

# Učinkovitost razgradnje diklofenaka u vodi UV-A/FeZSM5/H2O2 procesom

---

Barbarić, Joško

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:469662>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-12**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Joško Barbarić

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, listopad 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Joško Barbarić

**UČINKOVITOST RAZGRADNJE DIKLOFENAKA U VODI  
UV-A FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> PROCESOM**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: dr.sc Ana Lončarić Božić, izv.prof.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić  
Doc. dr. sc. Hrvoje Kušić  
Prof. dr. sc. Sandra Babić

Zagreb, listopad 2015.

*Rad je izrađen na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, pod mentorstvom dr.sc. Ane Lončarić Božić, red. prof. u vremenskom razdoblju od 24. siječnja do 5. ožujka 2015. godine.*

*Zahvaljujem se mentorici dr.sc. Ani Lončarić Božić, izv.prof. na odabiru teme i pruženoj pomoći tijekom izrade ovog rada.*

*Isto tako, zahvalu upućujem svim djelatnicima Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, posebice asistentici Dariji Juretić, mag. ing. oecoing.*

*Najveće hvala mojoj obitelji što me trpe i vole već godinama i bez kojih ništa od ovoga ne bi bilo moguće.*

*I na kraju, „ekipi iz zadnje klupe“- fala Van šta ste mi boravak na faksu učinili nezaboravnin.*

## Sažetak

Farmaceutici u okolišu, tzv. „nova zagađivala“, zaokupljaju pozornost znanstvenika zbog spoznaje o njihovoj potencijalnoj opasnosti i negativnim učincima na cjelokupni živi svijet. Porastom proizvodnje i potrošnje farmaceutika na globalnoj razini raste njihova koncentracija u okolišu, a samim time i opasnost po okoliš u cjelini. Konvencionalne metode obrade industrijskih i komunalnih otpadnih voda su često nedovoljno učinkovite, stoga je njihova primjena u svrhu uklanjanja farmaceutika ograničena. U tom slučaju, kao alternativa se nudi primjena naprednih oksidacijskih procesa za uklanjanje farmaceutika i drugih organskih onečišćivala iz otpadne vode.

U ovom radu ispitana je mogućnost razgradnje diklofenaka u vodi primjenom heterogenog procesa Fentonovog tipa. Sintetski zeolit ZSM5-tipa modificiran je željezom i korišten kao katalizator u UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesu. Nizom eksperimenata ispitivan je utjecaj pH vrijednosti, koncentracije željeza i koncentracije vodikovog peroksida na mineralizaciju diklofenaka. Dizajn eksperimenta ostvaren je primjenom Box-Behnken-ovog plana i metode odzivnih površina. Utvrđeni su optimalni uvjeti UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa: pH = 4, [Fe] = 2 mM i [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50 mM. Ispitana je i kinetika procesa uklanjanja diklofenaka pri optimalnim uvjetima analizom uzoraka u različitim vremenima trajanja reakcije. Također, određivani su i ekološki pokazatelji kvalitete obrađene vode, tj. kemijska potrošnja kisika, biokemijska potrošnja kisika te toksičnost na *Vibrio fischeri*.

Ključne riječi: farmaceutici, obrada voda, napredni oksidacijski procesi, UV-A FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces, kinetika, ekološki pokazatelji kvalitete

## Abstract

Pharmaceuticals in the environment, so called „emerging contaminants”, have drawn attention of scientists because of growing awareness about potential negative impacts of pharmaceuticals to the entire environment. Production and usage of pharmaceuticals on a global scale is steadily increasing and so is their concentration in the environment. Conventional wastewater management methods have often proven to be insufficiently effective, therefore their application for pharmaceuticals removal is often limited. Advanced Oxidation Processes (AOPs) stand as a promising alternative to remove pharmaceuticals and other organic pollutants from effluents.

In this research, the capability of a heterogeneous Fenton-type process for degradation of diclofenac in water was investigated. The synthetic zeolite ZSM5-type was modified with iron and used as a catalyst in UV-A/ZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. By a series of experiments the influence of pH, concentration of iron and hydrogen peroxide on mineralization of diclofenac was examined. For the design of experiments, the Box-Behnken's plan and response surface methodology were applied. The optimal conditions of UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process were defined, pH = 4, [Fe] = 2 mM and [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50 mM. Diclofenac conversion kinetics in optimal conditions was examined by sample analysis in various reaction times. Also, ecological quality indicators of processed water, i.e. chemical oxygen demand, biochemical oxygen demand and toxicity on *Vibrio fischeri* were determined.

Keywords: pharmaceuticals, water treatment, advanced oxidation processes, UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, kinetics, ecological quality indicators

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORETSKI DIO</b> .....	<b>2</b>
2.1. FARMACEUTICI U VODENIM SUSTAVIMA .....	2
2.2. NESTEROIDNI PROTUUPALNI LIJEKOVI .....	4
2.2.1. Diklofenak .....	5
2.3. METODE OBRADE OTPADNIH VODA .....	6
2.3.1. Napredni oksidacijski procesi .....	7
2.3.1.1. Fentonov proces i Fentonu slični procesi .....	8
2.4. UV ZRAČENJE .....	12
2.5. ZEOLITI .....	14
2.6. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA .....	16
2.6.1. Metoda odzivnih površina .....	16
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>18</b>
3.1. KEMIKALIJE I INSTRUMENTI .....	18
3.1.1. Kemikalije .....	18
3.1.2. Instrumenti .....	19
3.2. ANALITIČKE METODE .....	20
3.2.1. Određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika .....	20
3.2.2. UV/VIS spektrofotometrijske metode .....	21
3.2.2.1. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	22
3.2.3. Analiza tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti .....	23
3.2.4. Određivanje kemijske potrošnje kisika spektrofotometrijskom metodom .....	24
3.2.5. Određivanje biokemijske potrošnje kisika spektrofotometrijskom metodom .....	25
3.2.6. Određivanje toksičnosti na <i>Vibrio fischeri</i> .....	26
3.3. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA .....	27
3.4. STATISTIČKA ANALIZA .....	30
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>31</b>
<b>5. ZAKLJUČCI</b> .....	<b>42</b>
<b>6. LITERATURA</b> .....	<b>43</b>
<b>7. ŽIVOTOPIS</b> .....	<b>46</b>



# 1. UVOD

*„ Princip svih stvari je voda. Sve dolazi iz vode i sve se pretvara u vodu.“*

Thales (624. – 536. pr.Kr.)

Voda je najveći i najvažniji sastavni dio našeg tijela. U odraslih muškaraca sadržaj vode iznosi 60%, odnosno u žena 55% <sup>1</sup>. Fiziološke uloge vode u organizmu su mnogobrojne i značajne. Ona je univerzalno otapalo organskih i anorganskih tvari, omogućava odvijanje različitih kemijskih reakcija u stanicama, osigurava transport i razmjenu tvari, održavanje izoosmolarnosti (jednakih osmotskih tlakova) u stanicama i izvanstaničnom prostoru, ionizaciju različitih spojeva i druge procese. Voda se gubi iz organizma mokrenjem, znojenjem preko kože, disanjem i stolicom. Stoga, gubitak vode treba kontinuirano nadoknađivati.

Voda je neophodna za funkcioniranje i održavanje civilizacije kakvu danas poznajemo. Ljudi je koriste za piće, osobnu higijenu, pripremu hrane, u poljoprivredi te brojnim industrijskim procesima.

Tri četvrtine površine našeg planeta zauzima voda. Velika većina otpada na oceane i mora, dok je udio slatke vode na Zemlji tek 3 % <sup>1</sup>. Tek maleni dio pitke vode iz jezera, rijeka i potoka je dostupan za eksploataciju. Moderne destilacijske i membranske tehnologije dobivanja pitke vode iz oceana su razvijene, no visoka cijena je faktor koji onemogućava njihovu širu primjenu. Uslijed povećane urbanizacije, industrijalizacije i prirodnog prirasta stanovništva, pritisak na Zemljine vodene sustave je sve izraženiji.

Humani i veterinarski farmaceutici predstavljaju sve značajniji izvor onečišćenja voda budući se u okoliš kontinuirano unose kao rezultat proizvodnih procesa, ispuštanjem komunalnih i industrijskih otpadnih voda, odlaganjem neupotrijebljenih farmaceutskih proizvoda ili kao metaboličke izlučevine ljudi i životinja. Budući su se konvencionalne metode obrade vode pokazale neučinkovitima u uklanjanju tog tipa onečišćenja, kao alternativa se nudi primjena naprednih oksidacijskih procesa (engl. Advanced Oxidation Processes, AOPs) koji su sposobni takve spojeve ukloniti iz okoliša.

## 2. TEORETSKI DIO

### 2.1. FARMACEUTICI U VODENIM SUSTAVIMA

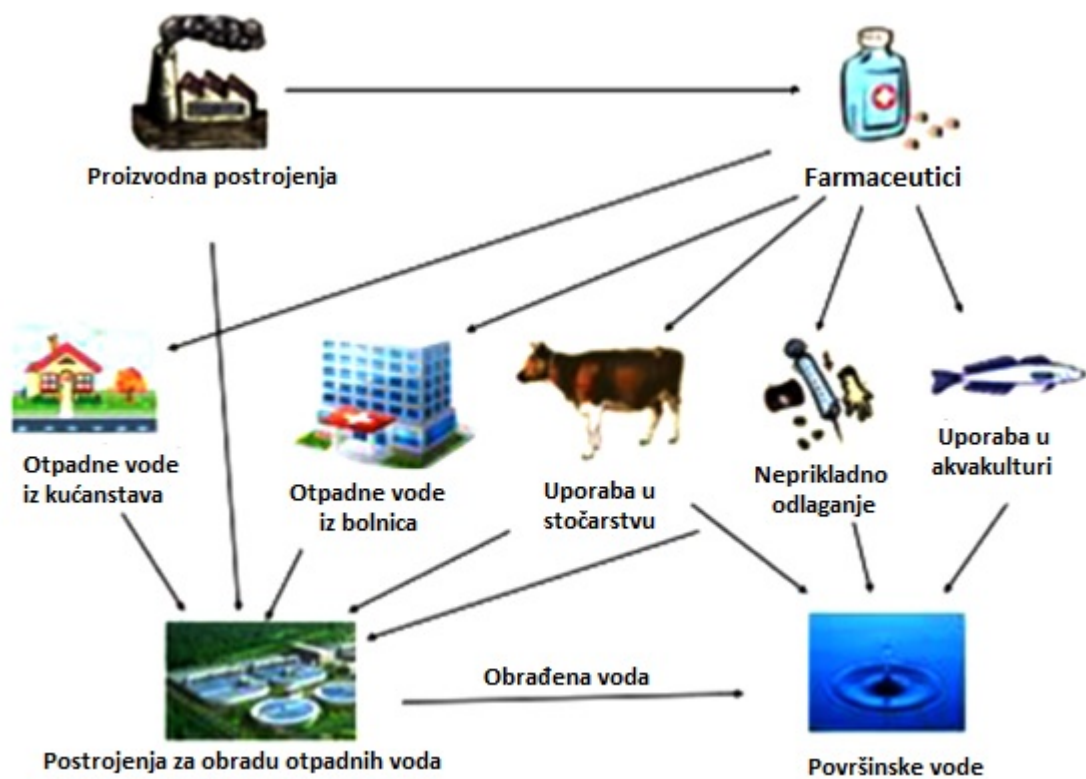
Farmaceutici, proizvodi farmaceutske industrije, su složene molekule s različitim fizikalno-kemijskim i biološkim svojstvima. Razvijaju se i koriste zbog svoje specifične biološke aktivnosti.<sup>2</sup> Farmaceutici se mogu klasificirati prema njihovim učincima, ali i prema kemijskoj strukturi. Uobičajena je klasifikacija farmaceutskih proizvoda prema njihovoj terapijskoj svrsi što uključuje<sup>3</sup> antibiotike, antihelmintike ili antiparazitike, anestetike, analgetike, antihistaminike, antireumatike. Klasifikacija prema kemijskoj strukturi se uglavnom odnosi na podskupine i aktivne supstance farmaceutika.

Aktivni farmaceutski sastojak (engl. Active Pharmaceutical Ingredient, API) je definiran kao tvar korištena u završenom farmaceutskom proizvodu. On je odgovoran za njegovu farmakološku aktivnost i ostvarivanje direktnog učinka u dijagnozi, liječenju ili prevenciji bolesti, a isto tako utječe i na obnavljanje, ispravljanje i modificiranje fizioloških funkcija ljudi i životinja.<sup>4</sup> Danas je farmaceutska industrija usmjerena ka proizvodnji sve učinkovitijih, razgradnji otpornijih API-ja koji pokazuju i širok raspon otpornosti u vodenom okolišu. Povećanjem njihove koncentracije u prirodnim ekosustavima, raste i opasnost negativnog učinka na ljudsko zdravlje i narušavanje prirodne ravnoteže.

Tri su osnovna načina kojima farmaceutici dopijevaju u okoliš (Slika 1.).<sup>5</sup> Uvjerljivo najveći doprinos je od humanih i veterinarskih farmaceutika koji se iz organizma izlučuju putem izmeta i urina. Poslije unosa, farmaceutici podliježu metaboličkoj razgradnji, no značajne frakcije izvorne tvari se često izlučuju u nemetaboliziranom obliku ili kao aktivni metaboliti. Veterinarski farmaceutici predstavljaju veću opasnost po ekosustave budući se nerijetko direktno ispuštaju u okoliš, odnosno ne podliježu nikakvim metodama obrade otpadnih voda. Npropisno odlaganje lijekova u kućanstvima također predstavlja problem. U većini slučajeva, lijekovi dopijevaju u postrojenja za obradu komunalnih otpadnih voda koja općenito nisu dizajnirana za uklanjanje takvog tipa onečišćenja. Ipak, ovisno o vrsti farmaceutika i vremenu zadržavanja u postrojenju, postotak uklanjanja se kreće u rasponu od 20% do 80%. Izvješće britanskog centra za istraživanje voda iz industrije Water Industry Research, UKWIR iz 2014. godine<sup>6</sup> pokazuje da su u obrađenim tokovima većine od 160 postrojenja za obradu komunalnih otpadnih voda obuhvaćenih istraživanjem pronađeni

farmaceutici u koncentracijama koje potencijalno mogu narušiti ravnotežu u ekosustavima. Identificirani su antireumatici ibuprofen i diklofenak, antibiotici eritromicin i oksitetraciklin, kao i ženski spolni hormon 17 $\beta$ -estradiol.

Neodgovorno odlaganje otpadnih lijekova (starih ili neiskorištenih) u obližnje vodene tokove doprinosi povećanoj koncentraciji farmaceutika u okolišu stvarajući lokalizirana farmaceutska onečišćenja.



*Slika 1.* Putevi dospijevanja humanih i veterinarskih farmaceutika u površinske vode<sup>5</sup>

## 2.2. NESTEROIDNI PROTUUPALNI LIJEKOVI

Nesteroidni protuupalni lijekovi (engl. Non-steroidal anti-inflammatory drugs, NSAID) su vrsta lijekova koji imaju antiupalno, antireumatsko, antipiretsko (snižavaju povišenu tjelesnu temperaturu) i analgetsko (ublažavaju bol) djelovanje. Većinom su derivati slabih kiselina. Djelovanje nesteroidnih protuupalnih lijekova (NSAID) se temelji na blokadi ciklooksigenaze, ključnog enzima u sintezi prostaglandina, u ciklusu arahidonske kiseline. Postoje dvije ciklooksigenaze: ciklooksigenaza-1 (COX-1) i ciklooksigenaza-2 (COX-2).<sup>7</sup>

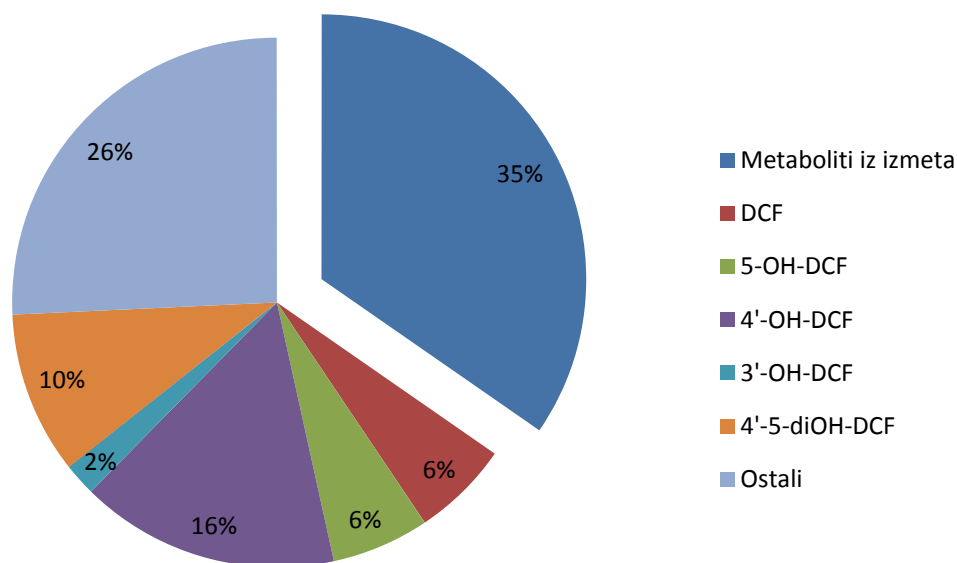
Ciklooksigenaza-1 (COX-1) sintetizira prostaglandine koji su potrebni za normalne fiziološke funkcije organizma, dok ciklooksigenaza-2 (COX-2) inače nije prisutna u organizmu, ali se javlja pri upalnim procesima i sudjeluje u sintezi patoloških prostaglandina koji potiču i pojačavaju upalu. Problem leži u činjenici da većina NSAID blokira i COX-1, a ne samo COX-2 što znači da takvi lijekovi blokiraju sintezu svih prostaglandina i normalne fiziološke funkcije, a također ostavljaju želudac nezaštićenim stoga se kao nuspojava može pojaviti bol i krvarenje u želucu.<sup>8</sup> Samo jedna grupa NSAID blokira samo COX-2, a to su koksibi, pa stoga njih zovemo selektivni COX-2 inhibitori, dok su svi ostali neselektivni NSAID. Diklofenak pripada skupini selektivnih COX-2 inhibitora.

Klinički klasifikacija NSAID prema njihovom protuupalnom djelovanju<sup>9</sup>:

- 1.** Lijek s analgetskim i slabim protuupalnim djelovanjem (Paracetamol)
- 2.** Lijekovi s analgetskim i blagim do umjerenim protuupalnim djelovanjem
  - a. Derivati propionske kiseline (Fenbrufen, fenoprofen, ibuprofen, indoprofen, ketoprofen, naproksen, surprofen, tiaprofenska kiselina)
  - b. Derivati fenaminske kiseline (Mefenaminska kiselina)
- 3.** Lijekovi s analgetskim i izraženim protuupalnim djelovanjem
  - a. Derivati salicilne kiseline (Acetilsalicilna kiselina, kolin-magnezij-trisalicilat, benorilat, diflunisal, salsalat, natrijev salicilat)
  - b. Pirazolonski derivati (Azapropazon, fenilbutazon)
  - c. Derivati octene kiseline (Diklofenak, etodolak, fenklofenak, indometacin, sulindak, tolmetin)

### 2.2.1. Diklofenak

Diklofenak (DCF), (2-[(2,6-diklorfenil)amino]benzenoetena kiselina) je nesteroidni protuupalni lijek koji se koristi za ublažavanje upalnih procesa i uklanjanje boli, a kod oboljenja poput artritisa i akutnih ozljeda posjeduje analgetsko djelovanje. Može se koristiti i za ublažavanje menstrualnih tegoba. Poslije oralne primjene se brzo uklanja iz organizma, a približno 65 % doze se izlučuje putem urina u kojem je identificirano šest metabolita. Barem dva metabolita u urinu se ispuštaju u većim količinama od nepromijenjenog diklofenaka, kao što je prikazano na Slici 2.<sup>10</sup> Točan broj metabolita u izmetu još nije određen. Diklofenak je na tržištu dostupan i u obliku za kožnu primjenu, u obliku kapi za oči te injekcija. No, oralna primjena je i dalje najzastupljeniji obliku unosa u organizam. Diklofenak je derivat octene kiseline te se u vodi pojavljuje kao anion što je razlog njegove visoke topljivosti i niske hlapljivosti.



**Slika 2.** Metaboliti diklofenaka identificirani u izmetu i urinu<sup>10</sup>

Većina konvencionalnih postrojenja za obradu otpadnih voda koristi procese s aktivnim muljem kojima je glavni cilj je pretvaranje biorazgradljivih organskih tvari u

mikrobiološku biomasu, koja se zatim može odvojiti nekom od prikladnih separacijskih tehnika kao što je npr. sedimentacija ili flotacija<sup>11</sup>. Općenito, uklanjanje farmaceutika u procesima s aktivnim muljem obuhvaća četiri mehanizma: biotransformaciju, stripiranje zrakom, procese apsorpcije i adsorpcije na mulj i fototransformacije.

Ovisno o vrsti i tipu postrojenja za obradu otpadnih voda, procesnim uvjetima i koncentraciji diklofenaka u obrađivanoj vodi, varira i uspješnost njegova uklanjanja i kreće se od 0% do 80%, no većinom je u rasponu od 21 % do 40 %.<sup>10</sup>

### **2.3. METODE OBRADNE OTPADNIH VODA**

Ovisno o njezinoj namjeni, razlikujemo obradu voda za kućanstva, obradu voda za industrijske procese (napojne vode, rashladne vode i sl.) te obradu otpadnih voda koja se provodi s ciljem njihovog sigurnog ispuštanja u okoliš ili pak za ponovnu uporabu. Pritom razlikujemo obradu komunalnih otpadnih voda i obradu industrijskih otpadnih voda.

Metode obrade otpadnih voda se dijele u tri osnovne kategorije: biološke, fizikalne i fizikalno-kemijske te kemijske metode. Moderna postrojenja za obradu komunalnih otpadnih voda objedinjuju više različitih procesa. Prethodni stupanj obrade objedinjuje fizikalne procese kojima se, prolaskom kroz rešetkaste i/ili mrežaste strukture različitih izvedbi, iz voda uklanjaju velika onečišćenja poput granja, limenki, plastičnih materijala i sl. Potom se pristupa primarnoj obradi voda u kojoj se uklanjaju taložne i plutajuće tvari uz eventualno dodavanje koagulanata i flokulanata. U sekundarnoj obradi voda se primjenjuju biološke metode koje se temelje na aktivnosti mikroorganizama koji služe za uklanjanje biorazgradivih organskih onečišćivala pri čemu se tvari prisutne u otpadnoj vodi koriste za rast stanične biomase. Obrada voda aktivnim muljem je najčešće korištena biološka metoda. No, otpadne vode često sadrže organske tvari čiji je postotak uklanjanja biološkim metodama malen, stoga je primjena drugih metoda neophodna.<sup>12</sup>

Metode obrade otpadnih voda temeljene na fizikalnim ili fizikalno-kemijskim procesima (koagulacija/flokulacija, adsorpcija), iako učinkovite, onečišćenja prevode iz jednog medija u drugi pri čemu se javlja problem zbrinjavanja nastalog sekundarnog otpada. Kemijske metode obrade vode najčešće se temelje na oksidaciji prisutnih onečišćivala korištenjem klora, kalijeva permanganata, kisika ili vodikovog peroksida. Visoka cijena

korištenih kemikalija, kao i potencijalni nastanak mnogo toksičnijih spojeva od primarnih onečišćivala su faktori koji ograničavaju njihovu uporabu.

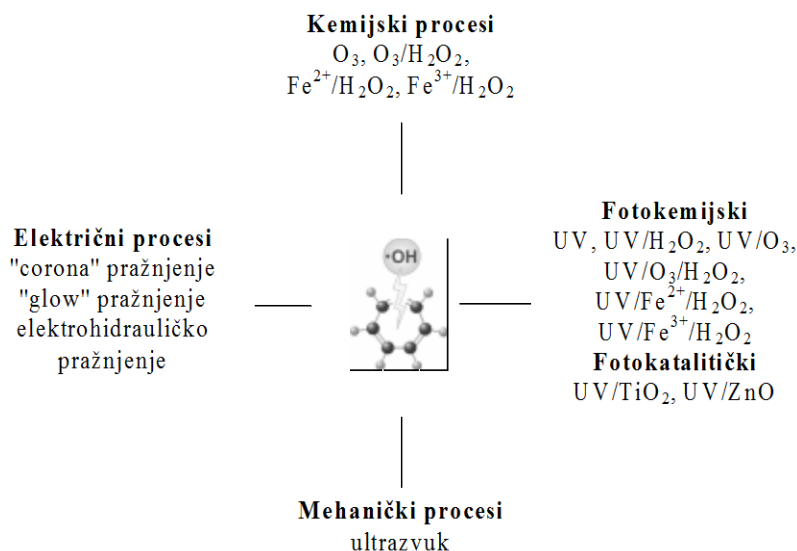
U slučaju kada se konvencionalne metode obrade voda pokažu nedovoljno učinkovitima, kao alternativa se nudi primjena naprednih oksidacijskih procesa (engl. Advanced Oxidation Processes, AOPs). Riječ je o destruktivnim, visokodjelotvornim metodama koje se temelje na nastanku hidroksilnih radikala u količinama dovoljnim za oksidaciju većine organskih onečišćivala prisutnih u tretiranoj vodi.<sup>13</sup>

### **2.3.1. Napredni oksidacijski procesi**

Napredni oksidacijski procesi (AOPs) su u današnje vrijeme predmet mnogih istraživanja u kojima se koriste kao učinkovita metoda za uklanjanje postojanih organskih onečišćivala prisutnih u otpadnim vodama<sup>13</sup>. Njihovo djelovanje se temelji na stvaranju visoko reaktivnih i kratkoživućih vrsta, hidroksilnih radikala (HO·). Oni su, zahvaljujući visokom oksidacijskom potencijalu (2.80 V), sposobni brzo i neselektivno oksidirati širok raspon teško razgradivih organskih onečišćivala u lakše razgradive komponente. Ubrajaju se u skupinu niskootpadnih i bezotpadnih tehnologija budući njihovom primjenom nastaje zanemariva količina sekundarnog otpada. Isto tako, mogu se provoditi na sobnoj temperaturi i pri atmosferskom tlaku što predstavlja veliku prednost s tehnološkog i ekonomskog aspekta.<sup>14,15</sup>

AOP-i se često koriste u kombinaciji s drugim metodama obrade, bilo. Primjerice, visokoopterećene industrijske otpadne vode zahtijevaju predobradu, najčešće primjenom fizikalno-kemijskih ili bioloških procesa.

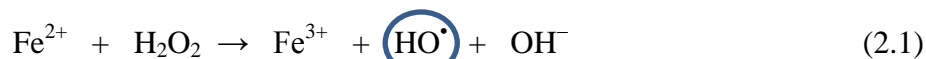
Ovisno o načinu nastajanja OH radikala AOP-i se mogu svrstati u nekoliko kategorija. Općenito, OH radikali mogu nastati pod utjecajem kemijske, električne, mehaničke ili energije zračenja pa se mogu podijeliti na kemijske, fotokemijske i fotokatalitičke, mehaničke i električne procese (Slika 2.)<sup>13</sup>



*Slika 3.* Podjela naprednih oksidacijskih procesa<sup>13</sup>

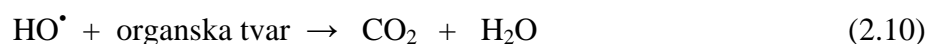
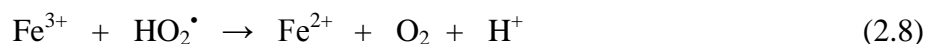
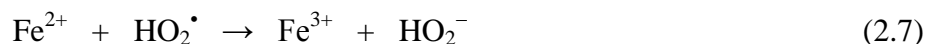
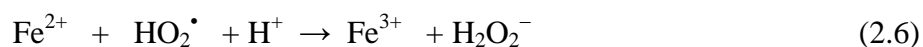
### 2.3.1.1. Fentonov proces i Fentonu slični procesi

Fentonov proces ubraja se u grupu kemijskih naprednih oksidacijskih procesa koji se temelje na oksidaciji organske tvari Fentonovim reagensom. H.J.H. Fenton je 1894. godine otkrio da pojedini metali imaju posebna svojstva prijenosa kisika koja pospješuju uporabu vodikovog peroksida.<sup>16</sup> Od ovoga se otkrića mješavina vodikovog peroksida i Fe<sup>2+</sup> soli naziva Fentonov reagens. Haber i Weiss su 1934. godine otkrili mehanizam reakcije i ustanovili da Fe<sup>2+</sup> ioni iniciraju i kataliziraju raspad vodikovog peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), i stvaranje visokoreaktivnih hidroksilnih radikala (HO·). Osnovne reakcije Fentonovog katalitičkog ciklusa su prikazane jednadžbama (2.1 – 2.2).



Uslijed složenosti mehanizma razgradnje organske tvari, odvijaju se i one reakcije koje dovode do nastanka slabo reaktivnih vrsta, npr. hidroksiperoksilnih radikala i hidroksiperoksilnih aniona. Neke od tih reakcija su prikazane jednadžbama (2.3. – 2.10.)





Korištenje Fentonovog reagensa ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) je jedna od najučinkovitijih metoda uklanjanja organskih, ali i anorganskih onečišćivala. Učinkovit je prilikom uklanjanja različitih tvari koje se nalaze u industrijskim otpadnim vodama, uključujući aromatske amine, bojila, pesticide, tenzide, farmaceutike i sl.<sup>16</sup>

Činjenica da je riječ o jednostavnom procesu za čiju je provedbu potrebna jednostavna i pristupačna oprema i relativno jeftini reagensi, čini Fentonov proces prikladnim za obradu industrijskih otpadnih voda. Na uspješnost razgradnje organskih onečišćivala utječe nekoliko procesnih parametara: koncentracija  $\text{Fe}^{2+}$  iona, koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH, temperatura, vrijeme trajanja reakcije te utjecaj medija.

Minimalna koncentracija  $\text{Fe}^{2+}$  kreće se od 3 do 15 mg/L uz minimalan omjer  $\text{Fe}^{2+}$  prema organskoj tvari 1 : 10 – 50.<sup>17</sup>

Koncentracija vodikovog peroksida izražava se omjerom Fentonovog reagensa  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Vrijednosti omjera Fentonovog reagensa kreću se od 1 : 5 do 1 : 25. Ovisno o tipu prisutnog organskog onečišćivala nizom radikalskih reakcija mogu nastati različiti oksidacijski nusprodukti, koji iziskuju dodatne količine  $\text{H}_2\text{O}_2$  potrebne za nastavak razgradnje.

Željezo je u vodenom mediju prisutno u  $\text{Fe}^{2+}$  ili  $\text{Fe}^{3+}$  formi tvoreći hidro komplekse ili hidroksilne ione ovisno o pH vrijednosti i temperaturi. U pH području < 8 dominira  $\text{Fe}^{2+}$  ionska forma, dok je topljivost  $\text{Fe}^{3+}$  vrlo velika pri pH < 2, a iznad 3.2 vrlo mala. Iz toga se može zaključiti da je za aktivnost Fentonovog reagensa potrebno održavati pH otopine ispod vrijednosti 3.2. Međutim, optimalno pH područje za provedbu Fentonovog procesa kreće se između 3 i 5 zbog toga što unatoč slabijoj topljivosti  $\text{Fe}^{3+}$  u reakcijama Fentonovog procesa ne dolazi do taloženja hidroksida budući da  $\text{Fe}^{3+}$  prelazi u  $\text{Fe}^{2+}$  u reakcijama s oksidacijskim

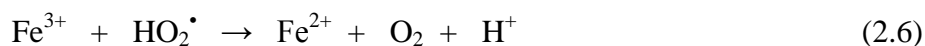
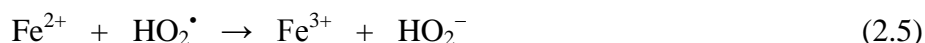
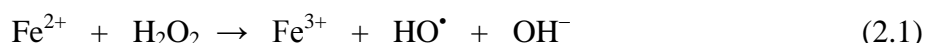
produktima. Kod pH vrijednosti manjih od 2 vodikovi ioni djeluju kao „scavengeri“ za hidroksilne radikale, dok kod vrijednosti većih od 7 Fentonov reagens postaje gotovo neupotrebljiv zbog nastajanja FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub> koji kataliziraju raspad peroksida bez nastajanja hidroksilnih radikala.<sup>17</sup>

U praktičnoj primjeni Fentonov se proces vodi na temperaturi između 20 i 40 °C. Porastom temperature do 50 °C raste i brzina reakcije. No, daljnim porastom temperature dolazi do termičkog raspada vodikovog peroksida na kisik i vodu čime se brzina reakcije naglo opada.<sup>17</sup>

Vrijeme potrebno za provedbu Fentonovog procesa najviše ovisi o koncentraciji Fe<sup>2+</sup> soli te o svojstvima i koncentraciji onečišćivala u otpadnoj vodi. Za razgradnju jednostavnijih organskih tvari potrebno je od 30 do 60 minuta dok je za kompleksne spojeve potrebno nekoliko sati.<sup>17</sup>

Anioni organskih kiselina prisutni u reakcijskom mediju (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> itd.) imaju inhibirajuća svojstva. Djeluju kao „scavengeri“ inaktivirajući hidroksilne radikale, a samim time smanjuju brzinu i učinkovitost provedbe Fentonovog procesa.

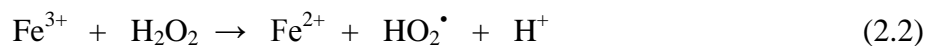
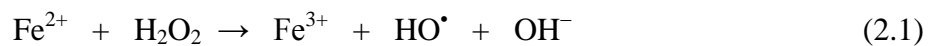
Kod Fentonu sličnih procesa umjesto Fentonovog reagensa koristi se kombinacija vodikovog peroksida i neke željezove (III) soli ili željezovog praha (Fe(0)) koja se također pokazala učinkovitom pri obradi otpadnih voda opterećenih organskim tvarima. Željezov(III) ion također djeluje kao katalizator pri nastajanju hidroksilnih radikala iz vodikovog peroksida. U tom procesu se vodikov peroksid razlaže do vode i kisika, a stalna koncentracija željezovih(II) iona održava se razlaganjem peroksida prema reakcijama navedenim jednadžbama (2.10., 2.11., 2.1., 2.4.-2.6.).<sup>18</sup> Nedostatak ovog procesa u odnosu na Fentonov proces je niža reaktivnost Fe<sup>3+</sup> iona s vodikovim peroksidom, zbog čega je sporija početna brzina procesa razgradnje organske tvari.



Procesi Fentonovog tipa uključuju i primjenu elementarnog željeza, Fe<sup>0</sup>. U ovom procesu vodikov peroksid oksidira željezov prah u Fe<sup>2+</sup> ion prema jednadžbi (2.12.).<sup>19</sup>



Nastali Fe<sup>2+</sup> ioni reagiraju dalje s vodikovim peroksidom stvarajući hidroksilne radikale koji razgrađuju organsku tvar prema prethodno navedenom mehanizmu prikazanom jednadžbama (2.1. i 2.2.)



## 2.4. UV ZRAČENJE

UV zračenje je osnova nekoliko kemijskih oksidacijskih procesa u kojima pod djelovanjem ultraljubičastih zraka nastaju slobodni radikali, koji u procesu omogućavaju visok stupanj razgradnje onečišćivala. Slično kao kod ozonolize ili oksidacije vodikovim peroksidom, UV zračenje može djelovati na organsku tvar prisutnu u vodi na dva različita načina: direktnom razgradnjom onečišćivala fotolizom ili indirektnom razgradnjom onečišćivala slobodnim radikalima nastalim u sustavu pod utjecajem UV-zračenja, npr. fotolizom H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

UV zračenje se sastoji od energije od oko 300 kJ Einstein-1 (UV-A zračenje 1 Einstein = 1 mol fotona) pa sve do 1200 kJ/Einstein (vakuum UV). U Tablici 1. prikazane su valne duljine i energije različitih tipova zračenja.<sup>20</sup>

**Tablica 1.** Tip zračenja i pripadajuća energija<sup>20</sup>

Zračenje	Valna duljina [nm]	Količina energije [kJ Einstein <sup>-1a</sup> ]
Infracrveno	>780	<155
Vidljivo	780-400	155-300
ultraljubičasto A	400-315	300-377
ultraljubičasto B	315-280	377-425
ultraljubičasto C	280-100	425-1198

<sup>a</sup>1 Einstein=6,023 x 10<sup>23</sup> fotona

UV zračenje se najčešće upotrebljava za dezinfekciju vode, u svrhu inaktivacije patogena.<sup>21</sup> Njegova upotreba za izravnu fotooksidaciju organskih tvari u vodenim otopinama vrlo je ograničena jer dotične organske tvari moraju učinkovito apsorbirati svjetlo potrebno za fotodisocijaciju, natječući se s ostalim apsorbentima, posebno s vodom koja značajno apsorbira UV svjetlo u vakuumu. Danas se UV zračenje primjenjuje gotovo uvijek u kombinaciji s nizom AOPa, jer samo po sebi ima niz ograničenja.

Oksidacijska jakost sustava Fentonovog tipa može se znatno poboljšati ozračivanjem s UV ili UV/VIS svjetlošću, zbog fotoredukcije hidroksiliranih željezovih(III) iona u vodenoj otopini. Taj je proces poznat pod nazivom foto-Fentonov proces.<sup>22</sup> Ovim procesom povećava se količina nastalih hidroksilnih radikala. Njihovo nastajanje je ograničeno samo intenzitetom svjetla i koncentracijom vodikovog peroksida. Također je omogućeno stalno obnavljanje Fe<sup>2+</sup> iona koji iz oksidacijskog stanja +2 prelaze u +3 i obratno, što je prikazano jednadžbama (2.12. – 2-14.):



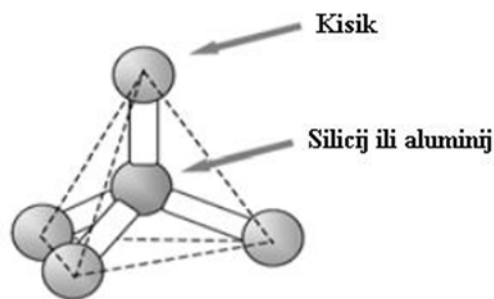
,gdje je L organski ligand.

Nedostatak ovog, a i svih ostalih procesa Fentonovog tipa je prisutnost željezovih iona u obrađenoj vodi čiju je koncentraciju prije ispuštanja potrebno svesti u granice dopuštene propisima i to obradom kombinacijom procesa koagulacije, taloženja i recikliranja, što je dodatni trošak pri obradi otpadnih voda ovim načinom.

## 2.5. ZEOLITI

Izraz „zeolit“ je prvi upotrijebio švedski mineralog Cronstedt koji je primjetio kako se pri ubrzanom zagrijavanju minerala 'stilbit-a' oslobađaju velike količine vodene pare nastale od vode adsorbirane u materijalu. Na osnovi toga materijal je nazvan zeolit prema grčkom nazivu (grč. zeo ~ vrijući, lithos ~ stijena).<sup>23</sup>

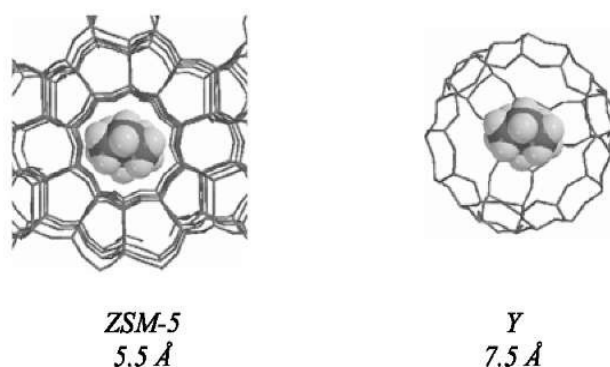
Zeoliti su prirodni ili sintetički aluminosilikati trodimenzionalne, mikroporozne, kristalne strukture kojima je osnovna strukturna jedinica tetraedar. Atom silicija ili aluminija, koji se naziva još i T atomom, nalazi se u centru tetraedra, a okružen je sa četiri aniona kisika, kao što je prikazano na Slici 4.<sup>24</sup>



*Slika 4.* Primarna struktura zeolita<sup>24</sup>

$[\text{SiO}_4]^{4-}$  i  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  tetraedri povezani su preko kisika u veće, sekundarne jedinice. Različitim prostornim povezivanjem sekundarnih strukturnih jedinica nastaju poliedri koji čine tercijarne strukture, a njihovim povezivanjem nastaju odgovarajući zeoliti. Karakteristično je pritom da su poliedri povezani tako da tvore kanale različitih dimenzija, tzv. kaveze. Al centar ( $\text{Al}^{3+}$ ) u tetraedru je koordinativno nezasićen, ukupan naboj mu je -1. Taj višak negativnog naboja Al u anionskom kosturu neutraliziraju kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Imaju, dakle, poroznu strukturu u koju se mogu ugraditi širok spektar kationa kao što su  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , itd<sup>25</sup>. Ovi pozitivni ioni su slabom vezom vezani za strukturu zeolita te ih se lako može zamijeniti za neke druge uslijed kontakta sa otopinom. Dimenzije pora zeolita reda su veličine molekula.

Zbog toga su zeoliti, ali uglavnom sintetski, visokoselektivni adsorbensi za molekule kojima promjer nije veći od promjera pora. Ubrajaju se u molekulska sita - trodimenzijska sita s otvorima reda veličine molekula koja selektivno odvajaju molekule temeljem njihovih različitih veličina. Veličina i oblik kanala su jedinstveni za svaki tip zeolita. Tako zeolit LTA ima veličinu pora od 3,5 – 4,5 Å, ZSM-5 od 5,5 – 8,0 Å, a zeoliti tipa X, Y tipa 6,0 – 8,0 Å.<sup>24</sup> Zeoliti tipa ZSM-5 i Y prikazani su Slikom 5.<sup>26</sup>



**Slika 5.** Prikaz zeolita tipa ZSM-5 i Y i njihovih relativnih dimenzija pora<sup>26</sup>

Zbog svoje mikroporozne strukture i specifičnih svojstva, zeoliti se koriste kao adsorbensi i ionski izmjenjivači za uklanjanje organskih tvari i različitih kationa u procesima pročišćavanja otpadnih i pitkih voda. Primjena zeolita u procesima obrade voda katalitičkom oksidacijom vodikovog peroksida vođena je idejom da kombinacija poroznog nosača i aktivne faze doprinosi katalitičkoj djelotvornosti kroz adsorpciju organske tvari i aktivaciju vodikovog peroksida. Dokazano je da željezom modificirani zeoliti u heterogenim procesima Fentonovog tipa pokazuju dobre karakteristike u odnosu na soli željeza u homogenim Fentonovim procesima. Djelotvornost u većem rasponu pH vrijednosti, mogućnost provedbe reakcija na višim temperaturama i izostanak željezovih hidroksida glavne su prednosti upotrebe zeolita u procesima Fentonovog tipa. U ovom radu istraživana je primjena FeZSM5 zeolita u heterogenom procesu Fentonovog tipa za razgradnju diklofenaka u vodi.

## 2.6. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA

Radi poboljšanja učinkovitosti nekog procesa u svrhu dobivanja maksimalno mogućih količina informacija iz relativno malog broja eksperimentalnih podataka, koristi se statistička metoda planiranja eksperimenata (engl. Design of experiments, DOE). DOE je jedna od najraširenijih statističkih metoda. Prvi ju je primijenio engleski znanstvenik R. A. Fisher, a danas se primjenjuje u industriji i znanstvenim istraživanjima.

DOE metoda je izuzetno značajna kod dobivanja podataka o međudjelovanju faktora i djelovanju cijelog sustava. Tako se smanjuje broj eksperimenata, jer način na koji će međusobno povezani faktori reagirati predviđaju se u širokom rasponu vrijednosti i nije potrebno ispitivati sve moguće kombinacije.

Vrijednosti dobivene mjerenjem opisu se matematičkim jednadžbama koje predstavljaju model. Dobivenim modelom se predviđa kako će djelovati međusobno povezani faktori u promatranom sustavu za bilo koju kombinaciju vrijednosti faktora. Za pravilnu upotrebu DOE potrebno je dobro poznavati problem, jednostavno planiranje i analizu, prepoznavanje razlike između praktične i statističke važnosti, te provođenje eksperimenata određenim redoslijedom.<sup>27,28</sup>

### 2.6.1. Metoda odzivnih površina

Metoda odzivnih površina (engl. Response surface methodology - RSM) obuhvaća prikupljanje statističkih i matematičkih tehnika korisne za razvoj, unapređenje i optimiziranje procesa. Jedan je od osnovnih alata za statističko planiranje eksperimenata (DOE). RSM-om se opisuje pretpostavljena nelinearna ovisnost odziva o ulaznim parametrima procesa i njihovim međudjelovanjima. Kada se jednom ustanovi zakonitost ili odnos nezavisnih varijabli preko matematičkog oblika, odzivne funkcije, takav oblik opisa pojave može poslužiti za donošenje konkretnih zaključaka o prirodi pojave i biti dobrom podlogom optimiranju poznatim metodama optimizacije.

RSM se koristi kada je u preliminarnim istraživanjima utvrđeno postojanje složenih odnosa između jedne ili više odzivnih veličina i ispitivanih faktora procesa. Preliminarno istraživanje, koje utječe na odluku o primjeni metode odzivnih površina, provodi se na temelju faktorskih planova ili ispitivanjem utjecaja promjenom jedne varijable na mjerenu



veličinu pri čemu su ostali parametri procesa konstantni. Na temelju rezultata istraživanja, grafički prikaz rezultata određenog raspona vrijednosti ulaznih faktora procesa na odziv, ima oblik trodimenzionalne zakrivljene plohe.

Provedba RSM-a započinje izborom eksperimenata i provedbom plana eksperimenata. Provedbom planiranih eksperimenata dobivaju se određeni podaci o ispitivanom sustavu. Dobiveni podaci matematički se obrađuju i radi se procjena utjecaja parametara, te pregled njihovih predznaka i reda veličina. Na temelju tih informacija zna se kako treba djelovati na promatrani sustav s ciljem poboljšavanja odziva, tj. vrijednosti mjerene veličine.

Prilikom razvoja modela, za početni statistički model, najčešće se uzima potpuni model koji uključuje sve glavne utjecaje i međudjelovanja. U posljednjem koraku primjenjuje se analiza varijance za formalno testiranje značaja glavnih utjecaja i međudjelovanja

RSM se primjenjuje za sljedeća istraživanja:

- optimiranje procesa, određivanje vrijednosti faktora pri kojima se ostvaruje najbolja ili tražena vrijednost odziva
- utvrđivanje vrijednosti faktora procesa koji zadovoljavaju određene procesne uvjete rada s obzirom na ciljani raspon vrijednosti
- modeliranje procesa, odnosno matematičko kvantificiranje odnosa faktora procesa i odziva.<sup>29,30</sup>

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. KEMIKALIJE I INSTRUMENTI

#### 3.1.1. Kemikalije

- Modelno onečišćivalo:
  - Diklofenak natrijeva sol, Sigma-Aldrich, p.a.
- Oksidans:
  - Vodikov preroksid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Kemika, 30%
- Kemikalije za pripremu modificiranog zeolita:
  - Željezo(II) sulfat, FeSO<sub>4</sub> × 7H<sub>2</sub>O Acros, 99,5%
  - Zeolit, NH<sub>4</sub>ZSM5, Zeolyst international
- Pomoćne kemikalije – podešavanje pH vrijednosti, saliniteta i uklanjanje H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
  - Natrijev hidroksid, NaOH, Kemika , 98%
  - Sumporna kiselina, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kemika, 96%
  - Natrijev sulfit, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Kemika, p.a.
  - Natrijev klorid, NaCl, Kemika, pa.a.
- Reagens za KPK analizu
  - LCK 414 COD, Hach
- Reagens za BPK<sub>5</sub> analizu
  - LCK 554 BOD, Hach

### 3.1.2. Instrumenti

- UV/VIS spektrofotometar; Lambda EZ 201, PERKIN ELMER
- TOC - V<sub>CPN</sub>, Total organic carbon analyzer; SHIMADZU
- Tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti (HPLC), SHIMADZU
- KPK termostat, DRB 200, HACH
- BPK<sub>5</sub> termostat, LT 20, HACH
- pH metar, handylab pH/LF portable pH-meter; SCHOTT
- Magnetna miješalica, Komet, VARIOMAG Poly 15, H+P LABORTECHNIK AG
- DRB2800 spektrofotometar, HACH
- BioFix Lumi-10, Luminometar, Macherey-Nagel

## 3.2. ANALITIČKE METODE

### 3.2.1. Određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika

TOC (engl. Total Organic Carbon) analizom određivan je sadržaj ukupnog organskog ugljika diferencijalnom, TC-IC=TOC, metodom.

Analizator ukupnog organskog ugljika tvrtke "Shimadzu", prikazan Slikom.6, analitički je instrument kojim se mjeri sadržaj ukupnog ugljika (TC) i anorganskog ugljika (IC) u vodi. Instrument iz razlike izmjerenih koncentracija ukupnog ugljika i anorganskog ugljika izračuna koncentraciju ukupnog organskog ugljika (TOC). Postupak rada instrumenta temelji se na bezdisperznoj infracrvenoj analitičkoj metodi (NDIR). Ukupni ugljik spaljuje se pri temperaturi od 680°C uz platinu kao katalizator, a nastali CO<sub>2</sub> se određuje infracrvenim detektorom. Anorganski ugljik određuje se zakiseljavanjem uzorka fosfornom kiselinom pri čemu se iz karbonata i bikarbonata izdvaja CO<sub>2</sub>. Količina CO<sub>2</sub> analizira se infracrvenim, NDIR (Non-Dispersive Infrared Detector) detektorom.<sup>31</sup> Smanjenje vrijednosti TOC pokazatelja ukazuje na mineralizaciju organskog sadržaja u otpadnoj vodi.



*Slika 6.* TOC analizator, TOC-V<sub>CPN</sub>, Shimadzu

### 3.2.2. UV/VIS spektrofotometrijske metode

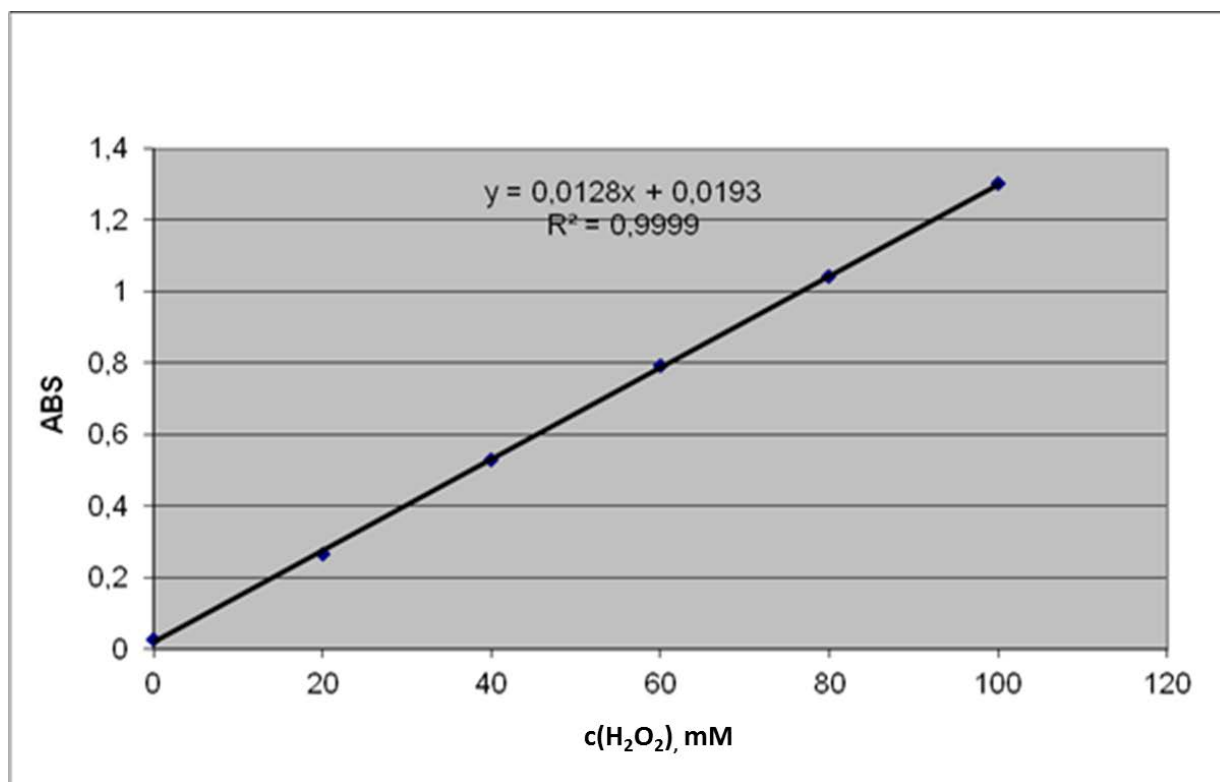
Spektrofotometrijske tehnike koriste se za određivanje koncentracije otopljenih tvari u otopini, mjerenjem količine svjetlosti koju apsorbira otopljena tvar. Različite tvari apsorbiraju na različitim valnim duljinama. Mjerenja su provedena na uređaju prikazanom na Slici.7.



*Slika 7.* UV/VIS spektrofotometar, Lambda EZ 201, Perkin Elmer

### 3.2.2.1. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> određivana je mjerenjem apsorbancije obojenog spoja nastalog reakcijom vodikovog peroksida s amonijevim metavanadatom u kiselom mediju. U odmjernu tikvicu volumena 5 ml propipeterom se otpipetira 0.5 mL zakiseljene otopine amonijevog metavanadata ( $c(\text{NH}_4\text{VO}_3)=0.06 \text{ mol/L}$ ). Zatim se dodaje 250 mL uzorka iz reaktora te se tikvica dopuni destiliranom vodom do oznake. Otopina se promućka te pritom poprimi tamnožutu/smeđu boju, a potom se prenese u kvarcnu kivetu. Apsorbancija se očitava na  $\lambda=450 \text{ nm}$ . Koncentracija se izračunava prema baždarnoj krivulji prikazanoj na Slici 8.



*Slika 8.* Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o koncentraciji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 3.2.3. Analiza tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti, HPLC, (engl. **H**igh **P**erformance **L**iquid **C**romatography) je analitička metoda korištena za separaciju, identifikaciju i kvantifikaciju sastojaka u otopini. Uslijed razlika u raspodjeli između mobilne i stacionarne faze, komponente kroz separacijsku kolonu prolaze različitim brzinama što uzrokuje njihovu separaciju na izlasku iz kolone.<sup>32</sup>

HPLC i klasična tekućinska kromatografija se razlikuju u tlakovima pri kojima se analize odvijaju. Kod HPLC-a su oni značajno povišeni (50-350 bar) dok se tekućinska kromatografija oslanja na gravitacijsku silu pri prolasku mobilne faze kroz kolonu.

Nakon desorpcije diklofenaka s površine zeolita, uzorci su analizirani na tekućinskom kromatografu visoke djelotvornosti koji se sastoji od rezervoara za mobilnu fazu, pumpe, termostatiranog dijela za kolonu, injekcijskog bloka s automatskim dodavačem uzorka i UV detektora. (Slika 9.)



*Slika 9.* Tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti, Shimadzu

### 3.2.4. Određivanje kemijske potrošnje kisika spektrofotometrijskom metodom

Kemijska potrošnja kisika (KPK) je pokazatelj ukupnog organskog opterećenja u uzorku otpadne vode. Kemijska potrošnja kisika (KPK) je veličina koja označava količinu organskih otpadnih tvari u otpadnoj vodi koje se mogu oksidirati u vrućoj smjesi kalijevog bikromata i sumporne kiseline. Izražava se kao masena koncentracija kisika potrebna za oksidaciju tvari koje su suspendirane u 1 L vode ( $\text{mg O}_2 / \text{L}$ ).<sup>33</sup>

Uzorci su analizirani korištenjem b LCK 414 COD, Hach. Dva mililitra uzorka su pipetirana u bočicu te je pažljivim okretanjem sadržaj promiješan i ostavljen da se ohladi. Bočice su zagrijavane u Hachovom reaktoru u trajanju od 2 sata pri 150 °C. Kivete su ohlađene, a zatim je KPK vrijednost u  $\text{mgO}_2 / \text{L}$  direktno spektrofotometrijski izmjerena pri  $\lambda=600 \text{ nm}$  (Slika 10.).



*Slika 10.* DRB2800 spektrofotometar, Hach



### 3.2.5. Određivanje biokemijske potrošnje kisika spektrofotometrijskom metodom

Biokemijska potrošnja kisika ( $BPK_5$ ) je veličina koja označava količinu kisika (izraženu u  $mg/L$ ) potrebnu da se razgradi organska tvar u 1L otpadne vode pomoću aerobnih bakterija, pri konstantnoj temperaturi od  $20^\circ C$ , tijekom pet dana. BPK ovisi o većem broju faktora: vrsti i broju mikroorganizama koji se nalaze u vodi, vrsti otpadne tvari i vrsti biokemijske razgradnje, ponudi hranjivih tvari za mikroorganizme, koncentraciji kisika, trajanju ispitivanja, vremenu potrebnom za razvoj mikroorganizama na otpadnim organskim tvarima, temperaturi i osvjetljenju, opterećenosti bioloških procesa zbog prisutnosti spojeva koji djeluju otrovno i inhibicijski.<sup>34</sup>

Uzorci su analizirani korištenjem setova reagensa LCK 554 BOD Hach. Za svaki uzorak su korištene dvije testne kivete. Jedna je analizirana odmah, dok je druga analizi podvrgnuta nakon pet dana. Prva kiveta je do vrha napunjena uzorkom te je, nakon dodatka tableta BPK reagensa, sadržaj dobro izmiješan. Kiveta je temeljito obrisana, a zatim je BPK vrijednost u  $mgO_2 /L$  direktno spektrofotometrijski izmjerena pri  $\lambda=620$  nm. U drugu kivetu je dodano 0,2 mL svježe inokulacijske otopine pripremljene korištenjem BOD<sub>5</sub> BioKIT LZC 55 inokulacijskog materijala. Kiveta je do vrha napunjena uzorkom, začepljena i ostavljena da se inkubira. Nakon petodnevne inkubacije, dodane su tablete BPK reagensa i sadržaj je dobro izmiješan, kiveta očišćena i BPK vrijednost spektrofotometrijski izmjerena. Tražena  $BPK_5$  vrijednost je dobivena iz razlike između vrijednosti u  $mgO_2 /L$  izmjerene odmah i vrijednosti u  $mgO_2 /L$  izmjerene nakon 5 dana.

### 3.2.6. Određivanje toksičnosti na *Vibrio fischeri*

Toksičnost uzorka određena je korištenjem bakterije *Vibrio fischeri* kao testnog organizma prema međunarodnom standardu ISO 11348-3. Bakterija *Vibrio fischeri* (*P. phosphoreum*) je odabrana zbog najveće osjetljivosti u širokom rasponu toksičnih tvari. Metoda određivanja se bazira na inhibiciji luminiscencije bakterije. U kivetu za ispitivanje stavimo različita razrjeđenja ispitanog uzorka i mjerimo smanjenje luminiscencije nakon 15 minuta inkubacije (Slika 11.). Učinak inhibicije izražavamo sa  $IC_{50}$  vrijednosti koja može biti pretvorena u jedinice toksičnosti (engl. toxicity unit, TU) prema izrazu:  $TU=(100 /IC_{50}\%)$ .



**Slika 11.** BioFix Lumi-10, luminometar, Macherey-Nagel

Toksičnost na svijetleće bakterije se koristi kao standardna metoda u slučaju kada se otpadne vode ispuštaju u priobalne vode, a granične vrijednosti su propisane Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda RH.<sup>35</sup>

### 3.3. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA

U ovom radu ispitivana je primjena UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa za razgradnju diklofenaka u vodi. Plan istraživanja postavljen je na sljedeći način:

- 1) Priprema i karakterizacija vodene otopine diklofenaka
  - 1) Priprema modificiranog FeZSM5 zeolita
  - 2) Uklanjanje diklofenaka iz vodene otopine UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom
- 
- 1) U svim eksperimentima korištena je vodena otopina diklofenaka koncentracije 0,1 mM koja je pripravljena otapanjem 0.0318 g diklofenaka u jednoj litri destilirane vode.

BPK<sub>5</sub>/KPK= 0.043

TU= 6.91

TOC<sub>0</sub> = 16.8 mg/L

- 2) Priprema modificiranog FeZSM5 zeolita:

Zeolit FeZSM5 pripremljen je postupkom ionske izmjene u čvrstoj fazi iz komercijalnog NH<sub>4</sub>ZSM5 zeolita. Smjesa 0.9 g FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O i 5.0 g NH<sub>4</sub>ZSM5 intenzivno je izmiješana u tarioniku. Zatim je uslijedila termička obrada u mufolnoj peći, pri aerobnim uvjetima na 400°C u trajanju od 3 sata. Postupak je završio kalcinacijom na 600°C u trajanju od jednog sata.

- 3) Uklanjanje diklofenaka iz vodene otopine UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom:

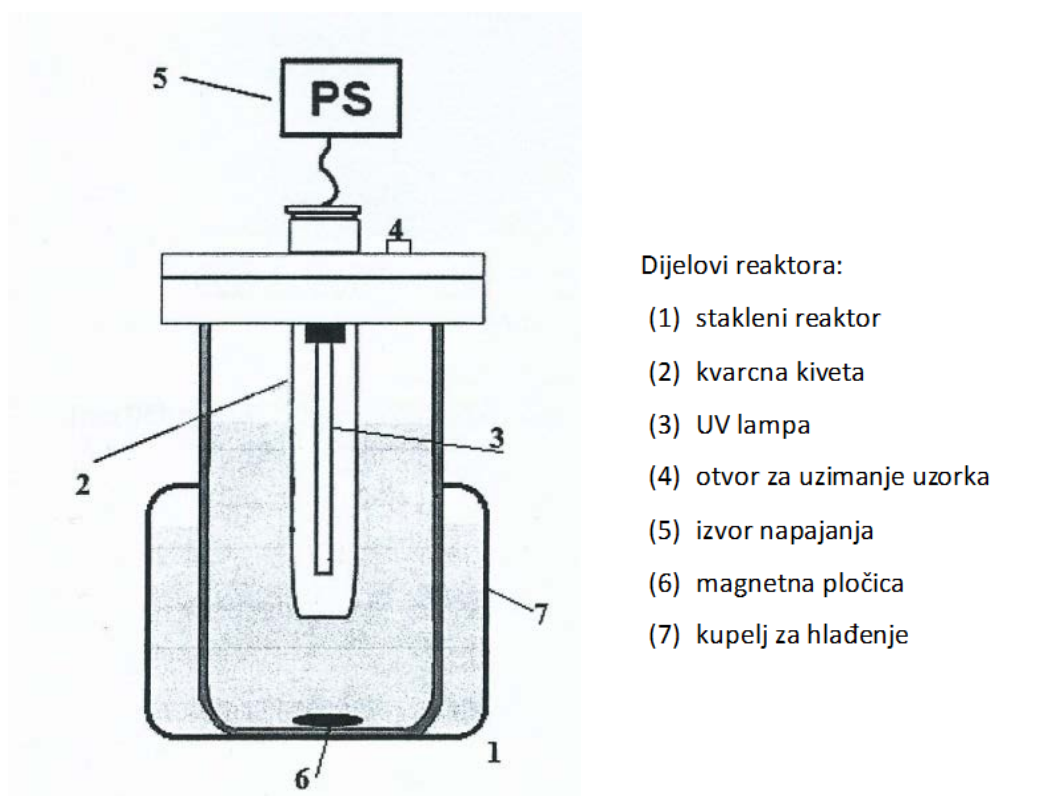
Eksperimentalni plan je izrađen korištenjem Box-Behnken-ovog dizajna eksperimenata s ciljem ispitivanja utjecaja parametara UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa na uklanjanje diklofenaka. Istraživani parametri i raspon njihovih vrijednosti prikazani su u Tablici 2.

**Tablica 2.** Raspon vrijednosti istraživanih parametara UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa

procesni parametar	kodirana vrijednost	razina/raspon		
		-1	0	1
pH	X <sub>1</sub>	4	5.5	7
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	X <sub>2</sub>	1	25.5	50
[Fe] <sub>FeZSM5</sub> (mM)	X <sub>3</sub>	0.2	1.1	2.0

Donja granica pH je postavljena na vrijednost 4 kako bi se izbjegla nedosljednost rezultata uslijed moguće precipitacije diklofenaka tijekom oksidacijskih eksperimenata. Gornja granica je postavljena na vrijednost pH=7, prema dokumentiranoj aktivnosti korištenog FeZSM5 katalizatora uz djelovanje UV zračenja pri gotovo neutralnom pH.

Menzurom je odmjereno 80 ml otopine diklofenaka koja je prebačena u reaktor, a potom je dodana određena količina pripremljenog FeZSM5 zeolita. Uslijedilo je podešavanje pH na željenu vrijednost. Za podešavanje pH korištene su 1 M otopine NaOH i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a volumen dodanih kemikalija je zanemariv u odnosu na ukupni volumen tretirane reakcijske smjese. Istodobno uključivanje UV-A lampe u reaktoru (Slika 12.) i dodatak određene količine vodikovog peroksida označio je početak reakcije. Homogenost sustava osigurana je magnetskim miješanjem (510 o/min). Nakon 15 minuta reakcije uzorci su filtrirani te je određivan preostali sadržaj organskog ugljika TOC analizom, koncentracija vodikovog peroksida i željezovi ioni u otopini zbog praćenja otpuštanja željeza s katalizatora. Eksperimenti su provedeni prema matrici eksperimenata (Tablica 3.).



**Slika 12.** Reaktor korišten za provedbu UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa

Nakon provedbe eksperimenata, korišteni katalizator je osušen u sušioniku pri temperaturi od 80°C u trajanju od 3 sata, zatim je provedena desorpcija kako bi se utvrdila koncentracija adsorbirang diklofenaka na površini katalizatora. Desorpcija je provedena u 15 ml destilirane vode kojoj je dodana određena odvaga korištenog katalizatora te je pH vrijednost podešena na 5,5. Naime, ranijim eksperimentima je utvrđeno da pri tom pH ne dolazi do adsorpcije diklofenaka na površinu katalizatora. Desorpcija se vodila 15 minuta uz magnetsko miješanje pri sobnoj temperaturi. Nakon procesa desorpcije uzorci su filtrirani te su određivani preostali sadržaj organskog ugljika i određivana je koncentracija diklofenaka primjenom tekućinskog kromatografa visoke djelotvornosti (HPLC).

Kinetika reakcije uklanjanja diklofenaka pri optimalnim reakcijskim uvjetima je ispitivana provođenjem eksperimenata na ranije opisan način, ali uz različita vremena trajanja reakcije.

Kako bi se odredila učinkovitost obrade istraživanim procesom određivani su i ekološki pokazatelji kvalitete voda tj BPK<sub>5</sub>, KPK te toksičnost na *Vibrio fischeri*.

### 3.4. STATISTIČKA ANALIZA

Za razvoj modela bilo je potrebno prirodne vrijednosti nezavisne varijable prevesti u kodirane vrijednosti na razine odgovarajuće odabranom eksperimentalnom dizajnu, u našem slučaju tri razine (-1, 0 i 1). Utjecaj procesnih parametara, početne pH vrijednosti ( $X_1$ ), koncentracija  $H_2O_2$  ( $X_2$ ) te koncentracije željeza ( $X_3$ ), testiran je odzivom, u našem slučaju postotkom uklanjanja diklofenaka iz otpadne vode ( $Y$ ).

Veza između zavisnih varijabli i niza neovisnih varijabli kod metode odzivnih površina (RSM) obično se prikazuje sljedećom kvadratnom jednadžbom (3.1):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon' \quad (3.1)$$

Gdje je:

- $Y$  - odabrani odziv procesa (zavisna varijabla)
- $k$  - broj uzoraka
- $i$  i  $j$  - indeks podataka u uzorku
- $\beta_0$  - nulti član (offset term)
- $X_1 \dots X_k$  - kodirane nezavisne varijable
- $\beta_i$  - koeficijent linearnog utjecaja (prvog reda)
- $\beta_{ii}$  - koeficijent kvadratnog utjecaja (drugog reda)
- $\beta_{ij}$  - koeficijent interakcije
- $\varepsilon'$  - nasumična pogreška koja dozvoljava odstupanja između predviđene mjerene vrijednosti.

Točnost modela izračunata je koeficijentom determinacije  $R$ -kvadrat ( $R^2$ ) te analizom varijance (ANOVA). Razvoj plana, statistička analiza, ANOVA provedeni su korištenjem programskog paketa *Design Expert* i STATISTICA 8.0, StatSoft Inc., SAD. Optimalne vrijednosti procesnih parametara predviđene RSM modelom izračunate su pomoću programskog paketa Mathematica 6.0, Wolfram Research, SAD.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu prvo je istraživana utjecaj procesnih parametara UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa: pH, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] i [Fe]<sub>FeZSM5</sub> na učinkovitost uklanjanja diklofenaka iz vode. To je provedeno primjenom metode odzivnih površina. Matrica eksperimenata prema Box-Behnken-ovom planu za gore navedene procesne parametre UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa je prikazana u Tablici 3. U istoj tablici prikazani su i eksperimentalno dobivene vrijednosti za odabrane odzive (uklanjanje i konverzija diklofenaka) te njihove odgovarajuće vrijednosti predviđene RSM modelima M1 i M2. Uklanjanje i konverzije diklofenaka, prikazani modelima M1 i M2, zasebno su praćeni i modelirani s ciljem dobivanja uvida u doprinos oksidativne aktivnosti FeZSM5 zeolita na cjelokupnu učinkovitost procesa. Uklanjanje diklofenaka je praćeno analizom vodenih uzoraka na HPLC-u, dok je konverzija diklofenaka izračunata oduzimanjem adsorbiranog dijela (određenog HPLC analizom nakon provedbe desorpcije) od ukupno uklonjenog diklofenaka.

**Tablica 3.** Matrica eksperimenata prema Box-Behnken-ovom planu za model M1 (uklanjanje DCF), M2 (pretvorba DCF) i eksperimentalno dobivene, kao i predviđene vrijednosti za UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces

eksp. #	Varijable			Eksperimentalni rezultati				Odzivi, Y	
	kod.	kod.	kod.	DCF <sub>ukl.</sub> %	DCF <sub>konv.</sub> %	Fe <sub>b</sub> %	H <sub>2</sub> O <sub>2, konv.</sub> %	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
								DCF <sub>ukl.</sub>	DCF <sub>konv.</sub>
1	-1	-1	0	77.98	73.69	0.50	7.97	74.82	68.60
2	1	-1	0	4.22	1.37	0.26	0.72	3.04	0.06
3	-1	1	0	86.81	79.47	0.57	4.68	87.99	80.78
4	1	1	0	17.14	11.63	0.28	3.67	20.29	16.71
5	-1	0	-1	78.77	69.98	1.88	6.02	77.79	70.23
6	1	0	-1	13.11	9.17	0.98	3.47	10.15	5.65
7	-1	0	1	91.20	84.16	0.37	8.58	94.16	87.68
8	1	0	1	21.33	19.91	0.16	5.46	22.32	19.66
9	0	-1	-1	7.31	4.42	1.52	0.72	11.45	9.25
10	0	1	-1	17.03	15.60	1.61	4.97	16.83	14.04
11	0	-1	1	15.69	13.79	0.19	7.97	15.89	15.35
12	0	1	1	45.06	44.22	0.20	5.84	40.93	39.39
13	0	0	0	26.51	25.41	0.29	3.47	26.68	25.55
14	0	0	0	27.19	26.11	0.29	3.87	26.68	25.55
15	0	0	0	26.35	25.14	0.31	3.21	26.68	25.55

Otpuštanje Fe(III) iz FeZSM5 zeolita praćeno je s ciljem procjenjivanja stabilnosti katalizatora, dok je praćenje potrošnje oksidansa korišteno kao dodatni alat pri procjeni katalitićke aktivnosti FeZSM5 zeolita.

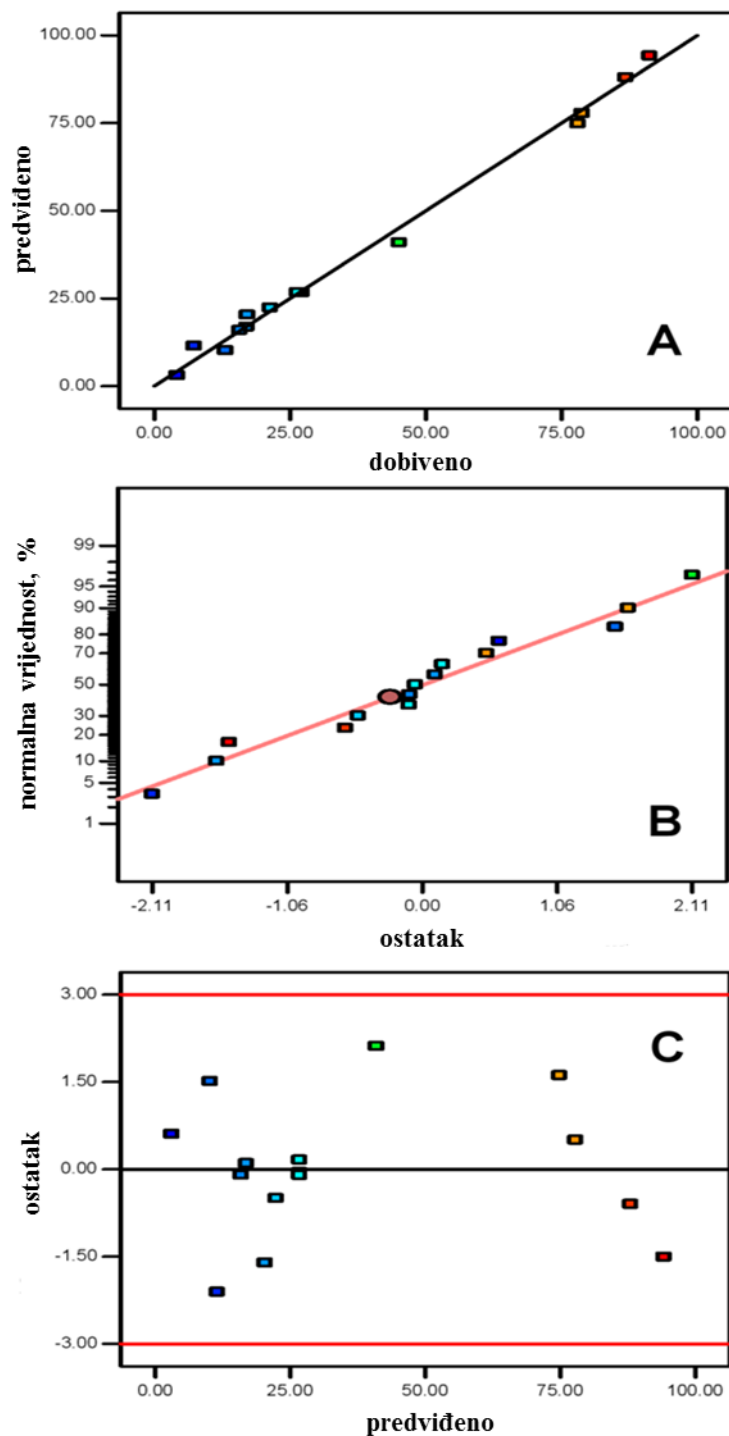
Višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti uklanjanja i konverzije diklofenaka UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom (Tablica 3.) rezultirala je modelima M1 i M2 koji su izraženi polinomima drugog stupnja, tj. kvadratnim jednadžbama, a koji opisuju ponašanje sustava s obzirom na istraživane parametre (4.1) i (4.2):

$$Y_1 = 26.68 - 34.87 \times X_1 + 24.84 \times X_1^2 + 7.61 \times X_2 - 4.99 \times X_2^2 + 7.13 \times X_3 - 0.42 \times X_3^2 + 1.02 \times X_1 \times X_2 - 1.05 \times X_1 \times X_3 + 4.91 \times X_2 \times X_3 \quad (4.1)$$

$$Y_2 = 25.55 - 33.15 \times X_1 + 21.14 \times X_1^2 + 7.21 \times X_2 - 5.15 \times X_2^2 + 7.86 \times X_3 - 0.89 \times X_3^2 + 1.12 \times X_1 \times X_2 - 0.86 \times X_1 \times X_3 + 4.81 \times X_2 \times X_3 \quad (4.2)$$

Analiza varijance (ANOVA) izvedenih RSM modela M1 i M2 pokazuje da su oba modela značajna i da toćno predviđaju odabrane odzive u ovisnosti o promatranim procesnim parametrima;  $p(M1) < 0.0001$ ,  $R^2(M1) = 0.994$ ,  $R_{adj}^2(M1) = 0.984$  i  $p(M2) = 0.0002$ ,  $R^2(M2) = 0.989$ ,  $R_{adj}^2(M2) = 0.969$ . Dijagnostićka analiza ostatka (RD), uključujući test normalne vjerojatnosti, Leven-ov test i test konstante varijance, izvedeni su za oba modela i pokazuju da: (i) nema greške u pretpostavci da su pogreške normalno raspodijeljene, (ii) varijance pogrešaka su homogene i (iii) ostaci su neovisni. Primjer grafićke RD analize je prikazan Slikom 13.





**Slika 13.** Dijagnostička analiza ostatka M1 modela za predviđanje uklanjanja diklofenaka UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom: (A) usporedba eksperimentalnih i modelom predviđenih vrijednosti odziva, (B) ovisnost normalne vjerojatnosti o vrijednostima ostatka, (C) ovisnost predviđenih vrijednosti odziva o vrijednostima ostatka.

Na osnovu gore navedenih statističkih indikatora, donesen je zaključak da modeli M1 i M2 točno opisuju ponašanje ispitivanog sustava, stoga mogu biti korišteni u daljem radu s ciljem stjecanja boljeg uvida u mehanizme koji se odvijaju u procesima.

**Tablica 4.** Analiza varijance (ANOVA) metodom odzivnih površina za model M1 i M2 za predviđanje uklanjanja i pretvorbe diklofenaka UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom

Faktori (kodiran)	Statistički podaci									
	SS		Df		MSS		F		p	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2
Model	13170.74	11639.74	9	9	1463.42	1293.30	95.21	48.94	<0.0001*	0.0002*
X <sub>1</sub>	9727.47	8792.24	1	1	9727.47	8792.24	632.87	332.69	<0.0001*	<0.0001*
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	2278.75	1650.46	1	1	2278.75	1650.46	148.26	62.45	<0.0001*	0.0005*
X <sub>2</sub>	462.72	415.45	1	1	462.72	415.45	30.10	15.72	0.0027*	0.0107*
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	91.89	98.09	1	1	91.89	98.09	5.98	3.71	0.0583	0.1120
X <sub>3</sub>	407.18	494.83	1	1	407.18	494.83	26.49	18.72	0.0036*	0.0075*
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	0.66	2.93	1	1	0.66	2.93	0.04	0.11	0.8442	0.7528
X <sub>1</sub> ×X <sub>2</sub>	4.17	5.01	1	1	4.17	5.01	0.27	0.19	0.6248	0.6814
X <sub>1</sub> ×X <sub>3</sub>	4.42	2.95	1	1	4.42	2.95	0.29	0.11	0.6146	0.7517
X <sub>2</sub> ×X <sub>3</sub>	96.56	92.60	1	1	96.56	92.60	6.28	3.50	0.0541	0.1201
Ostatak	76.85	132.14	5	5	15.37	26.43				
Ukupno	13247.59	11771.88	14	14						

*p* < 0.05 smatraju se značajnima

U preliminarnim eksperimentima je pretpostavljeno da je vjerojatni primarni mehanizam odgovoran za uklanjanje diklofenaka procesima Fentonovog tipa uz zeolitni katalizator FeZSM5 adsorpcija uslijed kompleksiranja diklofenaka preko svoje –CH<sub>2</sub>COOH grupe s površinskim Fe(III), te je ustanovljeno da za ovu reakciju pogoduje kiseli pH. Prema tome, nije iznenađujuće da je pH procesni parametar koji ima veliki utjecaj na uklanjanje diklofenaka UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom. Tako su *p* vrijednosti za komponente M1 modela koje odgovaraju pH (X<sub>1</sub> i X<sub>1</sub><sup>2</sup>) su <0.0001 (Tablica 4). Utvrđeno je da su komponente modela koje odgovaraju [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (X<sub>2</sub>) i [Fe]<sub>FeZSM5</sub> (X<sub>3</sub>) također značajni za uklanjanje diklofenaka UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom; *p*(X<sub>2</sub>)=0.0027 i *p*(X<sub>3</sub>)=0.0036 (Tablica 4.). To pokazuje da u procesu potpomognutom UV-A zračenjem, osim adsorpcije, oksidacija doprinosi ukupnom uklanjanju diklofenaka. Stoga, korišteni FeZSM5 zeolit je ispitivan za desorpciju diklofenaka. Rezultati pokazuju da je tek mali dio početnog diklofenaka (0.84-8.79%) ostao na zeolitu nakon tretmana, što ukazuje da je za zabilježeno uklanjanje

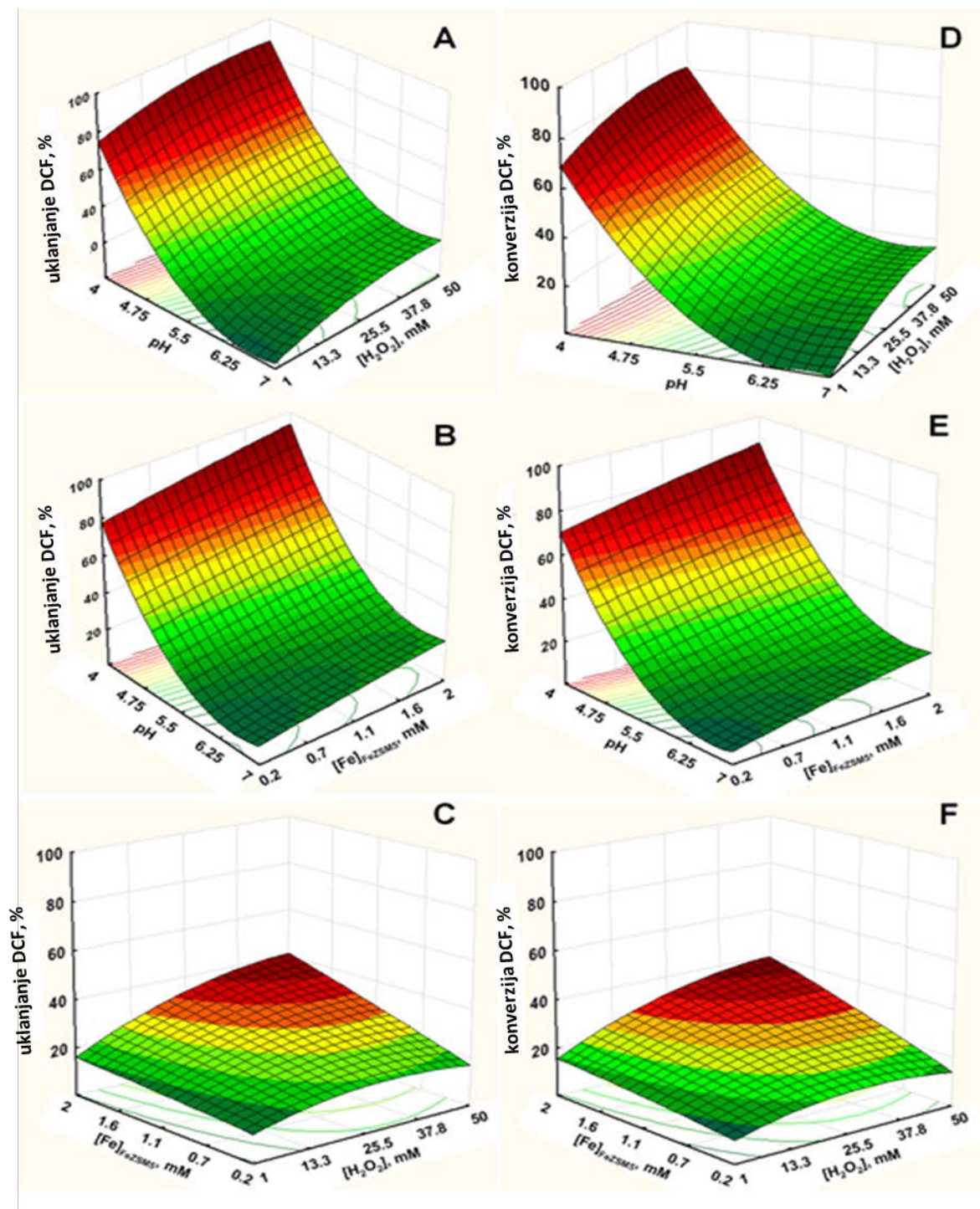
diklofenaka, u rasponu od 1.37 do 84.16 %, većinom zaslužna njegova konverzija u nusprodukte (Tablica 3.).

Prema  $p$  vrijednostima komponenti M2 modela  $X_1, X_1^2, X_2, X_3$ , procesni parametri pH,  $[H_2O_2]$  i  $[Fe]_{FeZSM5}$  značajno utječu na konverziju diklofenaka (Tablica 4.). Budući su iste komponente modela značajne i u M1 modelu, može se pretpostaviti da mehanizam razgradnje diklofenaka UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom uključuje formiranje kompleksa s površinskim Fe(III). Njihova naknadna razgradnja nakon osvjetljavanja UV-A zračenjem doprinosi stvaranju organskih radikala koji imaju važnu ulogu u naprednim oksidacijskim procesima temeljenima na kemizmu organskih željezovih kompleksa. Korišteni raspon omjera katalizator/onečišćivalo određen Box-Behnken-ovim planom (Tablica 2.) favorizira kompleksiranje diklofenaka. Treba naglasiti da formiranje željezovih-hidroksi kompleksa ( $Fe^{III}(HO^-)_x^y$ ) ovisi o pH. U slabo kiselim uvjetima, prevladava  $Fe^{III}(OH)^{2+}$  fotoaktivni kompleks. Nakon izlaganja UV-A svjetlosti, tijekom reakcije mogu nastati HO• radikali što je prikazano jednadžbom (4.3.):



Nastanak foto-neaktivnog  $Fe^{III}(HO)_3$  prevladava pri gotovo neutralnim pH vrijednostima. Nadalje, u heterogenim Fentonu sličnim procesima, HO• radikali pretežito nastaju reakcijama na površini zeolita. Ipak, ovisno o stabilnosti katalizatora, otpušteno željezo sa površine katalizatora može sudjelovati u Fentonovim reakcijama u otopini. Stoga su u ovom radu izmjerene koncentracije željeza u otopini, te su rezultati sumirani u Tablici 3. Rezultati su izraženi kao postotak početne količine željeza u FeZSM5 zeolitu. U svim slučajevima, otpušteno željezo je bilo ispod 1.88 % što ide u prilog stabilnosti FeZSM5 zeolita. Prema tome, pretpostavljeno je da se kompleksiranje i Fentonove reakcije istovremeno odvijaju na čvrstoj površini.

Zajedničko međudjelovanje ispitivanih procesnih parametara na uklanjanje i konverziju diklofenaka prikazano je na Slici 14. Izgled 3D grafova je poprilično sličan što podupire tezu o prevlasti mehanizma oksidativne razgradnje u uklanjanju diklofenaka UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom.



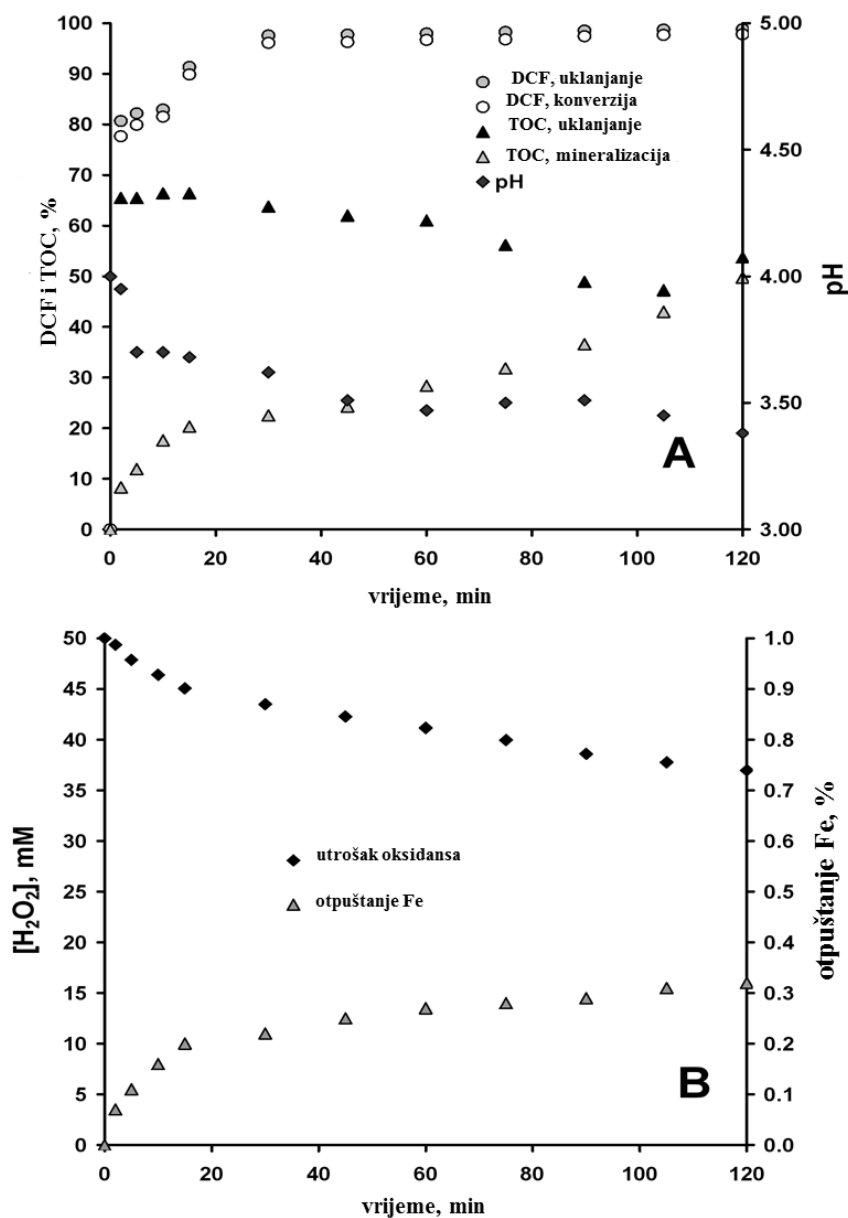
**Slika 14.** 3D površinski i konturni dijagrami koji pokazuju učinke početnog pH i  $[H_2O_2]$  (A i D), pH i  $[Fe]_{FeZSM5}$  (B i E) te  $[H_2O_2]$  i  $[Fe]_{FeZSM5}$  (C i F) na uklanjanje i konverziju diklofenaka UV-A/FeZSM5/ $H_2O_2$  procesom

Među ispitivanim parametrima, pH ima daleko najizraženiji utjecaj što je u skladu s pretpostavkom da se diklofenak većinom razgrađuje nakon kompleksiranja na površini zeolita. Jasno se može zaključiti da formiranju željezovih kompleksa s acetatnom funkcionalnom skupinom diklofenaka pogoduju niske pH vrijednosti. Utjecaj  $[H_2O_2]$  i  $[Fe]_{FeZSM5}$  je gotovo istovjetan (Slika 14. (C) i (F)) te gornje granice ovih dvaju procesnih parametara pogoduju objema odzivima.

Korištenjem kvadratnih polinoma M1 i M2 otkriveno je da bi se najveći postotak uklanjanja (100%) i konverzije (93.42 %) diklofenaka UV-A/FeZSM5/ $H_2O_2$  procesom odvio pri pH 4,  $[H_2O_2]=50$  mM i  $[Fe]_{FeZSM5}=2,0$  mM. Iako ovi uvjeti predstavljaju gornje i donje granice, razlog zbog kojeg se nije pristupilo širenju raspona ispitivanih vrijednosti je posve jednostavan. Naime, diklofenak bi pri nižim pH vrijednostima bio podložan precipitaciji zbog niže topljivosti, a sukladno 3D grafovima, povećanje  $[H_2O_2]$  i  $[Fe]_{FeZSM5}$  ne bi značajnije pridonijelo konverziji diklofenaka.

Kao što je gore spomenutom, tijekom provedbe eksperimenata praćena je koncentracija otpuštenog željeza te apsolutne vrijednosti pokazuju da je postotak otpuštenog željeza vrlo nizak u ispitivanom pH području ( $<0.355$  mgL<sup>-1</sup>), što potvrđuje katalitičku stabilnost FeZSM5 zeolita. U svim ispitivanim uvjetima oksidans je donekle utrošen (0.72 do 8.58%). Budući da  $H_2O_2$  nije fotoliziran djelovanjem UV-A zračenja, njegova potrošnja je pripisana Fentonovim reakcijama na površini zeolita.

Daljna ispitivanja učinkovitosti procesa u smislu mineralizacije, biorazgradivosti i promjena toksičnosti provedena su pri pH=4,  $[Fe]_{FeZSM5}=2$  mM,  $[H_2O_2]=50$  mM. Kinetika procesa uklanjanja i konverzije diklofenaka, kao i uklanjanja ukupnog organskog ugljika te mineralizacija modelne otopine diklofenaka UV-A/FeZSM5/ $H_2O_2$  procesom prikazana je na Slici 15(A). Odvojeno su promatrane frakcije uklonjenog diklofenaka i ukupnog organskog sadržaja od konverzije diklofenaka te mineralizacije organskog sadržaja upravo zbog gore navedenog dualnog mehanizma koji uključuju oksidaciju i adsorpciju. Potonje je ispitivano dodatnim testovima desorpcije.



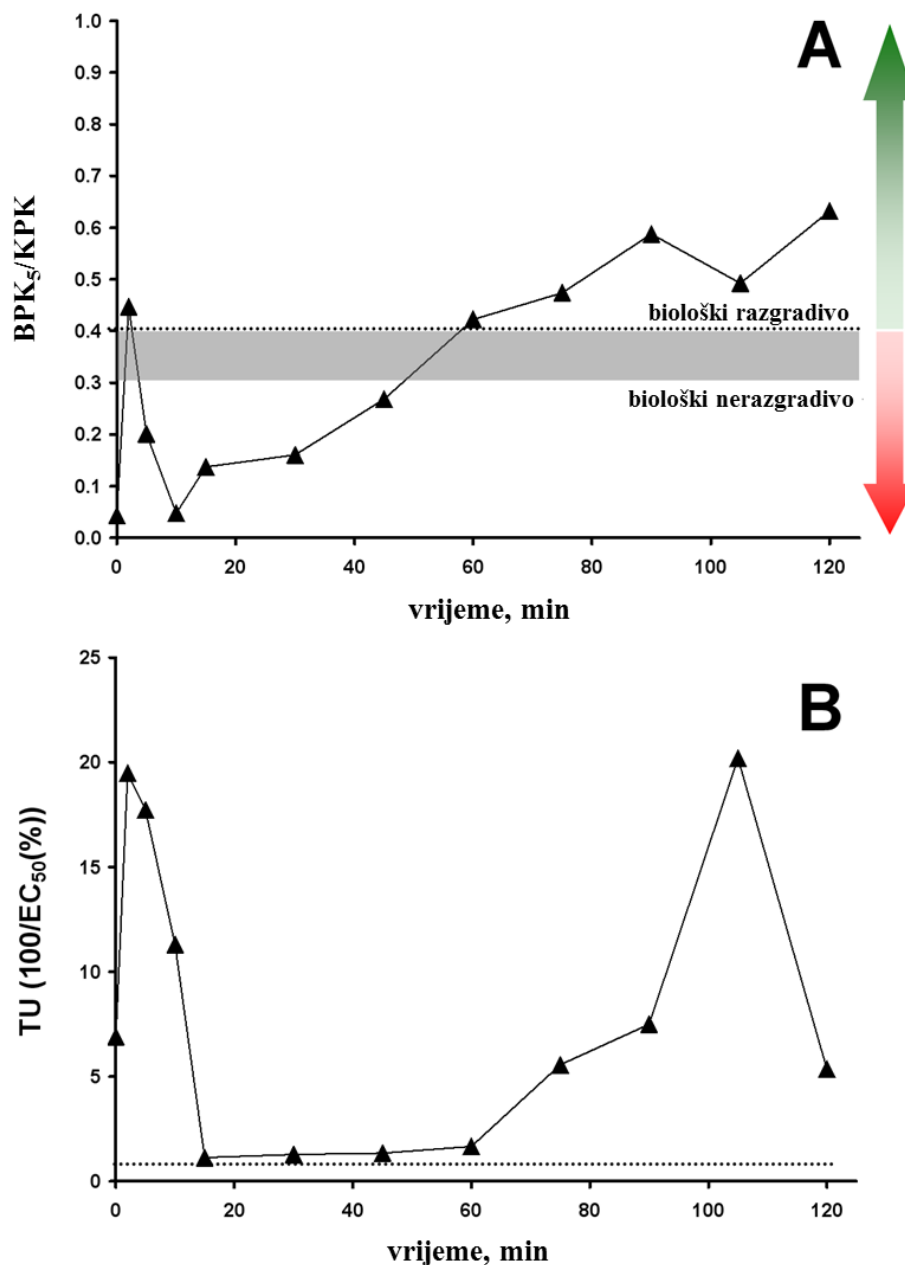
**Slika 15.** Kinetika procesa uklanjanja i konverzije diklofenaka te uklanjanja i mineralizacije TOC (A), otpuštanja željeza i utroška oksidansa (B)

Kao što se može vidjeti iz Slike 15(A) diklofenak je vrlo brzo uklonjen iz otopine; preko 80% tijekom dvije minute. Testovi desorpcije su pokazali da je razlika između uklonjenog i konvertiranog diklofenaka manja od 3% što potvrđuje prethodno spomenutu razgradnju diklofenaka adsorbiranog na površini zeolita. Do kraja cjelokupnog postupka, diklofenak je gotovo u potpunosti uklonjen (98.9 %) i konvertiran (97.8%). S druge strane, uklanjanje ukupnog organskog ugljika nije pokazalo isti rastući trend za vrijeme provedbe eksperimenata. Početni, relativno visoki postotak uklonjenog ukupnog organskog ugljika, se može pripisati adsorpciji diklofenaka i nusprodukata njegove razgradnje na površinu zeolita.

U 15. minuti, uklonjeno je 66.4% ukupnog organskog ugljika, dok je tek 20,3% uistinu mineralizirano. Postotak uklanjanja je potom počeo opadati, ukazujući na odvijanje površinskih reakcija koje rezultiraju otpuštanjem nusprodukata razgradnje u otopinu. Testovi desorpcije su pokazali da se mineralizacija odvija kroz čitavo vrijeme provedbe eksperimenata. Nakon početnog, relativno brzog perioda rasta, brzina mineralizacija opada. Trend smanjivanja razlike između uklonjene ukupne organske tvari i mineralizirane je nastavljen do kraja postupka, vjerovatno zahvaljući reakcijama oksidativne razgradnje koje se odvijaju u otopini. Za vrijeme provedbe eksperimenata pH vrijednost konstantno opada (Slika 15.(A)) što upućuje na nastajanje kiselina s malim brojem C-atoma, prekursora mineralizacije.

Na Slici 15.(B) vidljiv je konstantan utrošak  $H_2O_2$  tijekom provedbe eksperimenata. Donekle značajniji utrošak u početku procesa obrade može se objasniti odvijanjem Fentonovih reakcija na površini zeolita. Otpuštanje Fe(III) sa površine zeolita u otopinu potvrđuje tvrdnju po kojoj se Fentonove reakcije većinom odvijaju na čvrstoj površini zeolita. Nakon 15 minuta zabilježeno je 0.3%-tno otpuštanje željeza poslije čega je FeZSM5 zeolit ostao stabilan.

Promjene u biorazgradivosti i toksičnosti prema *Vibrio fischeri* otopine diklofenaka tijekom UV-A/FeZSM5/ $H_2O_2$  procesa (pH 4,  $[Fe]_{FeZSM5}=2$  mM,  $[H_2O_2]=50$  mM) prikazane su na Slici 16. Biorazgradivost je procijenjena korištenjem BPK<sub>5</sub>/KPK omjera. Kod otopine diklofenaka korištene u ovom istraživanju on iznosi  $BPK_5/KPK_{t=0}=0,043$  i stoga se smatra biološki nerazgradivim. Dvije minute nakon početka provedbe UV-A/FeZSM5/ $H_2O_2$  procesa taj omjer značajno raste do vrijednosti  $BPK_5/KPK=0,45$ . Prema ranije prezentiranim rezultatima (Slika 15.(A)), početno uklanjanje diklofenaka je, u najvećoj mjeri, rezultat razgradnje. Međutim, relativno visok postotak uklanjanja ukupnog organskog ugljika ( $\approx 65\%$ ) je prvenstveno rezultat adsorpcije nastalih nusprodukata na površinu zeolita. Stoga, početno povećanje biorazgradivosti je pripisano uklanjanju ukupnog organskog ugljika, a ne nastanku biorazgradivih nusprodukata diklofenaka. Oštro opadajući trend BPK<sub>5</sub>/KPK omjera u narednim minutama potvrđuje navedenu pretpostavku. Budući je organski sadržaj u otopini tijekom prvi 15 minuta bio na istoj razini, a BPK<sub>5</sub>/KPK omjer je značajno opao, zaključeno je da se s površine zeolita otpuštaju manje biorazgradivi nusprodukti. Nakon toga, organski sadržaj u otopini počinje rasti što je popraćeno i porastom BPK<sub>5</sub>/KPK omjera. Pretpostavlja se da napretkom procesa nastaju biorazgradiviji nusprodukti diklofenaka koji se otpuštaju u otopinu i doprinose ukupnoj biorazgradivosti obrađene vode.



**Slika 16.** Promjene u biorazgradivosti (A) i toksičnosti prema *Vibrio fischeri* (B) otopine diklofenaka

Trend promjene toksičnosti se može povezati s ranije spomenutim mehanizmom razgradnje diklofenaka i njegovih nusprodukata (Slika 16.(B)). Početnu otopina diklofenaka karakterizira razmjerno velika toksičnost; TU=6.91 (EC<sub>50</sub>(%)=14.47). Provedba UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa uzrokuje ubrzan porast toksičnosti (u drugoj minuti TU=19.47) unatoč značajnom smanjenju sadržaja ukupne organske tvari (≈65%, Slika 15.(A)) i porastu



biorazgradivosti iznad granične vrijednosti (Slika 16.(B)). To se pripisuje nastanku vrlo toksičnih nusprodukata diklofenaka unutar preostale organske tvari. U usporedbi s početnom vrijednošću, toksičnost se značajno smanjuje daljnjom provedbom procesa te u 15. minuti doseže vrijednost  $TU=1.131$ . Uzimajući u obzir nizak sadržaj preostalog diklofenaka u otopini, dolazi se do zaključka da su toksični nusprodukti diklofenaka nastali u početnoj fazi degradirani u manje toksične intermedijere. Do 60. minute toksičnost je neznatno porasla, što je popraćeno i porastom biorazgradive organske tvari (Slike 15.(A) i 16.(B)). Daljni porast toksičnosti je povezan s naglašenijim otpuštanjem intermedijera diklofenaka koji je zabilježen padom u uklanjanju ukupnog organskog ugljika. Najveća toksičnost ( $TU=20.19$ ) je dosegnuta u 105. minuti i popraćena je smanjenjem  $BPK_5/KPK$  omjera te odgovara najnižoj zabilježenoj vrijednosti uklonjenog ukupnog organskog ugljika. Međutim, daljnjim napretkom dolazi do smanjenja toksičnosti te povećanja biorazgradivosti i uklonjenog ukupnog organskog ugljika. Valja napomenuti da su u ovom trenutku provedbe procesa krivulje mineralizacije i uklanjanja ukupnog organskog ugljika zadržale isti trend rasta, a on bi trebao biti zadržan i produljenjem trajanja procesa.

## 5. ZAKLJUČCI

Farmaceutici u okolišu, tzv. „nova zagađivala“, pod povećalom su znanstvene zajednice radi negativnog učinka na okoliš, ali i potencijalno štetnog djelovanja na ljudsko zdravlje. Iako trenutačne koncentracije farmaceutika ne predstavljaju direktnu opasnost za ljude, negativni učinci na floru i faunu su primijećeni. Porastom koncentracije farmaceutika u okolišu raste i potreba za razvojem učinkovitih metoda njihova uklanjanja kako bi se njihov utjecaj smanjio.

U ovom je radu istražena mogućnost primjene heterogenog procesa Fentonovog tipa UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> za razgradnju diklofenaka u vodi.

Primjenom Box-Behnkenovog dizajna eksperimenata u kombinaciji s metodom odzivnih površina (RSM) razvijeni su matematički modeli koji sukladno ANOVA analizi uspješno opisuju uklanjanje i konverziju diklofenaka. Utvrđeni su optimalni parametri UV-A/FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa; pH = 4, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50 mM, [Fe] = 2 mM.

Rezultati su pokazali da je mali dio početne koncentracije diklofenaka (0.84-8.79%) zaostao na zeolitu nakon provođenja eksperimenta, što ukazuje da je za zabilježeno uklanjanje diklofenaka, u rasponu od 1.37 do 84.16 %, većinom zaslužna njegova konverzija u nusprodukte.

Pračene su koncentracije otpuštenog željeza u otopini, a izražene su kao postotak početne količine željeza u FeZSM5 zeolitu. U svim slučajevima, otpušteno željezo je bilo ispod 1.88 % što ide u prilog stabilnosti FeZSM5 zeolita. Ispitivan je utrošak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a rezultati pokazuju da je u svim ispitivanim uvjetima donekle utrošen (0.72 do 8,58%), te je njegova potrošnja pripisana Fentonovim reakcijama na površini zeolita.

Određeni su i ekološki pokazatelji kvalitete obrađene vode. Biorazgradivost je procijenjena korištenjem BPK<sub>5</sub>/KPK omjera te je zabilježen značajan porast biorazgradivosti u odnosu na početni uzorak.

## 6. LITERATURA

1. [www.freedrinkingwater.com/water-education/water-health.htm](http://www.freedrinkingwater.com/water-education/water-health.htm)(pristup 04.09.2015.)
2. Stoimenovski J., MacFarlane D.R., Bica K., Rogers R.D., Crystalline vs. Ionic Liquid Salt Forms of Active Pharmaceutical Ingredients: A Position Paper, *Pharmaceutical Research* **27** (2010) 521–526
3. Kaselj I., Ekstrakcija farmaceutika iz sedimenta ultrazvukom, završni rad, Sveučilište u Zagrebu. 2012, str.4
4. [www.who.int/medicines/areas/quality\\_safety/quality\\_assurance/DefinitionAPI-QAS11-426Rev1-08082011.pdf](http://www.who.int/medicines/areas/quality_safety/quality_assurance/DefinitionAPI-QAS11-426Rev1-08082011.pdf) (pristup 24.5.2015.)
5. <http://www.pharmaceutical-journal.com/news-and-analysis/features/pharmaceuticals-in-the-environment-a-growing-problem/20067898.article> (pristup 24.5.2015.)
6. UK Water Industry Research, Risk Based Priorisation of Pharmaceuticals, 2014
7. Rainsford K.D., Ibuprofen: pharmacology, efficacy and safety, *Inflammopharmacology***17** (2009), 275-342
8. Francetić I. suradnici, Farmakoterapijskipriručnik, 6. Izdanje ,Medicinskanaklada, Zagreb, 2010. str. 497-498.
9. Laurence D.R., Bennett P.N., Kliničkafarmakologija, 4. Izdanje, Jugoslavenskamedicinskanaklada, Zagreb, 1990. str. 284-285.
10. Zhanh Y., Geissen S.U., Gal C., Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, *Chemosphere* **73** (2008), 1151-1161
11. Vujević D., Uklanjanjeorganskihtvariizobojenihotpadnihvodaprimjenomnaprednihoksidacijskihprocesa, doktorskadisertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2007
12. Droste R. J., Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment, John Wiley and Sons, New York, 1997, str. 103
13. Aleksić M., Kušić H., Koprivanac N., Leszczynska, LončarićBožić A., Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – The application of zeolite assisted AOPs, *Desalination* **257** (2010), 22-29
14. Kušić H., Koprivanac N., Selanec I., Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization:UV radiation assistance, *Chemosphere* **65** (2006), 65-73

15. Parsons S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, 2004
16. Kušić H., *Smanjenje organskog opterećenja obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa*, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2006
17. <http://www.h2o2.com/pages.aspx?pid=143&name=General-Chemistry-of-Fenton-s-Reagent> (pristup 12.09.2015.)
18. Tarr M.A., *Fenton and Modified Fenton Methods for Pollutant Degradation*. u: *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants, Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, SAD (2003), str. 165-200
19. Bergendahl J.A., Thies T.P., Fenton's oxidation on MTBE with zero-valent iron, *Water Research*, **38**(2) (2004), 327-334
20. Beltran F.J., *Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies*, u: *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants, Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, Inc. New York, SAD (2003), str. 1-77
21. U.S. Environmental Protection Agency, *Alternative Disinfectants and Oxidants*, EPA Guidance Manual, Washington, DC, 1999
22. Sun Y., Pignatello J., Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , *Environmental Science and Technology*, **27**(8) (1993), 304-310
23. <http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/MFI.pdf> (pristup 28.06.2015.)
24. [http://www.sustz.com/Proceeding09/Papers/Technical%20studies/D\\_GEORGIEV.pdf](http://www.sustz.com/Proceeding09/Papers/Technical%20studies/D_GEORGIEV.pdf) (pristup 03.10.2015.)
25. Kovačić T., Andričić A., *Kataliza*, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2009, str.120
26. <http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/environmental-catalysts-based-on-nanocrystalline-zeolites-nanotechnology/> (pristup 02.09.2015.)
27. Frigon N.L., Mathews D., *Practical Guide to Experimental Design*, John Wiley and Sons, New York, SAD, 1997.
28. Montgomery D.C., *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley and Sons, New York, SAD, 2005.
29. Canjer H., *Višekriterijsko adaptivno oblikovanje planova pokusa*, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2011

30. Myer R.H., Montgomery D.C., Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiment, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, SAD, 2002
31. APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, Washington DC, SAD, 1975.
32. [http://hiq.lindegas.com/en/analytical\\_methods/liquid\\_chromatography/high\\_performance\\_liquid\\_chromatography.html](http://hiq.lindegas.com/en/analytical_methods/liquid_chromatography/high_performance_liquid_chromatography.html) (pristup 4.10.2015.)
33. <http://www.envexp.com/technical/method-downloads/cod-method-410> (pristup 04.10.2015.)
34. Narodne novine (2013), Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, Zagreb

## 7. ŽIVOTOPIS

Rođen sam 18. ožujka 1989. godine u Splitu. Pohađao sam Osnovnu školu „Mertojak“, nakon čega upisujem IV. gimnaziju „Marko Marulić“ u Splitu gdje sam maturirao s odličnim uspjehom. Fakultetski put započinem 2007./2008. godine upisavši stučni studij prehrambene tehnologije na Kemijsko-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Splitu. Diplomom na spomenutom studiju stječem 2010. godine te potom, na istom fakultetu, upisujem preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer: kemijsko inženjerstvo. Zvanje sveučilišnog prvostupnika kemijskog inženjerstva sam dobio u siječnju 2013. godine, obranivši završni rad naslova „Određivanje tiola u vodenim otopinama elektrokemijskim metodama“. Akademske godine 2013./2014. upisujem diplomski studij kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.

Za vrijeme studiranja sam aktivno sudjelovao u radu i bio član Studentskog zbora Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, obnašao dužnost predsjednika studentske udruge FISEC Split te sudjelovao na studentskim konferencijama u Hrvatskoj, ali i inozemstvu (Međunarodni skup studenata tehnologije u Novom Sadu, IAAS Regional Meeting itd.).