaku česticu

snima se zaseban spektar.<sup>9</sup> Razvoj FPA-FTIR tehnologije omogućuje višu učinkovitost detekcije, ali ima ograničenja kao što su poteškoće pri identifikaciji istegnutih vlakna i pri analizi manjih čestica od 10 do 20  $\mu\text{m}$ .<sup>4</sup>

Ramanova spektroskopija je tehnika koja se temelji na principu raspršenja neelastične svjetlosti, te posjeduje bolju prostornu rezoluciju od FTIR-a (do 1  $\mu\text{m}$ ) i na rezultate ne utječu ni debljina ni oblik mikroplastike. Može se koristiti za identifikaciju nepolarnih funkcionalnih skupina i neosjetljiva je na učinak matrica iz okoliša kao što su atmosferski  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Omogućuje nedestruktivnu analizu mikroplastike s minimalnom pripremom uzorka. I Ramanova spektroskopija i FTIR analiza tehnike su osjetljive na interferencije zbog prisutnosti aditiva kao što su pigmenti.<sup>9</sup>

Za analizu nanočestica koristi se kombinacija mikroskopa atomskih sila (AFM) i IR ili Ramanove spektroskopije. AFM-IR analiza omogućuje rezoluciju 50 nm – 100 nm i istovremenu kemijsku analizu.<sup>6</sup>

### **2.4.3. Kromatografske i termoanalitičke tehnike**

Destruktivne identifikacijske tehnike kao što su termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i plinska kromatografija – masena spektrometrija (GC-MS) mogu se koristiti kao alternativa spektroskopskim tehnikama za identifikaciju mikroplastike. Termogravimetrijska analiza i diferencijalna pretražna kalorimetrija koriste se za određivanje polimera na temelju njihove toplinske stabilnosti i temperature staklišta, koja varira za svaki tip polimera. Dobivena TG krivulja i DSC termogram uzorka uspoređuju se s referentnim za identifikaciju mikroplastike i njenih karakteristika. Termogravimetrijska analiza često se kombinira s plinskom kromatografijom, FTIR-om ili spektrometrijom masa. Pomoću TGA-FTIR analize mogu se kvantitativno odrediti PVC, PA i PS.<sup>1</sup> TGA u kombinaciji s DSC može detektirati PP i PE.<sup>6</sup>

Plinska kromatografija kombinirana sa spektrometrijom masa pouzdana je tehnika koja se koristi za identifikaciju polimera u polimernim mješavinama. Tehnika se može koristiti i za identifikaciju nanoplastike, a točnost detekcije može biti značajno povećana obradom uzorka na povišenju

temperaturi. To se postiže metodom pirolize u kombinaciji s GC/MS. Metoda uključuje razgradnju uzorka na visokoj temperaturi (400 °C - 1400 °C), nakon čega se produkti pirolitičke razgradnje odvajaju putem plinske kromatografije i identificiraju pomoću masene spektrometrije. Metoda omogućuje visoku preciznost i osjetljivost te može dati kvalitativne i kvantitativne rezultate.<sup>1</sup> Metodom se mogu odrediti i plastični polimeri (PE, PP, PVC, PS, PA i PET) u sedimentima.<sup>6</sup>

## 2.5. Uklanjanje mikroplastike iz vode

Od postojećih tehnologija razvijenih za uklanjanje mikroplastike, većina ih je u laboratorijskoj fazi, a one uključuju adsorpciju, koagulaciju, magnetsku separaciju, membransku filtraciju i fotokatalizu, kao i biološku razgradnju. Fotokataliza i biorazgradnja mogu razgraditi mikroplastiku u jednostavne i bezopasne tvari, čak i potpuno mineralizirati polimere.<sup>5</sup>

Mnoge komponente postrojenja za pročišćavanje otpadnih i obradu pitke vode, kao i sustava za distribuciju vode građene su od plastičnih materijala kao što su polietilen visoke gustoće, polipropilen i polivinil klorid te pridonose otpuštanju mikroplastike u vodu. Današnja postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda nisu opremljena za potpuno uklanjanje mikroplastike.<sup>8</sup> Gotovo sva postrojenja koriste kombinaciju plutajućih i sedimentacijskih tankova, kao i filtracijske procese što može eliminirati preko 90 % mikroplastike.<sup>13</sup> Učinkovitost uklanjanja mikroplastike u takvim postrojenjima izračunava se na temelju koncentracije mikroplastike (broj čestica MP/L) u dotoku i efluentu. Otprilike 35 % - 59 % mikroplastike uklanja se tijekom preliminarnog pročišćavanja. Ukupno uklanjanje MP može se postići do 88 % bez tercijarnog tretmana i do 97 % sa tercijarnim tretmanom.<sup>8</sup> Vlakna MP i filmovi MP veće veličine lako se uklanjaju flokulacijom i uklanjanjem masnoće zbog njihove niske gustoće dok mikrozrnca tonu na dno spremnika. Sekundarni tretmani pročišćavanja maksimalno uklanjaju fragmentirani tip mikroplastike pošto njihova lamelarna struktura olakšava aglomeraciju i kasnije uklanjanje. Znatno uklanjanje mikrozrnca ostvaruje se u tercijarnom stadiju, koji uključuje upotrebu naprednih filtracijskih i oksidacijskih tehnika. Tercijarni procesi najpovoljniji su za uklanjanje mikroplastike veoma malih veličina i različitih značajki.<sup>1</sup> Nakon pročišćavanja u efluentu zaostaje i do 0,25 čestica/L MP veličine 20 µm – 300 µm.<sup>9</sup> Mogući je utjecaj mikroplastike s adsorbiranim kontaminantima na efikasnost uklanjanja mikroplastike.<sup>4</sup> Također, u postrojenjima za obradu otpadnih voda mikroplastika može adsorbirati



kemikalije i patogene te djelovati kao vektor hidrofobnih postojanih organskih zagađivača koji izazivaju ekotoksikološki učinak. Potrebno je optimizirati tehnike identifikacije i kvantifikacije za reprezentativnost uzorka. Korištenje različitih metoda uzorkovanja i analize može uzrokovati različite dobivene učinkovitosti uklanjanja. Kvantifikacija mikroplastike je još uvijek izazov zbog nedostatka standardiziranih tehnika.<sup>9</sup>

## **2.5.1. Fizikalne metode**

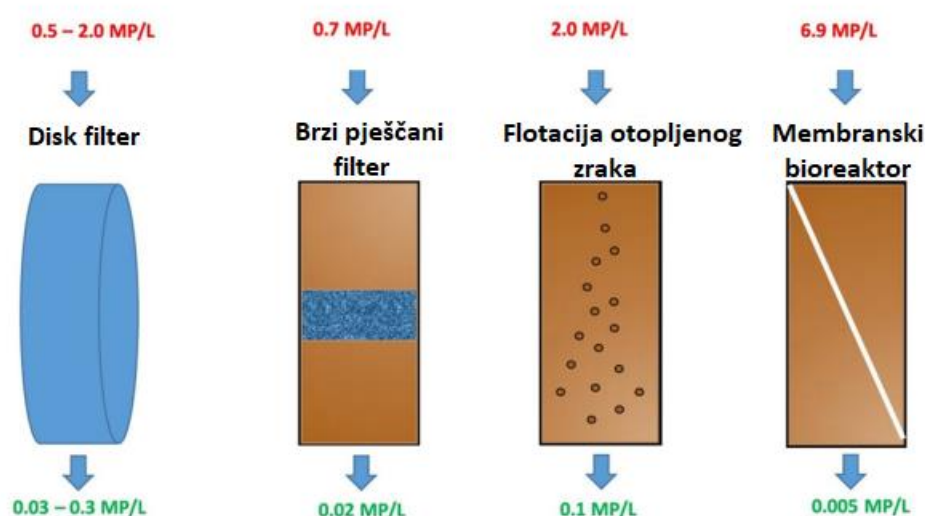
### **2.5.1.1. Filtracija**

Za uklanjanje mikroplastike korištene su mikrofiltracija (0,1  $\mu\text{m}$  – 1  $\mu\text{m}$ ), ultrafiltracija (2 – 100  $\mu\text{m}$ ) i nanofiltracija (oko 2 nm).<sup>8</sup> Tehnologije filtriranja, kao što su pješčana filtracija i upotreba čestica aktivnog ugljena koriste se u postrojenjima za obradu otpadnih voda. Brza pješčana filtracija (RSF) pokazuje učinkovitost uklanjanja od 29,0 – 44,4 %, ali bez male mikroplastike koja zaostaje u efluentu, posebice MP < 10  $\mu\text{m}$ .<sup>5</sup> U sustave pješčane filtracije integriran je jeftini biougljen za poboljšanje učinkovitosti filtracije, time se mikroplastične čestice promjera do 10  $\mu\text{m}$  mogu ukloniti s učinkovitošću većom od 95 %. Slično su u upotrebi i granulirani filtri s aktivnim ugljenom u postrojenjima za obradu otpadnih voda koji su postigli smanjenje mikroplastike u efluentu do 56,8 %– 60,9 %. Pritom je metoda više učinkovita za čestice malih veličina, budući da je otprilike 73,7 % – 98,5 % odvojenih čestica bilo u rasponu veličina 1  $\mu\text{m}$  – 5  $\mu\text{m}$ .<sup>8</sup> Razvijen je i biofilter s 6 različitih debljina slojeva kamene vune, koji smanjuje masenu koncentraciju mikroplastike od 89 % s većom vjerojatnošću za uklanjanje većih čestica mikroplastike > 100  $\mu\text{m}$ .<sup>6</sup>

Membranska filtracija naširoko je korištena u postrojenjima za pročišćavanje otpadne kao i obradu pitke vode, a tu spadaju mikrofiltracija, ultrafiltracija, dinamička membrana, reverzna osmoza i membranski bioreaktori i korišteni su za kontrolu mikroplastičnog onečišćenja.<sup>5</sup> Membrana je fizička prepreka koja može ukloniti mikroplastiku s većom učinkovitošću i nekim prednostima, kao što su stabilna kvaliteta efluenta i jednostavnost obrade.<sup>6</sup> Membranska filtracija prilično je uspješna u uklanjanju fragmenata i mikroznaca mikroplastike, ali je manje korisna za MP vlakna koja se mogu kretati uzdužno kroz pore membrana.<sup>1</sup> Polietilenska mikroplastika može se u potpunosti ukloniti ultrafiltracijom, čak i bez prethodne koagulacijom. Tehnologija ultrafiltracije

može učinkovito ukloniti mikroplastiku, ali ima neke nedostatke kao što su nizak membranski protok, zaprljanje membrane i potreba za transmembranskim pritiskom. Ultrafiltracijske membrane znaju biti korištene za odvajanje mikroplastike zarobljene u flokule nakon koagulacije.<sup>15</sup> Polistirenska mikrozrnca (0,1 – 18  $\mu\text{m}$ ) su u potpunosti uklonjena pomoću filtarskih membrana, ali visoke koncentracije manjih čestica mikroplastike pogoršavaju onečišćenje membrane. Pristup membranske filtracije često se kombinira s drugim tehnologijama, kao što je koagulacija kod pročišćavanja otpadnih voda.<sup>5</sup> Osim veće učinkovitosti uklanjanja, membranska filtracija povezana je s problemom začepjenja (obraštanja) membrane. Tijekom pročišćavanja otpadnih voda, makromolekule i čestice uključujući mikroplastiku stupaju u interakciju s membranskim materijalima i fizički i kemijski se talože na površinu membrane i u pore. To dovodi do njihovog začepjenja, što posljedično reducira protok vode, povećava transmembranski tlak i potrebnu energiju, troškove održavanja i vrijeme rada. Općenito, veličina pora membrana manja je od mikroplastike, i velik broj mikroplastičnih čestica ( $10^6$  –  $10^7$ ) svaki dan stupa u interakciju s površinom membrane u postrojenjima za pročišćavanje otpadne vode, što smanjuje veličinu pora i učinkovitost filtracije. Također, različiti tretmani pročišćavanja uzrokuju daljnju fragmentaciju i rezultiraju formiranjem nanoplastike. Uslijed smičnog naprezanja tijekom crpljenja otpadnih voda mikroplastika se fragmentira kroz turbulenciju protoka u nanoplastiku pri čemu cijelim fenomenom vlada mehanizam širenja pukotine. Ti fragmenti su skloni taloženju na površini membrane, kao i mikroorganizmi, za koje mikroplastika djeluje kao potencijalni vektor. Dolazi do bioobraštanja membrane. Izbor membranskih materijala na temelju selektivnosti i propusnosti može dovesti do smanjenja obraštanja.<sup>6</sup> Također, predobrada onečišćene vode sredstvima za dezinfekciju ili koagulansima smanjuje vjerojatnost začepjenja membrane. Primjerice kontaminacija membrane može se značajno smanjiti nakon djelovanja koagulansa na bazi  $\text{Al}^{5}$ , a metoda predoksidacije niskom dozom UV/kloro smanjuje onečišćenje membrane za 49 %.<sup>1</sup> Tehnologija dinamičke membrane ima prednosti uključujući nisku cijenu, lako čišćenje i nisku potrošnju energije. Njen mehanizam uglavnom ovisi o hvatanju zagađivača kroz sloj filtarskog kolača. Sloj filtarskog kolača sastoji se od kontaminanta zarobljenih potpurnom mrežom s velikim porama. Dinamička membrana može raditi bez pumpe pod gravitacijskim uvjetima i lako se očisti povratnim ispiranjem.<sup>5</sup> Korisna je kod viših koncentracija mikroplastike. Može postići smanjenje zamućenosti sa 195 NTU u dotoku na manje od 1 NTU u efluentu.<sup>6</sup>

Membranski bioreaktor (MBR) je tehnologija membranske filtracije kombinirana s primjenom bioloških katalizatora. Zbog visoke učinkovitosti za uklanjanje onečišćivala, tehnologija je prikladna za pročišćavanje složenih industrijskih otpadnih voda.<sup>13</sup> MBR uključuje višestruke procedure, kao što su predtretman, bioreaktor i membransku filtraciju. Tehnologija pokazuje najveću učinkovitost uklanjanja mikroplastike od 99,4 %. Zaostaje obilje vlakana u efluentu, udio uklanjanja MP vlakana je oko 30 % nakon pješčane filtracije u MBR. Vlakna je teže ukloniti u usporedbi s ostalim MP oblicima, uključujući fragmente, mikrozrnca i pjene. MBR je učinkovit u usporedbi s drugim pristupima kao što su brza pješčana filtracija i flotacija otopljenog zraka.<sup>5</sup>



Slika 6. Usporedba učinkovitost uklanjanja mikroplastike, prikazana kao broj čestica MP/L prije i nakon tretmana.<sup>16</sup>

### 2.5.1.2. Adsorpcija

Adsorpcija ima relativno visoku učinkovitost u uklanjanju nanoplastike i malih mikroplastičnih čestica, osobito manjih od 10  $\mu\text{m}$ . Razni materijali kao što su ugljični materijali, zeoliti, polimeri, i anorganske gline korišteni su kao adsorbensi za uklanjanje mikroplastike iz vode. Mehanizam adsorpcije uključuje elektrostatske interakcije, interakcije vodikovih veza, i  $\pi$ - $\pi$  interakcije.<sup>6</sup> Visok broj adsorpcijskih mjesta, priroda i snaga adsorbensa odlučujući su čimbenici u adsorpcijskim i regenerativnim mogućnostima adsorpcijskog materijala.<sup>1</sup> Korišteni su i granulirani ili praškasti adsorbensi za uklanjanje mikroplastike. Npr., sintetiziran je Zn-Al slojeviti dvostruki

hidroksid koprecipitacijskom metodom, koji je za 55 nm PS MP pokazao učinkovitost uklanjanja od 96 %. Anioni bi mogli kompetirati s PS MP i uzrokovati smanjenje adsorpcijskog kapaciteta, dok bi povišenje pH smanjilo zeta potencijal Zn-Al LDH, što bi smanjilo stopu uklanjanja MP. Sintetiziran je niz pjenastih materijala baziranih na cirkonijevom metalu-organskom okviru koji mogu ukloniti polimetil metakrilat, polistiren i poliviniliden fluorid MP sa stopama uklanjanja od  $88,2 \pm 1,7$  %,  $85,7 \pm 4,8$  % i  $90,1 \pm 2,1$  %. Takav materijal može se koristiti kružno nakon regeneracije s visokim stopama uklanjanja MP, od  $90,7 \pm 2,3$  % čak i nakon upotrebe od 10 ciklusa. Razvijen je i 3D reducirani adsorbent na grafen oksida za uklanjanje PS MP, gdje čvrsta  $\pi$ - $\pi$  veza unutar benzenskog prstena polistirena i ugljikovi atomi 3D reduciranog grafenskog oksida imaju glavnu ulogu u odvajanju mikroplastike iz vode.<sup>6</sup> Biosorpcija bi mogla biti obećavajuća inovativna tehnika, gdje se mogu koristiti biomasa, bakterije, gljivice, alge, morske trave i drugi industrijski i poljoprivredni biootpad za uklanjanje mikroplastike iz vode. Proces adsorpcije s takvim biomaterijalima odvija se putem fizičke adsorpcije, ionske izmjene, formiranja kelatnih kompleksa i mikroprecipitacije. Prisutnost hidroksilnih, aaminskih, karboksilnih i fosfatnih skupina u staničnim stijenkama mikroba i tijela biljaka omogućuju adsorpciju mikroplastike.<sup>1</sup> Istraživanja pokazuju da smeđe morske alge *Fucus vesiculosus* mogu adsorbirati mikroplastiku zbog prisutnosti alginske kiseline u staničnoj stijenci, gdje je prisutnost karboksilne skupine na alginatnom polimeru odgovorna za kapacitet vezanja mikroplastike na površinu.<sup>6</sup> Sintetizirana je otporna i kompresivna spužva od hitina i grafen oksida (ChGO) koja može učinkovito adsorbirati PS mikrozrnca i ima moć ponovne upotrebe, biokompatibilnosti i biorazgradljivosti. Može ukloniti oko 90 % PS MP<sup>5</sup> i koristiti se unutar 3 uzastopna ciklusa adsorpcije i desorpcije, pri čemu vodikova veza i elektrostatsko privlačenje imaju primarnu ulogu kod adsorpcije mikroplastike na površinu grafenom modificiranog adsorbensa. Takva spužva u potpunosti je biorazgradiva pomoću mikroorganizama iz tla.<sup>6</sup> Korišteni su i ostali materijali na biološkoj bazi, kao što su aerogel, biougljen, magnetski biougljen, kao adsorbensi s različitim učinkovitostima uklanjanja MP.<sup>5</sup> Adsorpciju je zahtjevno komercijalno uvesti, odgovorna je za sekundarno onečišćenje i zahtjeva posebnu pažnju prilikom odlaganja ili regeneracije za daljnju uporabu.<sup>6</sup> Može se koristiti u kombinaciji s drugim naprednim tehnikama ili kao predtretman za bolju učinkovitost uklanjanja mikroplastike.<sup>1</sup> Kombinacija fizičke adsorpcije i biodegradacija predloženi su kao primarni mehanizmi.<sup>4</sup>

### 2.5.1.3. Magnetska separacija

Magnetska separacija djelotvorna je metoda koja uključuje nanočestice Fe, oksalnu kiselinu kao Fe disorbent i vanjsko magnetsko privlačenje za odvajanje mikroplastike od nanočestica Fe koje imaju feromagnetska svojstva, dostupne su po niskoj cijeni i imaju veliku specifičnu površinu. Hidrofobnost nanočestica osigurana je taloženjem heksadeciltrimetoksisilana na njihovu površinu, ta modifikacija omogućuje vezanje mikroplastičnih čestica. Gotovo 92 % PS i PE mikrozrnca raspona od 10 do 20  $\mu\text{m}$  mogu se ukloniti ovom metodom. PET, PVC i PP manje veličine (manje od 1 mm) uklonjeno je 93%. 78% i 84% MP srednje veličine (200  $\mu\text{m}$  - 1 mm) uklonjeno je iz sedimenta i slatke vode. Metoda je korisna za manje čestice MP (manje od 10  $\mu\text{m}$ ).<sup>6</sup> Sintetizirane su magnetske ugljikove nanocijevi koje imaju sposobnost adsorpcije mikroplastičnih čestica polietilena, polietilen tereftalata i poliamida. Pokazao je maksimalni adsorpcijski kapacitet za PE, zatim za PET i najmanji za PA, i zadržao je  $\leq 80$  % učinkovitosti uklanjanja čak i nakon 4 adsorpcijska ciklusa.<sup>1</sup> Ugljikove nanocijevi i magnetski biougljen mogu ukloniti više od 90 % MP. Superparamagnetizacija potiče desorpciju i regeneraciju magnetskih materijala. Kako bi se osiguralo da količina magnetskog adsorbenta premašuje količinu mikroplastike u vodi, često je potrebno dodati veliku količinu magnetskog adsorbenta, te postoji problem kako u potpunosti eliminirati aditivne magnetske materijale nakon tretmana.<sup>5</sup> Također, Fe nanočestice nisu biorazgradive i ne mogu se ponovno upotrijebiti, što dovodi do sekundarnog onečišćenja. Prisutnost čestica tla i lipofilnih tvari može smanjiti postotak uklanjanja mikroplastike onečišćenjem nanočestica.<sup>6</sup>

### 2.5.1.4. Termodegradacija

Poznata je i termodegradacija, pirolizni proces proizvodnje biogoriva i visokovrijednih energetske produkata iz mikroplastike. Mikroplastika se termički razgrađuje sa stopom konverzije od 6 % na 400 °C i 600 °C, i 78,4 % na 500 °C. Toluen je glavni spoj u dobivenom bioplenu i biouglju na 500 °C. Osim toluena, nastaju i sintetski plinovi kao što su CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> i CO.<sup>9</sup>

## 2.5.2. Kemijske metode

### 2.5.2.1. Koagulacija

Kombinacija koagulacije, flokulacije i sedimentacije najraširenija je korištena metoda za uklanjanje mikroplastike iz vode. Mehanizam uključuje heterogeno razdvajanje krutina i tekućina. Dodatak koagulansa uzrokuje destabilizaciju suspendiranih čestica. To je brza metoda često praćena flokulacijom. Tehnika flokulacije uključuje polagano miješanje tokom dužeg vremenskog intervala, što dovodi do agregacije prethodno destabiliziranih čestica u veće agregate tj. flokule koje se zatim mogu lako ukloniti sedimentacijom. Na nastanak flokula utječu i karakteristike vodenog medija kao što su ionska jakost, pH, dvovalentni kationi, prisutnost prirodnih organskih tvari i čestične/koloidne tvari. Tehnika sedimentacije temelji se na gravitacijskom taloženju suspendiranih agregata na što utječe gustoća mikroplastičnih čestica. Posebno je pogodna tehnika za uklanjanje mikroplastičnih fragmenata nepravilnog oblika pošto čestice takvog oblika lakše formiraju veće agregate, kao i za uklanjanje mikroplastičnih vlakna zbog dostupne veće površine, što omogućuje veću interakciju sa sredstvima za flokulaciju. Ove se metode često koriste zajedno kako bi se poboljšao kapacitet uklanjanja mikroplastike, a njihova učinkovitost ovisi o fizikalno-kemijskim i morfološkim svojstvima mikroplastike, odnosno o obliku, veličini i površinskim svojstvima mikroplastike. Ove se metode često koriste kao primarni ili sekundarni tretmani u kombinaciji s ostalim naprednim tehnikama.<sup>1</sup> U području obrade vode kao kemijski koagulansi najčešće se koriste različite soli Fe i Al kao što su  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$ , kao i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na proces koagulacije utječu razni parametri, kao što su pH, koncentracija onečišćujućih tvari i površinski naboj. Koagulansi na bazi Al pokazali su bolje rezultate kod uklanjanja mikroplastike od koagulansa na bazi Fe.<sup>6</sup> Al solima formiraju se manje flokule i postiže se lakša neutralizacija naboja mikroplastike na veći pozitivni zeta potencijal u usporedbi s solima na bazi Fe.<sup>4</sup> Koristeći soli na bazi Al, veća učinkovitost postiže se za čestice male veličine, a učinkovitost se smanjuje za mikroplastiku većih dimenzija. MP čestice zarobljene u flokule mogu biti uklonjene i pomoću ultrafiltracijskih membrana. PH nema velik utjecaj na uklanjanje MP pri niskim dozama Al soli ( $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ), ali pri visokim dozama koagulansa (5 mM) učinkovitost uklanjanja se smanjuje s povećanjem pH. Također, dodavanje poliakrilamida nije utjecalo na uklanjanje mikroplastike pri niskim dozama soli Al, ali je rezultiralo poboljšanim uklanjanjem pri višim dozama. Ipak, dodatak PAM-a i sličnih aditiva treba biti minimalan u procesima obrade vode, s obzirom na njihovu biološku nerazgradljivost.<sup>8</sup> Učinkovitost uklanjanja

mikroplastike razlikuje se s obzirom na uvjete koagulacije, kao što su vrijeme tretmana, brzina miješanja, pH, kao i kvaliteta vode uključujući organski sadržaj i zamućenost. Čak i pod istim uvjetima koagulacije, stope uklanjanja mikroplastike mogu biti različite zbog razlika u morfologiji, veličini i vrsti mikroplastike. Metoda ima prednosti kao što su jednostavan rad i niska cijena, a nedostaci su zaostatak koagulansa i potencijalno sekundarno onečišćenje. Nakon tretmana koagulacije, ostaci metalnog koagulansa predstavljaju potencijalni toksični rizik za vodene organizme, npr. poliakrilamid je toksičan za vodene organizme, a Al je izrazite neurotoksičnosti. Posljednjih godina istraživani su biorazgradivi flokulanti za uklanjanje mikroplastike. Otkriveni su izvanstanični polimeri koje proizvode *Cyanothece sp.* koji imaju visoku bioflokulacijsku aktivnost pri niskim koncentracijama s potencijalom primjene kao novi koagulansi. Otkriven je i prirodni bioflokulant lizosom amiloid fibril koji pod visokom temperaturom i kiselim uvjetima ima veću učinkovitost od komercijalnih flokulanata<sup>5</sup>, te je tehnikom koagulacije, flokulacije i sedimentacije postignuta učinkovitost uklanjanja karboksiliranih polistiren mikroznaca od 98,2 %.<sup>1</sup>

### **2.5.2.2. Elektrokoagulacija**

Elektrokoagulacija je proces stvaranja koagulansa korištenjem struje, potencijalno ne zahtjeva kemikalije što metodu čini ekološki prihvatljivom.  $Fe^{2+}$  ili  $Al^{3+}$  ioni metalnih elektroda reagiraju s  $OH^-$  ionima nastalim nakon elektrolize i nastaju metalni hidroksidi kao koagulansi. Mikroplastične čestice destabiliziraju se u prisutnosti tih koagulansa i budu uhvaćene u sloju mulja koji su stvorili koagulansi.<sup>8</sup> Smanjenje elektrostatskog odbijanja neutralizacijom naboja i flokulacija glavni su uključeni mehanizmi. Proces se koristio za uklanjanje PE MP (300 – 355  $\mu m$ ). Veći postotak uklanjanja od 99,24 % postigao se pri pH 7,5 i gustoći struje od 11  $A/m^2$  zbog većeg stvaranja koagulansa pri neutralnom pH. Maksimalna učinkovitost postigla se nakon 40 minuta operacijskog vremena.<sup>6</sup> Pristup koagulaciji na bazi Al učinkovito uklanja oko 90 % mikroznaca.<sup>4</sup> Provodnost vode nije pokazala značajan utjecaj na učinkovitost uklanjanja. Korištenje elektrokoagulacije ima nekoliko prednosti, uključujući smanjenje mulja automatsku obradu.<sup>6</sup>

### 2.5.2.3. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi jedna su od najnaprednijih metoda za mineralizaciju raznih postojanih organskih kontaminanata. Koristi se za mineralizaciju više vrsta organskih zagađivača kroz oksidacijsko djelovanje radikala, kao što su hidroksilni i sulfatni radikali.<sup>5</sup> Kemijsko oksidacijski tretman razgrađuje mikroplastiku u male molekule ili je mineralizira. Trenutačno, napredni oksidacijski procesi uključuju tehnologije temeljene na Fenton reakciji, fotokatalizi i elektrokemijskoj oksidaciji za uklanjanje mikroplastike. Fotokatalitičke tehnike obrade su učinkovite za uklanjanje mikroplastike, ali imaju visoke troškove i visok stupanj složenosti.<sup>8</sup> Provedena je razgradnja mikroplastike na ugljikovim nanocijevima karbokatalitičkom oksidacijom i hidrotermalnom hidrolizom, reaktivni radikali se generirani katalitičkom aktivacijom peroksimonosulfata.<sup>9</sup> Učinkovitost uklanjanja do 50 % postignuta je ovisno o različitim reakcijskim parametrima, kao što su početna koncentracija mikroplastike, doza katalizatora i temperatura hidrolize.<sup>8</sup> Više katalizatora i veća temperatura hidrolize potrebne su za veću koncentraciju mikroplastike.<sup>9</sup> Fotokatalitička razgradnja polietilen mikroplastike postignuta je u vodenoj i čvrstoj matrici koristeći n-TiO<sub>2</sub> poluvodič. U prisutnosti svjetla i n-TiO<sub>2</sub> poluvodiča smanjena je ukupna masa čestica mikroplastike. U vodenom mediju gubitak mase je iznosio 6,40 % tijekom 18 h vidljivog zračenja, a u čvrstoj matrici 1,85 % za 16 h zračenja. Veći gubitak mase polietilena u vodenom mediju pripisuje se većoj koncentraciji hidroksilnih radikala. Korišteni su i nanoštapići cinkovog oksida za fotokatalitičku razgradnju ostatka mikroplastike polietilena niske gustoće, a degradacija je potvrđena povećanom lomljivošću, prisutnošću šupljina, bora i pukotina na površini LDPE nakon fotokatalize. Stupanj razgradnje bio je izravno proporcionalan površini katalizatora. Razvijena je electro-Fenton tehnologija, bazirana na TiO<sub>2</sub>/grafitu (TiO<sub>2</sub>/C) katodama za razgradnju PVC. Rezultati pokazuju da se PVC može razgraditi i katodnom redukcijskom dekloracijom i oksidacijom hidroksilnih radikala i postići srednji omjer uklanjanja od 75 %. Nakon oksidacijskog tretmana, visoka koncentracija mikroplastike nataložila bi se na radnoj elektrodi, ometajući prijenos mase i blokirajući aktivna mjesta TiO<sub>2</sub>/C katalizatoru i time smanjujući učinkovitost uklanjanja. Tehnologija elektrooksidacije primijenjena je i za razgradnju polistiren mikroplastike s dobivenim omjerom uklanjanja od 58 ± 21 % nakon 1 h tretmana. Na učinkovitost uklanjanja uvelike su utjecali intenzitet struje, anodni materijali, tip elektroda i koncentracija elektrolita. Nakon obrade, mikroplastika se može izravno mineralizirati u plinovite anorganske produkte, kao što je CO<sub>2</sub>, bez drugih međuprodukata u reakcijskoj otopini. Nedostatci ove



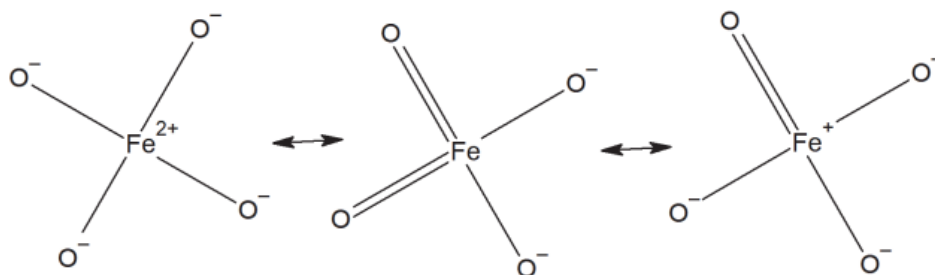
tehnologije su velika potrošnja energije i potreba za složenim reakcijskim uređajima. Tretman fotokatalize temelji se na generiranju hidroksilnih radikala elektronskom ekscitacijom poluvodičkih oksida pod prirodnim svjetlom ili umjetnim izvorom svjetla. Tehnologija se pokazala učinkovitom za oksidaciju mikroplastike u vodi. Primjerice suspenzija polistiren mikroplastike nanijela se kap po kap na  $\text{TiO}_2$  film nanočestica koje su razgradile čestice mikroplastike učinkovitošću od 98,4 % pod tretmanom UV zračenja tijekom 12 h. Dodatak katalizatora uzrokuje više nastanka parova elektron-šupljina pod svjetlosnim zračenjem i povećava razdvajanje naboja što rezultira značajnom fotoaktivnošću uklanjanja polistirenske mikroplastike, katalizatori značajno utječu na proces. Fotokataliza može uzrokovati potpunu mineralizaciju mikroplastike, i smatra se zelenim i učinkovitim pristupom smanjenja mikroplastičnog onečišćenja.<sup>5</sup> Sferna polipropilenska mikroplastika adsorbirana na nanoštapićima cinkova oksida bila je fotokatalitički razgrađena s smanjenjem srednjeg volumena čestica od 65 % nakon zračenja vidljivim svjetlom za 2 tjedna.<sup>9</sup> U drugoj studiji fotokataliza s  $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$  pod UVA zračenjem, mikrozrnca polimetilmetakrilata (PMMA) razgrađena su za 50 % za 7 h, s većom učinkovitošću pri nižoj pH razini. Degradacijska učinkovitost fotokatalize varira između različitih vrsta mikroplastike. Npr., mineralizacija PMMA bila je brža od PS slične veličine, vjerojatno zbog lakšeg kidanja C=O i C-O veza od C-C, C=C i C-H veza. Smatra se da pristup fotokatalize ima prednost kod uklanjanja NP, zbog relativno visoke specifične površine NP u usporedbi s MP, što je korisno za adsorpciju fotokatalizatora na njihove površine.<sup>5</sup>

## **2.6. Ferat(VI)**

### **2.6.1. Struktura i svojstva ferata(VI)**

Ferati su visokovalentni okso-spojevi željeza ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ,  $\text{FeO}_4^{3-}$  i  $\text{FeO}_4^{4-}$ ) istraživani kao višenamjenska sredstva za dezinfekciju, oksidaciju i koagulaciju. Mogu se koristiti i kao zeleni oksidansi u organskim sintezama, i kao učinkovito sredstvo za smanjenje zagađivača u vodi. Pokazuje prednosti pred drugim uobičajeno korištenim oksidansima kao što su klor, klor dioksid, permanganat, vodikov peroksid i ozon.<sup>17</sup> Obrada feratom može se koristiti kao predtretman ili

naknadni tretman u tradicionalnim postrojenjima za pročišćavanje otpadne vode, čime se povećava uklanjanje kontaminanta i smanjuje potrebna doza koagulansa.<sup>30</sup>

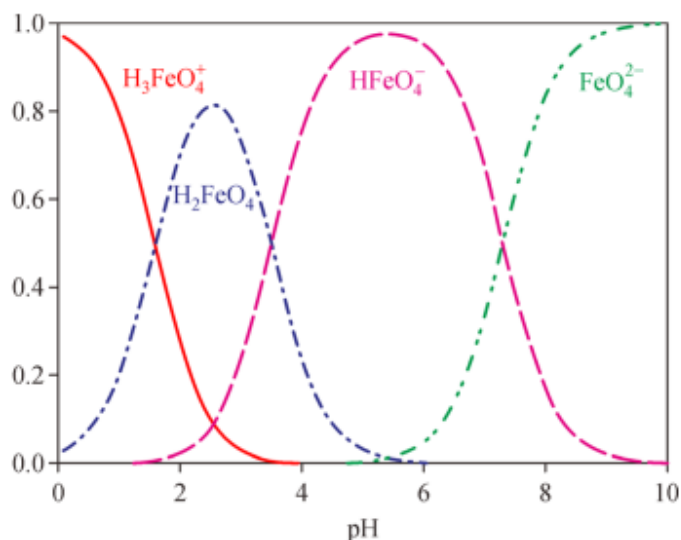


Slika 7. Tri rezonantna hibrida Fe(VI) iona u vodenoj otopini.<sup>19</sup>

Ferat ima tetraedarsku strukturu, s centralno postavljenim atomom  $\text{Fe}^{6+}$  kovalentno vezanim za četiri ekvivalentna atoma kisika u kutu tetraedra. Pokazuje visok oksidacijski potencijal, bez stvaranja nusproizvoda, a također djeluje i kao koagulant čime se povećava učinkovitost uklanjanja.<sup>20</sup> Ferat pruža učinkovitu razgradnju organskih i anorganskih kontaminanata, kao i dezinfekciju u širokom rasponu pH. Sposobni su oksidirati spojeve u kraćem vremenskom razdoblju u usporedbi s permanganatom i kromatom.<sup>31</sup> Potencijal razgradnje ferata uglavnom ovisi o pH, početnoj koncentraciji ferata, prisutnosti koegzistirajućih iona i temperaturi. Lako se reduciraju na netopljive i netoksične Fe(III) vrste, koje mogu adsorbirati organske spojeve što rezultira njihovim uklanjanjem.<sup>19</sup> Osim Fe(VI), i druga oksidacijska stanja Fe(V) i Fe(IV) sudjeluju u oksidaciji organskih i anorganskih spojeva.<sup>21</sup> Feratne vrste uključuju različite puteve prijenosa elektrona i atoma kisika, u tretiranju raznih kontaminanata. Brzine reakcija s Fe(VI) jako ovise o pH, određuje se optimalni pH raspon maksimalne učinkovitosti za svaki kontaminant.<sup>22</sup> Međutim, niska stabilnost ferata u čvrstoj fazi onemogućuje njihovu široku primjenu. Čvrsti Fe(VI) zahtijeva posebno skladištenje kako bi se izbjeglo izlaganje vlazi, koja ga razlaže na Fe(III).<sup>32</sup> Određen napredak postignut je stabilizacijom  $\text{FeO}_4^{2-}$  iona u tekućoj fazi koristeći hibridne procese koji uključuju termalne i mokre procese za stvaranje Fe(VI) otopine koja je stabilna 2 tjedna, dok je tipična vodena otopina stabilna nekoliko sati.<sup>17</sup> U vodenoj fazi, stabilnost ferata ovisi o mnogim čimbenicima kao što su pH, temperatura i koncentracija ferata. U kiseloj sredini, ferat je prilično nestabilan i brzo se raspada egzotermnom degradacijom.<sup>22</sup> Pri pH 10, koncentracija ferata ostaje gotovo konstantna, a iznad te pH vrijednosti stabilnost ferata se smanjuje. Također, razrijeđena

otopina ferata stabilnija je od koncentriranije. Kritična koncentracija ferata je 0,025 M i koncentracija viša od te ima tendenciju da se brzo razgradi. Ioni kao što su Ni(II) i Co(II) pri koncentraciji od 100  $\mu\text{m}$  povećavaju brzinu razgradnje ferata. Povišenje temperature i svjetlost isto povećavaju brzinu razgradnje ferata.<sup>33</sup>

Ovisno o pH otopine, ferat je prisutan u 4 različite vrste. U kiselim uvjetima Fe(VI) je prisutan u obliku  $\text{H}_3\text{FeO}_4^+$  i  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ , dok u neutralnim i alkalnim uvjetima prevladavaju oblici  $\text{HFeO}_4^-$  i  $\text{FeO}_4^{2-}$ .<sup>22</sup>



Slika 8. Udio pojedinih Fe(VI) vrsta u ovisnosti o pH.<sup>23</sup>

### 2.6.2. Oksidacijska i koagulacijska svojstva ferata(VI)

U kiseloj sredini, redoks potencijal Fe(VI) od +2,2 V najveći je među trenutno korištenim kemijskim oksidansima. Ali u bazičnim uvjetima (+0,7 V) poredak redoks potencijala jest: ozon > klor dioksid > hipoklorit > Fe(VI) > permanganat.<sup>23</sup> Samoraspad feratnih vrsta i njihove međusobne reakcije generiraju Fe(III) i reaktivne kisikove vrste (ROS) kao konačne produkte. ROS također mogu sudjelovati reagirajući s kontaminantima. Tijekom razgradnje kontaminanta odvijaju se brojne reakcije koje uključuju: stvaranje Fe(V) i Fe(IV) kroz procese prijenosa  $1e^-$  i  $2e^-$ , nastajanje radiklanih vrsta koje također mogu generirati Fe(V) i Fe(IV) vrste, daljnje reakcije Fe(V) i Fe(IV) s kontaminantima, samoraspad Fe(VI), Fe(V) i Fe(IV) vrsta i reakcije ferata s reaktivnim

kisikovim vrstama,  $O_2^-$  i  $H_2O_2$ , dobivenim samoraspadom.<sup>34</sup> Fe(VI) pruža različite oksidacijske kapacitete kod oksidacije kontaminanata dok se reducira do Fe(III) ili Fe(II). Brzina svake od reakcija ovisi o pH, a time i oksidacijski kapacitet Fe(VI) može varirati s pH.<sup>35</sup> Oksidacijski kapacitet uključuje reakcije samoraspada ferata koje se mogu mijenjati između prvog i drugog reda. Prije tretiranja, potrebno je utvrditi parametre kvalitete vode kao što su koncentracija  $Br^-$ , alkalnost i karakteristike NOM-a, kako bi se procijenila efikasnost Fe(VI) u tretiranju zagađene vode.<sup>17</sup>

OKSIDANS	REAKCIJE	$E^0$ (V/NHE)
Ferat(VI)	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2.20
	$FeO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightarrow Fe(OH)_3 + 5OH^-$	0.70
Permanganat	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0.59
Ozon	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2.08
	$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	1.24
Hipoklorit	$HClO + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1.48
	$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	0.84
Vodikov peroksid	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.78
	$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	0.88
Hidroksil radikal	$HO \cdot + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2.80
	$HO \cdot + e^- \rightarrow OH^-$	1.89
Otopljeni kisik	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.23
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.40
Klorov dioksid	$ClO_{2(aq)} + e^- \rightarrow ClO_2^-$	0.95

Slika 9. Redoks potencijali različitih oksidacijskih sredstva u vodi.<sup>24</sup>

Ferati su učinkoviti za uklanjanje prirodnih organskih zagađivača, mutnoće, mirisa, patogena i nerazgradivih tvari iz površinskih i otpadnih voda.<sup>25</sup> Korišteni su i kao primarni tretman za smanjenje onečišćenja membrane.<sup>26</sup> Pogodni su za degradaciju širokog raspona postojećih organskih zagađivača iz otpadnih voda. Imaju snažan oksidacijski potencijal i sposobnost uklanjanja spojeva koji sadrže dušik i sumpor.<sup>36</sup> Selektivno oksidiraju spojeve bogate elektronima, a učinkovitost se smanjuje ako je u spoju prisutna karboksilna skupina.<sup>19</sup> Pojedine kontaminante Fe(VI) ne može razgraditi, ali ih Fe(V) i Fe(IV) razgrađuju zbog veće reaktivnosti, kao što je to slučaj kod oksidacije iznimno otpornih fluoro spojeva PFOS-a i PFOA. Razgradnja dibutil ftalata (DBP) i dimetil ftalata (DMP) moguća je pomoću sustava Fe(VI)-TiO<sub>2</sub> pod UV svjetlom, dok se ne mogu razgraditi pomoću Fe(VI) ili TiO<sub>2</sub>/UV sustava pojedinačno. Proučavana je oksidativna

obrada mikropolutanata kao što su endokrini disruptori – nonifenol i etilfenol i farmaceutici (sulfonamidi,  $\beta$ -laktami i  $\beta$ -blokatori). Širok raspon mikropolutanata iz otpadnih voda koji su uklonjeni u sekundama do minutama, Fe(VI) je dobar kandidat za oksidativnu razgradnju antibiotika i endokrinih disruptora u vodi. Studije pokazuju potpuno uklanjanje sulfametoksazola (SMX) i oksidaciju trimetoprima (TMP) sa stehiometrijom reakcija 4:1 i 5:1 (Fe(VI): [SMX]; Fe(VI): [TMP]). Došlo je do oksidacije amina u nitro-skupine, oksidativna transformacija TMP-a rezultirala je stvaranjem 3,4,5-trimetoksibenzaldehida i 2,4-dinitropirimidina, s dokazanom eliminacijom antibiotske aktivnosti TMP-a. Slično je i antimikrobni lijek triklosan pokazao gubitak toksičnosti.<sup>17</sup> Pri razgradnji fenolnih spojeva, utvrđena su 4 puta razgradnje: hidroksilacija benzenskog prstena, cijepanje C-C veze, supstitucija atoma klora hidroksilnom grupom i jednoelektronsko sprezanje. Pri pH 8, uočeno je da prisutnost klornih i benzilnih skupina pomaže u povećanju reaktivnosti Fe(VI) s fenolnim spojevima. Dokazana je potpuna degradacija polikloriranih difenil sulfida u kratkom razdoblju od 240 s pri pH 8. Potpuna degradacija bisfenola A provedena je s molarnim omjerom Fe(VI):BPA = 3,0 : 1,5 mg/L pri slabo kiselom pH. Ferat je učinkovit kod uklanjanja i poboljšanja biorazgradivosti tekstilnih azo boja i metilenskog modrila. Ima sposobnost uklanjanja pesticida koji spadaju pod postojeće organske zagađivače. Degradacija organofosfornog pesticida profenofos provedena je kombiniranom oksidacijom UV/Fe(VI) sustava gdje je došlo do degradacije spoja ovisno o pH i dozi ferata(VI), a razgradnja je išla putem deetilacije i depropilacije s naknadnim C-O cijepanjem i oslobađanjem ortofosfata. Proučavana je i razgradnja parationa pri pH 7 s molarnim omjerom ferata i parationa od 15:1 postignuto je 99 % uklanjanja, a prisutnost  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , HA i  $\text{Ca}^{2+}$  smanjila je brzinu uklanjanja, dok  $\text{Cl}^-$  i  $\text{NO}_3^-$  nisu imali takav efekt. Razgradnja klorpirifosa ostvarena je kroz cijepanje C=O veze i reakcije hidroksilne supstitucije. Ferat je učinkovit u uklanjanju prirodne organske tvari prisutne u rijekama i potocima, kao što su huminska i fulvinska kiselina.<sup>19</sup>

Anorganski zagađivači kao što su teški metali, anorganske soli, elementi u tragovima i kompleksi metala također mogu biti uklonjeni pomoću Fe(VI). Kod feratne oksidacije anorganskih spojeva prisutni su mehanizmi prijenosa  $1 e^-$  i  $2 e^-$ . Dokazana je potpuna oksidacija hidroksilamina u dušikov oksid kroz mehanizam prijenosa  $2 e^-$ . S dozom ferata od 7,5 mg/L uklonjeno je oko 80 % fosfata.<sup>19</sup> Fe(VI) je kao koagulacijsko sredstvo vrlo učinkovit u uklanjanju metala i nemetala iz vode. Glavne vrste odgovorne za koagulaciju i sedimentaciju su nanokristalni Fe(III) oksidi i hidroksidi, koji nastaju redukcijom Fe(VI). Fe(VI) učinkovito uklanja Cd, Cu, As, Zn,  $\text{Ti}^{27}$  ali ne i

Ni. Fe(VI) sam, i u kombinaciji s Fe(III) i Al(III) ionima može potpuno ukloniti arsen iz vode. Prilikom oksidacije As(III) nastaje manje otrovni As(V) koji se dalje adsorbira.<sup>19</sup> Komponente matrice, uključujući nitrat, fosfat, silikat i NOM povećavaju potrebne koncentracije Fe(VI) za uklanjanje arsena.<sup>28</sup> Arsen i teški metali se kovalentno vežu u kristalne strukture različitih Fe(III) oksida, kao što su ferit i nanočestice  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nanočestice Fe(III) koje sadrže metale imaju jaka magnetska svojstva i mogu se odvojiti od vode i pomoću vanjskog magneta.<sup>17</sup> Fe(VI) oksidacijski proces korišten je za uklanjanje netopljivih Cr(III) spojeva iz spremnika visoko radioaktivnog otpada, koji je alkalni medij, pri čemu je koncentracija ferata imala značajnu ulogu u uklanjanju.<sup>29</sup> Ferat je sposoban oksidirati metalne komplekse kao što je Zn(CN)<sub>2</sub> i ukloniti ih iz vodenih otopina, kao i organske metalne komplekse poput Cu(II)-iminodiaoctena kiselina i Zn(II)-iminodiaoctena kiselina.<sup>19</sup>

### 2.6.3. Dezinfekcijska svojstva ferata (VI)

Brojna istraživanja pokazuju učinkovitost Fe(VI) kod inaktivacije bakterija, virusa i toksina koje proizvode mikroorganizmi kao što su cijanobakterije. Potrebne su niže doze ferata za isti učinak u usporedbi s drugim dezinficijensima te je utjecaj pH na učinak dezinfekcije manji nego kod ostalih konvencionalnih dezinficijensa.<sup>18</sup> Korištenjem klora kao dezinficijensa u prisutnosti organskih tvari kao što je huminska kiselina formiraju se trihalometani, koji su poznati kancerogeni. Ozonizacija rezultira stvaranjem N-nitrozodimetilamina, a ozon, klor dioksid i hipoklorit reagiraju s Br<sup>-</sup> i formiraju potencijalno toksične bromirane nusproizvode dezinfekcije. Oksidacija ferata ne vodi do nastajanja štetnih nusprodukata.<sup>29</sup> i može se koristiti kao predtretman prije dezinfekcije klorom ili kloraminom za smanjenje nastajanja THM-a.<sup>18</sup> Fe(VI) može inaktivirati sulfid-reducirajuće bakterije *Colstridie* i aerobne stvaratelje spora, koje su otporne na kloriranje. Postignuto je više od 99,9 % ubijanja ukupnog koliforma.<sup>17</sup> Pri pH 8 i dozi ferata od 6 mg/L Fe(VI) ubija 99,9 % E. Coli unutar 7 minuta.<sup>19</sup> Ostale bakterijske vrste osjetljive na Fe(VI) jesu: *Bacillus cereus*, *Streptococcus bovis*, *Staphylococcus aureus*, *Shigella Flexneri*, *Streptococci faecalis* i *Salmonella typhimurium*. Dezinfekcijska sposobnost Fe(VI) povećava se kada je pH niži od 8 zbog prisutnih protoniranih feratnih vrsta. Gram pozitivne bakterije otpornije su na feratnu oksidaciju od gram negativnih bakterija. Fe(VI) učinkovito inaktivira i širok raspon virusa, uključujući bakteriofag MS2 tako što oštećuje kapsidu i genom virusa. Fe(VI) uspješno razgrađuje

i jaki cijanotoksin, mikrocistin-LR u puferiranoj i jezerskoj vodi. Može se koristiti kao alternativno dezinfekcijsko sredstvo za inaktivaciju algi i cijanobakterija u izvorskoj vodi. Međutim, doze Fe(VI) za uklanjanje mikropolutanata i cijanotoksina variraju u prirodnoj i izvorskoj vodi u ovisnosti o koncentraciji prisutnih NOM (eng. *Natural Organic Matter*), pošto mikrocistin-LR i FA konkuriraju svojim reakcijama s Fe(VI).<sup>17</sup>

#### **2.6.4. Primjena ferata(VI) za uklanjanje mikroplastike iz vode**

Čestice mikroplastike veličine od nekoliko desetaka do stotina  $\mu\text{m}$  mogu se učinkovito ukloniti fizikalno-kemijskim postupcima kao što su koagulacija i flokulacija. I sam tretman predoksidacije feratom može izazvati starenje i destrukciju morfologije, kao i adsorpciju Fe(III) oksida i hidroksida što utječe na njihovo ponašanje i učinkovitost uklanjanja u kasnijim procesima obrade. Predoksidacija feratom istodobno poboljšava uklanjanje organskih kontaminanata i mikroplastike iz vode.<sup>37</sup> In situ feratna koagulacija uklonila je > 80 % PE i PET mikroplastike u rasponu od 0,9 – 3,6 mg/L doze ferata. >99 % PE uklonjeno je s dozom od 2,7 mg/L ferata, a učinkovitost uklanjanja PET-a dosegla je 75 % pri dozi od 3,6 mg/L ferata. In situ procesi koagulacije/flokulacije Fe(VI) vrlo su učinkoviti za uklanjanje MP iz površinskih voda koje sadrže niske koncentracije prirodne organske tvari. Prisutnost huminske kiseline značajno povećava učinkovitost uklanjanja PET-a, tako što pospješuje neutralizaciju naboja pri niskim dozama, što odgovara postizanju nultog zeta potencijala, s uklanjanjem od 99 % pri 3,6 mg/L ferata.<sup>25</sup> Prilikom koagulacije dolazi do adsorpcije nanokristalnih FeOOH i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za površinu mikroplastike. Nakon oksidacije pri pH 3, dolazi do površinskog razaranja mikroplastike, nastanka bora, pukotina i izbočina na njihovoj površini i vezanja FeOOH nanokristala nepravilnog oblika. S povećanjem pH, dokazani su drugi oblici Fe oksida, poput Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koji je više prisutan u alkalnim uvjetima. Vezanje FeOOH i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vrsta praćeno je promjenama sorpcijskog kapaciteta i svojstva tonjenja.<sup>24</sup> Nakon feratne oksidacije, sorpcija organskih kontaminanata značajno je poboljšana, što se pripisuje adsorpciji Fe(III) oksida i hidroksida na površinu mikroplastike.<sup>38</sup> Hidroksilne skupine tih oksida omogućuju interakcije s organskim tvarima i drugim onečišćenjima kroz vodikove i druge kemijske veze. Nakon feratne oksidacije, mijenjaju se i svojstva tonjenja mikroplastike. Stareni PS zbog niske gustoće pluta na površini, a nakon feratne oksidacije pri pH 11 omjer tonjenja porasao je sa 0 % na 90 % za 6,5  $\mu\text{m}$  PS, te na 10 % za 500  $\mu\text{m}$  PS. Vezanjem nanokristala FeOOH i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za površinu MP povećava se njihova gustoća, što rezultira rastućom gravitacijom i većim omjerom tonjenja. Njihov učinak na gustoću čestica mikroplastike > 100  $\mu\text{m}$  je neznatan. Također,

površinska oksidacija mikroplastike poboljšava njenu hidrofilnost. Površina MP iz relativno hidrofobne postaje hidrofilna, što utječe na smanjenje površinske napetosti, pridonoseći njenom potonuću. Poboljšanje tonjenja manjih čestica mikroplastike nakon predoksidacije feratom može biti značajno za pročišćavanje vode za piće budući da se MP čestice manje od 10  $\mu\text{m}$  u postrojenjima za pročišćavanje vode najteže uklanjaju.<sup>37</sup> Ferat čvrsto prijanja na površinu PET-a i adsorbira MP. U uvjetima stvarne površinske obrade vode, postignuta je učinkovitost > 98 % uklanjanja MP pri niskoj dozi ferata od 1,8 mg/L, a ostatak MP (2 %) može se ukloniti naknadnim mikrofiltracijskim membranskim procesom. Proces Fe(VI) koagulacija – mikrofiltracijska membrana može u potpunosti ukloniti male količine MP (10 mg/L) veličina iznad 10 – 20  $\mu\text{m}$ . Formiranje feratnih flokula pri pH 3 i pH 9 nije efikasno, neutralno pH stanje je optimalno za čvršće flokule i koagulaciju organske tvari.<sup>25</sup> U početnoj fazi koagulacije, agregacija je dominantni čimbenik koji upravlja rastom flokula. U međuvremenu, flokule postaju osjetljivije na hidrodinamičko smicanje koje ih lomi i dolazi do efekta restrukturiranja koji pomaže česticama da preurede svoj položaj unutar flokula i stvaraju se dodatne veze za njihovo očvršćivanje. Povišenje temperature ima pozitivan utjecaj na učinkovitost sudara i stopu restrukturiranja flokula, kao i na hidrolizu Fe(VI), a smanjuje i viskoznost vode što pozitivno utječe na proces koagulacije mikroplastike. Brzina razgradnje Fe(VI) ovisi o pH. Poželjna je veća brzina razgradnje za nastajanje više koagulansa i njegova manja topljivost za hvatanje MP čestica.<sup>39</sup> Povećanje pH smanjuje pozitivan naboj Fe(III) i povećava njegovu topljivost što ga čini manje učinkovitim za pokretanje koagulacije. Pri pH iznad 8 Fe(VI) postaje izuzetno stabilan i ima vrlo nisku stopu razgradnje. Minimalna stopa razgradnje uočena je pri pH između 9,2 i 9,4 što znači da gotovo nije nastalo Fe(III) za koagulaciju.<sup>40</sup>



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Kemikalije i uređaji

Kemikalije korištene prilikom izrade rada:

##### PRIPREMA BRITTON-ROBINSON PUFERA

- Borna kiselina,  $H_3BO_3$
- Fosforna kiselina,  $H_3PO_4$
- Octena kiselina,  $CH_3COOH$
- Natrijev hidroksid,  $NaOH$

##### UKLANJANJE MIKROPLASTIKE PRIMJENOM FERATA

- Mikroplastika: PET, 0 i 28 dana UV; veličina čestica  $\leq 500 \mu m$
- Kalijev ferat,  $K_2FeO_4$

Korišteni uređaji:

- UV-komora Suntest CPS s ksenonskom lampom
- Kriogeni mlin, Cryomill, Retsch, Njemačka, hlađen tekućim dušikom
- Zračno mlazno sito AS 200, Retsch Njemačka
- Solid State Modul – Total Organic Carbon, Shimadzu, Japan

### 3.2. Provedba postupka starenja plastike i karakterizacije

Filmovi PET-a stareni su pod UV zračenjem (UV-komora Suntest CPS s ksenonskom lampom) zadano vrijeme (28 dana) te ih potom u kriomlinu usitniti pri uvjetima prikazanih u tablici 1 i pomoću sita frakcionirati. Za eksperimente uklanjanja mikroplastike korištena je frakcija mikroplastike  $\leq 500 \mu\text{m}$ . Sve eksperimente uklanjanja mikroplastike provedeni su u Britton-Robinson puferu u šaržnom reaktoru (čaha zapremnine 150 mL). U tu svrhu, pripremljena je matična otopina Britton - Robinson pufera volumena 1000 mL, pH vrijednost 5. Radni volumen 100 ml. U korištenu čahu kao šaržni reaktor dodano je 100 mL pufera, čaha je postavljena na magnetnu miješalicu uz miješalo dimenzija 20×6 mm te je postavljen broj okretaja miješalice na 450 rpm, Zatim je dodana zadana masa mikroplastike (Tablica 2) te zadana koncentracija kalijevog ferata (Tablica 2). Nakon 10 minuta smanjen je broj okretaja na 100 rpm te ostavljen je uzorak daljnjih 30 minuta na sporom miješanju. Miješanje je zaustavljeno i uzorak je ostavljen mirovati 24 sata kako bi se provelo taloženje. Nakon 24 sata, supernatant je dekantiran, filtrirankroz filter sa kvarcnim vlaknima (papir staklena faza-kvarc Whatman QM-H, 37 mm). Talog mikroplastike zaostao na filter papiru analizirati pomoću Solid State Modul TOC-a. Isti postupak ponoviti za nestareni PET; 0 UV. Dobiveni rezultati statistički su obrađeni u softveru Design-Expert 10.0 (StatEase, SAD).

Tablica 1. Sastav Britton-Robinson pufera korištenog u radu:

pH = 5			
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NaOH
9,9624 g	9,308 g	11,016	9,416 g

Tablica 2. Puni faktorski plan za provedbu eksperimenta.

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$\gamma$ (MP)/(mg/L)	c (K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> )/mM	$\gamma$ (K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> )/(mg/L)	m (MP), g
1	-1	-1	125	1	19,8	0,0125
2	0	-1	250	1	19,8	0,0250
3	1	-1	500	1	19,8	0,0500
4	-1	0	125	8	158,4	0,0125

5	0	0	250	8	158,4	0,0250
6	1	0	500	8	158,4	0,0500
7	-1	1	125	15	297	0,0125
8	0	1	250	15	297	0,0250
9	1	1	500	15	297	0,0500
10	0	1	125	8	158,4	0,0125
11	1	0	250	8	158,4	0,0250

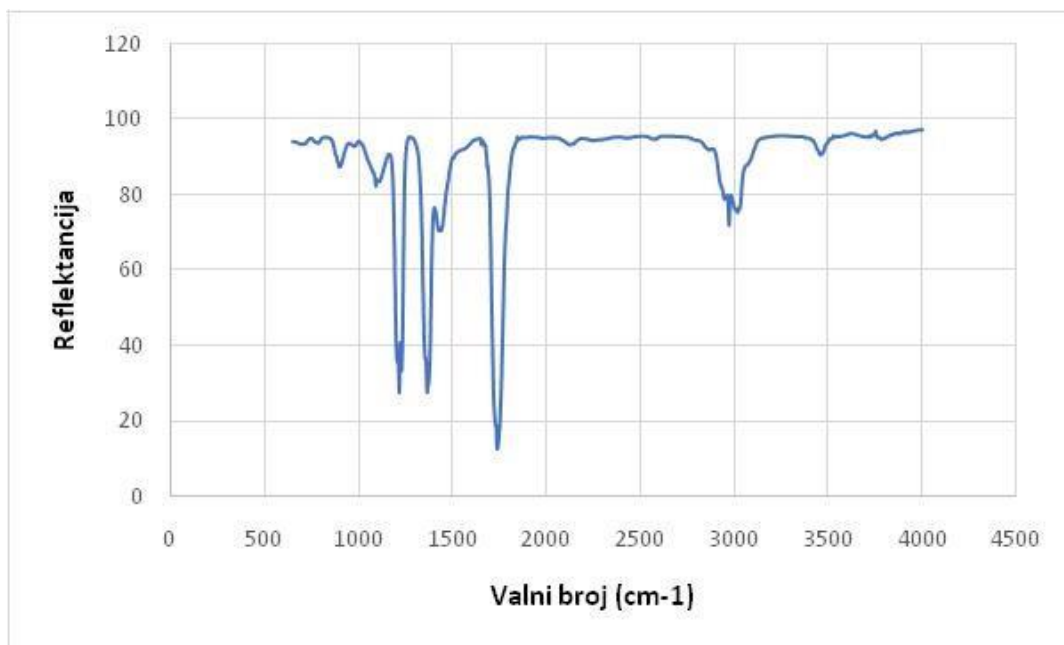
#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

Ispitana je mogućnost primjene kalijeva ferata,  $K_2FeO_4$  za uklanjanje mikroplastike na uzorcima PET-a veličine čestica  $< 500 \mu m$  nestarene i 28 dana starene PET mikroplastike u UV-komori s ksenonskom lampom. Eksperimenti su provedeni prema punom faktorskom planu (*Full Factorial Design*, FFD) kako bi se odredili optimalni uvjeti uklanjanja mikroplastike. Pun faktorski plan s dva nivoa sastoji se od k faktora i dva nivoa za svaki faktor, koji se nazivaju gornji i donji i označavaju se sa +1 i -1. Vrijednost nula pripisuje se središnjoj točki u kojoj svi faktori imaju vrijednost između njihovog gornjeg i donjeg nivoa.

Svi eksperimenti su provedeni u Britton-Robinson puferu pri pH 5. U kiselom pH ferati djeluju kao snažno oksidacijsko sredstvo, i reduciraju se do Fe(III) vrsta koje imaju izražena koagulacijska i flokulacijska svojstva. Koagulacija, flokulacija i sedimentacija glavni su feratni mehanizmi uklanjanja mikroplastike iz vode, dok pri procesu oksidacije dolazi isključivo do promjene površinskih svojstva mikroplastike, što može rezultirati različitim interakcijama između čestica MP i drugih onečišćujućih tvari.



Slika 10. Dobiveni FTIR spektar nestarenog PET-a.



Slika 11. Dobiveni FTIR spektar UV 28 starog PET-a.

FTIR spektri identificiraju kemijski sastav molekula polimera i omogućuju praćenje degradacije polimera, koja je vidljiva po smanjenju intenziteta apsorpcije vibracijskih vrpca. Najveći intenzitet apsorpcije imaju vibracija istezanja karbonilne skupine iz (-COOH) na  $1741\text{ cm}^{-1}$  kod nestarenog PET-a, te C-H vibracijska veza (-CH<sub>2</sub>-) cis konformacije pri  $1366\text{ cm}^{-1}$  i C-O vibracije veza istezanja esterske skupine iz (-COOH) pri  $1217\text{ cm}^{-1}$ . Vidljive su i karakteristične C-C vibracije veza istezanja benzenskog prstena na  $1435\text{ cm}^{-1}$  i C-H simetrične vibracije veza istezanja (-CH<sub>2</sub>-) na  $2971\text{ cm}^{-1}$ .

Tablica 3. Karakteristične vibracijske vrpce za pojedine veze u molekuli PET polimera

Valni broj (cm <sup>-1</sup> )	Skupina	Strukturna formula monomerne jedinice PET-a
1 2956	C–H asimetrične vibracije veza istezanja (iz EG -CH <sub>2</sub> -)	
1 2850	C–H simetrične vibracija veza istezanja (iz EG -CH <sub>2</sub> -)	
2 1711	C=O vibracija veza istezanja karbonilne skupine iz (-COOH)	
3 1404	C–C vibracije veza istezanje aromatskog prstena	
1 1376	C–H vibracija veza (iz EG -CH <sub>2</sub> -) cis konformacija	
1 1343	C–H vibracija veza (iz EG -CH <sub>2</sub> -) trans konformacija	
4 1233	C – O vibracije veza istezanje esterske skupine iz (-COOH)	
1 1090	O–CH <sub>2</sub> simetrične vibracije veza istezanja cis konformacija	
3 1012	C – C veze istezanje i veze savijanje C–H benzenova prstena	
1 972	O–CH <sub>2</sub> asimetrične vibracije veza istezanja trans konformacija	
1 898	C–H vibracija veza (iz EG -CH <sub>2</sub> -)	
796	C–H veze istezanje fenilnog prstena	
3 718	C – C veze istezanje i veze savijanje C–H benzenova prstena	

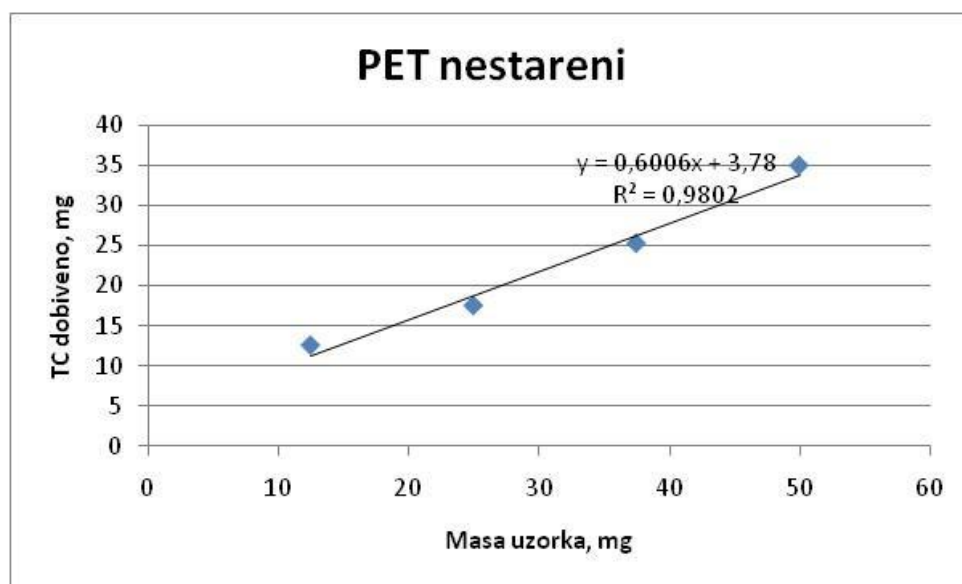
Količina mikroplastike zaostale u mulju nakon procesa sedimentacije određena je mjerenjima na SSM-TOC-u (*Solid State Modul – Total Organic Carbon*) pri 900 °C, izražena u obliku ukupnog organskog ugljika. Provedena su mjerenja poznatih masa nestarene i UV 28 starene PET mikroplastike iz kojih je dobiven baždarni dijagram.

Tablica 4. Rezultati SSM-TOC mjerenja poznate mase nestarenog PET-a.

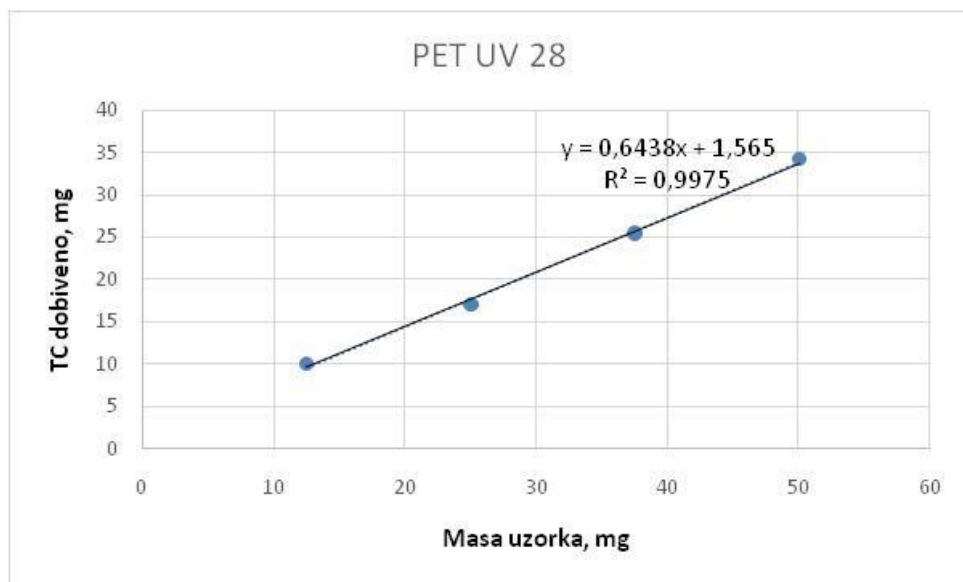
PET nestareni	
Exp	TC, mg
1 (12.5 mg)	12.52
2 (25.0 mg)	17.48
3 (37.5 mg)	25.24
4 (50.0 mg)	34.96

Tablica 5. Rezultati SSM-TOC mjerenja poznate mase UV 28 starenog PET-a.

PET UV 28	
EXP	TC, mg
1 (12.5 mg)	10.1
2 (25.0 mg)	17.07
3 (37.5 mg)	25.42
4 (50.0 mg)	34.14



Slika 12. Dobiveni baždarni dijagram nestarenog PET-a.



Slika 13. Dobiveni baždarni dijagram UV 28 starenog PET-a.

Tablica 6. Rezultati SMM-TOC mjerenja mase istaloženog nestarenog PET-a i dobivene učinkovitosti uklanjanja PET mikroplastike.

nestareni				
Exp	TC <sub>theor</sub> , mg	TC, mg	prosjek	η, %
1	12.5	2.766	2.74	21.896
		2.708		
2	25	1.911	1.91	7.644
3	50		3.13	6.264
		3.132		
4	12.5	1.569	1.51	12.072
		1.449		



5	25	1.619	1.45	5.79
		1.748		
		1.137		
		1.286		
6	50	3.881	3.86	7.762
		4.179		
		2.707		
		4.664		
7	12.5		1.43	11.456
		1.432		
8	25	2.754	3.56	14.24

		4.513		
		3.41		
9	50	2.35	2.22	4.45
		2.265		
		2.056		
10	12.5	3.059	2.76	22.072
		3.171		
		2.047		
11	25	3.059	3.58	14.306
		4.094		

Tablica 7. Rezultati SSM-TOC mjerenja mase istaloženog starenog UV 28 PET-a i dobivene učinkovitosti uklanjanja PET mikroplastike.

		UV 28		
Exp	TC <sub>theor</sub> , mg	TC, mg	prosjeak	η, %

1	12.5		3.37	26.95
		3.369		
2	25	5.833	5.36	21.44
		4.889		
3	50	12.28	12.53	25.05
		12.77		
4	12.5	3.006	3.01	24.05
5	25	6.581	6.31	25.23
		6.035		
6	50		3.41	6.82
		5.912		
		1.58		
		2.74		
7	12.5	1.316	1.39	11.10
		1.339		
		1.509		
8	25	2.381	2.19	8.75
		2.062		
		1.476		
		1.734		

		2.563		
		2.91		
9	50	3.112	4.23	8.46
		2.934		
		5.56		
		5.306		
10	12.5	1.018	0.97	7.79
		1		
		0.9016		
		1.744		
11	25	2.819	2.82	11.28

Iz tablica 6 i 7 vidljiva je veća učinkovitost uklanjanja starene mikroplastike, što se pripisuje promjeni površinskih svojstva. Prilikom fotooksidacijskog starenja dolazi do promjene površinske morfologije, njene oksidacije, formiranja pukotina i povećanja hrapavosti površine te redukcije vlačne čvrstoće. UV starenje može rezultirati strukturnim promjenama polimera, može dovesti do pucanja te promjene boje. Prisutnost kromofornih grupa, aromatskog prstena i karbonilne skupine u strukturi PET-a te mogućih aditiva čine PET mikroplastiku osjetljivijom na fotooksidacijsku degradaciju. Prilikom degradacije dolazi do cijepanja polimernog lanca i pogoršanja mehaničkih svojstva kao što su povećanje lomljivosti polimera i povećanje kristalnosti materijala. Kromoforne grupe apsorbiraju svjetlosnu energiju i generiraju  $R\cdot$  koji pospješuju stvaranje reaktivnih kisikovih radikala uzrokujući površinsku oksidaciju. Kraća valna duljina uzrokuje veću generaciju slobodnih radikala na površini MP i brže procese starenja. Kada je UV valna duljina manja od 290 nm, kao

što je kod UVC zračenja, dolazi do pucanja kemijske veze putem izravnog procesa fotostarenja. Kada je svjetlosna energija niža od energije veze, svjetlosnu energiju apsorbira kromoforna skupina, slijedi prijenos energije na polimerni molekulski lanac i generacija R<sup>•</sup> indirektnim procesom fotostarenja. Površinska oksidacija mikroplastike povećava njenu hidrofilnost što pospješuje adsorpciju Fe(III) hidroksida i oksida i njihovu agregaciju.

Najveća učinkovitost uklanjanja nestarene MP od 22,072 % postignuta je pri koncentraciji MP od 12,5 mg/L i dozi ferata od 158,4 mg, što odgovara molarnom omjeru Fe(VI): [PET] = 1 : 12,67. Najveća postignuta učinkovitost uklanjanja UV 28 starene MP od 26,95 % postignuta je pri koncentraciji MP od 12,5 mg/L i dozi ferata od 19,8 mg, što odgovara molarnom omjeru Fe(VI): [PET] = 1 : 1,58. Za starenu mikroplastiku postignute su učinkovitosti uklanjanja veće od 20 % s dodatkom doza ferata od 19,8 mg i 158,4 mg, dok su najniža iskorištenja za UV 28 starenu i nestarenu MP dobivena s dozom ferata od 297,06 mg.

Analiza varijance (ANOVA) modela učinkovitosti uklanjanja nestarene PET mikroplastike u ovisnosti o koncentraciji ferata i mikroplastike ukazuje na to kako odabrani eksperimentalni dizajn nije pogodan za izvođenje relevantnih zaključaka. Polinom  $Y_1$  koji opisuje učinkovitost uklanjanja nestarene mikroplastike glasi:

$$Y_1 = 11,13 + 0,84 X_1 - 1,78 X_2 + 6,03 X_1 \times X_2 + 3,08 X_1^2 - 2,15 X_2^2$$

$R^2$  modela  $Y_1$  koji opisuje učinkovitost uklanjanja nestarene mikroplastike iznosi 0,5280, odnosno model objašnjava 52,80% varijabilnosti rezultata. Nadalje,  $F$ -vrijednost modela iznosi 0,45, a  $p$ -vrijednost modela od 0,4526 ukazuju kako model nije statistički značajan.

Polinom drugoga reda ( $Y_2$ ) koji opisuje uklanjanje starene PET mikroplastike glasi:

$$Y_2 = 12,19 - 8,01 X_1 - 0,61 X_2 + 1,54 X_1 \times X_2 + 0,72 X_1^2 + 7,50 X_2^2$$

$R_2$  vrijednost modela  $Y_2$  iznosi 0,7620, odnosno model objašnjava 76,20% varijabilnosti rezultata. Model  $Y_2$  također nije statistički signifikantan, što proizlazi iz  $F$  vrijednosti od 3,20 te  $p$ -vrijednosti od 0,1137. Međutim, koncentracija mikroplastike u modelu  $Y_2$  jedini je statistički signifikantan parametar. Velika varijanca u provedenim mjerenjima najvjerojatnije proizlazi iz nejednolike učinkovitosti primijenjenog postupka uklanjanja mikroplastike.

Ferat(VI) se pokazao kao donekle učinkovit tretman uklanjanja mikroplastike, te treba istražiti učinkovitost uklanjanja u širem rasponu pH. Pogodan je za korištenje u sustavima za pročišćavanje otpadnih voda kao ekološki prihvatljivo oksidacijsko i koagulacijsko sredstvo jer ima sposobnost uklanjanja širokog spektra organskih i anorganskih zagađivača te zbog snažnog oksidacijskog svojstva djeluje i kao dezinficijens. Feratna oksidacija dodatno pospješuju adsorpciju onečišćavala za površinu mikroplastike što povećava efikasnost pročišćavanja.

## 5. ZAKLJUČCI

- Provedeno je uklanjanje nestarene i UV 28 starene PET mikroplastike veličina čestica manjih od 500  $\mu\text{m}$  postupkom feratne koagulacije iz vodenih otopina Britton-Robinsonovog pufera pri pH 5
- Snimljeni FTIR spektri dokazali su fotooksidacijsku degradaciju koja mijenja površinska svojstva PET-a, povećavajući hidrofилnost površine što omogućuje bolju adsorpciju Fe(III) oksida i hidroksida za površinu mikroplastike olakšavajući njeno uklanjanje. Mehanizam feratne koagulacije uključuje neutralizaciju naboja, koja odgovara zeta potencijalu bliskom nuli što destabilizira čestice i potiče njihovu koagulaciju, nakon čega slijede flokulacija i uklanjanje u obliku mulja
- Provedena analiza varijance (ANOVA) modela učinkovitosti uklanjanja nestarene PET mikroplastike ukazuje na to kako odabrani eksperimentalni dizajn nije pogodan za izvođenje relevantnih zaključaka.  $F$ -vrijednost modela  $Y_1$  koji opisuje učinkovitost uklanjanja nestarene mikroplastike iznosi 0,45 te  $p$ -vrijednost modela od 0,4526 ukazuju kako model nije statistički značajan. Model  $Y_2$  koji opisuje učinkovitost uklanjanja UV 28 starene mikroplastike isto nije statistički signifikantan.  $F$  vrijednosti modela  $Y_2$  iznosi 3,20 te  $p$ -vrijednosti 0,1137. Koncentracija mikroplastike u modelu  $Y_2$  jedini je statistički signifikantan parametar.

## LITERATURA

1. B. Pandey, J. Pathak, P. Singh, R. Kumar, A. Kumar, S. Kaushik, T. Kumar Thakur, Microplastics in the Ecosystem: An Overview on Detection, Removal, Toxicity Assessment, and Control Release, *Water* 15 51 (2023)
2. O. Pencik, M. Durdakova, K. Molnarova, A. Kucsera, D. Klofac, M. Kolackova, A. Vojtech, D. Huska, Microplastics and nanoplastics toxicity assays: A revision towards to environmental-relevance in water environment, *Journal of Hazardous Materials*, 454 (2023)
3. L. M. Hernandez, J. Grant, P. S. Fard, J. M. Farner, N. Tufenkji, Analysis of ultraviolet and thermal degradations of four common microplastics and evidence of nanoparticle release, *Journal of Hazardous Materials Letters*, 4 (2023)
4. K. A. Adegoke, F. A. Adu, A. K. Oyebamiji, A. Bamisaye, R. A. Adigun, S. O. Olasoji, O. E. Ogunjinmi, Microplastics toxicity, detection, and removal from water/wastewater, *Marine Pollution Bulletin*, 187 (2023)
5. W. Gao, Y. Zhang, A. Mo, J. Jiang, Y. Liang, X. Cao, Removal of microplastics in water: Technology progress and green strategies, *Green Analytical Chemistry*, 3 (2022)
6. T. K. Dey, Md. E. Uddin, M. Jamal, Detection and removal of microplastics in wastewater: evolution and impact, *Environmental Science and Pollution Research*, 28 (2021) 16925-16947
7. J. N. Hanun, F. Hassan, J. J. Jiang, Occurrence, fate, and sorption behavior of contaminants of emerging concern to microplastics: Influence of the weathering/aging process, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021)
8. S. Singh, M. Kalyanasundaram, V. Diwan, Removal of microplastics from wastewater: available techniques and way forward, *Water Science and Technology* 84 12 (2021)
9. M. Sadia, A. Mahmood, M. Ibrahim, M. K. Irshad, A. H. Ali Quddusi, A. Bokhari, M. Mubashir, L. F. Chuah, P. L. Show, Microplastics pollution from wastewater treatment plants: A critical review on challenges, detection, sustainable removal techniques and circular economy, *Environmental Technology and Innovation*, 28 (2022)



10. M. Spacilova, P. Dytrych, M. Lexa, L. Wimmerova, P. Masin, R. Kvacek, O. Solcova, An Innovative Sorption Technology for Removing Microplastics from Wastewater, *Water* 15 5 (2023)
11. J. Ge, M. Wang, P. Liu, Z. Zhang, J. Peng, X. Guo, A systematic review on the aging of microplastics and the effects of typical factors in various environmental media, *Trends in Analytical Chemistry*, 162 (2023)
12. M. N. Miranda, M. J. Sampaio, P. B. Tavares, A. M. T. Silva, M. F. R. Pereira, Aging assessment of microplastics (LDPE, PET and uPVC) under urban environment stressors, *Sci Total Environ.*, 796 (2021)
13. M. R. Alrbaihat, Q. Abu-Afifeh, Eco-friendly microplastic removal through physical and chemical techniques: a review, *Ann Adv Chem.* 7 (2023) 014-024
14. F. Haque, C. Fan, Fate and Impacts of Microplastics in the Environment: Hydrosphere, Pedosphere and Atmosphere, *Environments* 10 70 (2023)
15. B. Ma, W. Xue, Y. Ding, C. Hu, H. Liu, J. Qu, Removal characteristic of microplastics by Fe-based coagulants during drinking water treatment, *J. Environ. Sci. (China)* 78 (2019) 267-275
16. M. Padervand, E. Lichtfouse, D. Robert, C. Wang, Removal of microplastics from the environment. A review, *Environmental Chemistry Letters* 18 (2020) 807-828
17. V. K. Sharma, R. Zboril, R. S. Varma, Ferrates: Greener Oxidants with Multimodal Action in Water Treatment Technologies, *Acc. Chem. Res.*, 48 (2015) 182-191
18. D. Ghernaout, N. Elboughdiri, Mechanistic Insight into Disinfection Using Ferrate(VI), *Open Access Library Journal*, 6 12 (2019)
20. Y. D. Perfiliev, V. K. Sharma, Higher Oxidation States of Iron in Solid State: Synthesis and Their Mossbauer Characterization, *ACS Symposium Series* (2008)
19. A. V. Karim, S. Krishnan, L. Pisharody, M. Malhotra, Application of Ferrate for Advanced Water and Wastewater Treatment, *Advanced Oxidation Processes – Applications, Trends, and Prospects 2020*

21. V. K. Sharma, F. Kazama, H. Jiangyong, A. K. Ray, Ferrates (iron(VI) and iron(V)): Environmentally friendly oxidants and disinfectants, *J Water Health*. 3 1 (2005) 45-58
22. J. Yu, Sumita, K. Zhang, Q. Zhu, C. Wu, S. Huang, Y. Zhang, S. Yao, W. Pang, A Review of Research Progress in the Preparation and Application of Ferrate (VI), *Water* 15 4 (2023)
23. S. Wang, B. Shao, J. Qiao, X. Guan, Application of Fe(VI) in abating contaminants in water: State of art and knowledge gaps, *Front. Environ. Sci. Eng.*, 15 (5): 80 (2021)
24. D. Ghernaout, M. W. Naceur, Ferrate(VI): In situ generation and water treatment – A review, *Desalination and Water Treatment*, 30 (2011) 319-332
25. J. Lee, J. Wang, Y. Oh, S. Jeong, Highly efficient microplastics removal from water using *in-situ* ferrate coagulation: Performance evaluation by micro-Fourier-transformed infrared spectroscopy and coagulation mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 451 2 (2023)
26. Y. Oh, D. Sim, S. Jeong, J. Lee, H. Son, H. Bae, S. Jeonf, Multifunctional *in-situ* ferrate treatment and its removal mechanisms of membrane bioreactor residual pollutants, *Chemical Engineering Journal*, 446 (2022)
27. C. V. Marbaniang, K. Sathiyam, T. J. McDonald, E. Lichtfouse, P. Mukherjee, V. K. Sharma, Metal ion-induced enhanced oxidation of organic contaminants by ferrate: a review, *Environmental Chemistry Letters* 21 3 (2023) 1729-1743
28. D. Lv, L. Zheng, H. Zhang, Y. Deng, Coagulation of colloidal particles with ferrate(VI), *Environ. Sci.:Water Res. Technol.*, 4 701 (2018)
29. A. Talaiekhosani, M. R. Talaei, S. Rezaei, An overview on production and application of ferrate (VI) for chemical oxidation, coagulation and disinfection of water and wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 2 (2017) 1828 – 1842
30. S. Wang, Y. Deng, B. Shao, J. Zhu, Z. Hu, X. Guan, Three Kinetic Patterns for the Oxidation of Emerging Organic Contaminants by Fe(VI): The Critical Roles of Fe(V) and Fe(IV), *Environ. Sci. Technol.* (2021)

31. S. T. McBeath, Y. Zhang, M. R. Hoffmann, Novel Synthesis Pathways for Highly Oxidative Iron Species: Generation, Stability, and Treatment Applications of Ferrate(IV/V/VI), *Environ. Sci. Technol.* (2023)
32. M. Benkoova, E. Malisova, P. Peciar, A. Guštafik, J. Hiveš, Stability of ferrate during long-term storage, *Acta Chimica Slovaca*, 16 (1) (2023) 41-46
33. X. Zhang, M. Feng, C. Luo, N. Nesnas, C.-H. Huang, V. K. Sharma, Effect of Metal Ions on Oxidation of Micropollutants by Ferrate(VI): Enhancing Role of Fe<sup>IV</sup> Species, *Environ. Sci. Technol.* 55 1 (2021) 623-633
34. S. Zhang, J.-Q. Jiang, Synergistic Effect of Ferrate with Various Water Processing Techniques – A Review, *Water* 14 16 2497 (2022)
35. B. Shao, H. Dong, B. Sun, X. Guan, Role of Ferrate(IV) and Ferrate(V) in Activating Ferrate(VI) by Calcium Sulfite for Enhanced Oxidation of Organic Contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 53 2 (2019) 894-902
36. Lj. N. Nikolić-Bujanović, M. I. Čekerevac, M. M. Tomić, M. Z. Zdravković, Possible applications of ferrate(VI) in the treatment of industrial wastewater effluent in the laboratory, *Hem. Ind.* 69 (1) (2015) 43-50
37. R. Liu, Y. Chen, X. Wu, J. Fu, H. Ou, Modifications to microplastics by potassium ferrate(VI): impacts on sorption and sinking capability in water treatment, *Environmental Science and Pollution Research* 30 (2023) 53807-53816
38. R. Liu, Y. Chen, X. Wu, J. Fu, H. Ou, Modifications to microplastics by potassium ferrate (VI): impacts on sorption and sinking capability in water treatment, *Environmental Science and Pollution Research*, 30 18 (2023) 53 807 – 53 816
39. X. Liu, H. Yin, J. Zhao, Z. Guo, Z. Liu, Y. Sang, Understanding the coagulation mechanism and floc properties induced by ferrate(VI) and FeCl<sub>3</sub>: population balance modeling, *Water Science & Technology* 83 10 (2021) 2377-2388

40. X. Liu, H. Yin, J. Zhao, Z. Guo, Z. Liu, Y. Sang, Understanding the coagulation mechanism and floc properties induced by ferrate(VI) and FeCl<sub>3</sub>: population balance modeling, *Water Science & Technology* 83 10 (2021) 2377-2388.

## ŽIVOTOPIS

Ivana Runjak [REDACTED] Osnovnu školu pohađala je u Zagrebu, a 2012. godine upisuje III. gimnaziju u Zagrebu, prirodoslovno-matematički smjer. Maturirala je 2016. godine te iste godine upisala preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primijenjena kemija. Za vrijeme fakultetskog obrazovanja odradila je stručnu praksu na Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo, u Laboratoriju za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbu. 2021. godine obranila je završni rad i stekla akademski naziv Sveučilišna prvostupnica (baccalaurea) primijenjene kemije (univ. bacc. appl. chem.).