

# Fotokatalitička razgradnja 17 $\beta$ -estradiola u vodi solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom

---

**Kalebić, Barbara**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*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:149:853608>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-28**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽINJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ  
Smjer: Ekoinžinjerstvo

Barbara Kalebić

**Fotokatalitička razgradnja 17 $\beta$ -estradiola u vodi solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
procesom**

**ZAVRŠNI RAD**

Voditelj rada: Doc.dr.sc. Hrvoje Kušić

- Članovi ispitnog povjerenstva: 1. Doc.dr.sc. Hrvoje Kušić  
2. Izv.prof.dr.sc. Ana Lončarić Božić  
3. Doc.dr.sc. Šime Ukić

Zagreb, rujan 2016.

*Zahvaljujem svom mentoru doc.dr.sc. Hrvoju Kušiću što me uveo u problematiku ovoga rada te na znanstvenim i stručnim savjetima prilikom njegove izrade. Također, željela bih se zahvaliti asistentu mag.ing.cheming. Marinu Kovačiću na iznimnoj pomoći i stvaranju ugodne radne atmosfere tijekom eksperimentalnog dijela, brojnim korisnim sugestijama prilikom pisanja i obrade rezultata te na njegovom strpljenju.*

*Posebno se želim zahvaliti svojoj mami i bratu koji su mi bili velika podrška tijekom protekle tri godine moga studiranja. Komplikirane stvari činili su jednostavnijima, a meni nemoguće izvedivim te nikada nisu sumnjali u moj uspjeh.*

## SAŽETAK

Danas je uporaba farmaceutskih proizvoda sve raširenija. Kako se farmaceutici djelomično razgrađuju u ljudskom i životinjskom organizmu, njihova koncentracija u okolišu raste i tako predstavljaju opasnost po okoliš, ali i ljude. Estrogen  $17\beta$ -estradiol (E2) spoj je koji utječe na promjenu endokrinog sustava živih organizama i time je nepoželjan u okolišu. Iz tog razloga Europska Unija svrstala ga je na listu spojeva s potencijalno štetnim djelovanjem koji trebaju biti praćeni u okolišu. Trenutne tehnologije obrade otpadne vode nisu u mogućnosti učinkovito uklanjati farmaceutuska mikroonečišćivala, odnosno najnovije prioritetne tvari stoga je potrebno razviti nove metode obrade. Moguća alternativa ili nadopuna konvencionalnim metodama obrade su napredni oksidacijski procesi na čijem se razvoju danas sve više radi. Tako se u ovom radu procijenila moguća fotokatalitička razgradnja E2 u vodi solar/ $\text{TiO}_2$ -FeZSM5/ $\text{H}_2\text{O}_2$  procesom. Ispitivan je utjecaj odabranih procesnih parametara: početnog pH, koncentracije vodikovog peroksida i koncentracije katalizatora (zeolita ZSM5 tipa s izmijenjenim željezovim ionima, FeZSM5) na razgradnju E2. Prilikom određivanja optimalnih vrijednosti parametara procesa pri kojima će razgradnja biti najveća korišten je Box-Behnkenov faktorski plan eksperimenta s tri procesna parametra. Eksperimentom je pokazano da svi ispitivani procesni parametri utječu na brzinu razgradnje, no najznačajniji utjecaj ima udio FeZSM5 u istraživanom procesu. Određeni optimalni uvjeti su: optimalni udio FeZSM5 u katalizatoru je 33,36%, pH vrijednost 5,5 te  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$  pri kojima se postiže maksimalna brzina razgradnje  $17\beta$ -estradiola.

**Ključne riječi:** farmaceutici,  $17\beta$ -estradiol, napredni oksidacijski procesi, fotokataliza, statističko planiranje eksperimenta

## SUMMARY

Today people use more and more pharmaceutical products. Given that pharmaceuticals are partially dissolved in organisms of humans and animals, their concentration in the environment rises and poses a threat to it, but also for people. The compound estrogen 17 $\beta$ -estradiol (E2) causes changes in the endocrine systems of living organisms and is therefore undesirable to be found in the environment. Hence, the European Union listed the compound as potentially harmful and that it should be monitored in the environment. Current technologies for waste water treatment aren't fully able to successfully remove pharmaceutical micro pollutants, or in other words the latest priority compounds, therefore new methods are needed. A possible alternative or supplement for conventional treatment methods are oxidation processes on which more research is being conducted today. This article assesses the possibility of using photocatalytic degradation of E2 in water with a solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. The effects of the proposed process were tested on these parameters: initial pH value, concentration of hydrogen peroxide and concentration of catalysts (zeolite ZSM5 type with interchangeable iron ions FeZSM5); to assess the degradation of E2. To determine the optimal values of parameters in the process by which the level of degradation will be at its highest, the Box-Behnken experiment design with process parameters. Experiments have shown that all examined process parameters affect the degradation kinetics but the amount of FeZSM5 proved to be the determining factor in the experimental process. The optimal conditions are as follows: the optimal amount of FeZSM5 in the catalyst is 33,36%, the pH value of the solution at 5,5 and [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50 mM. The aforementioned conditions achieve the highest degradation rate of 17 $\beta$ -estradiol.

**Keywords:** pharmaceuticals, 17 $\beta$ -estradiol, advanced oxidation processes, photocatalysis, statistical experimental design

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. ONEČIŠĆENJE VODA.....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Prioritetne tvari u vodama.....	5
2.1.2. Farmaceutici .....	6
2.1.3. 17β-estradiol .....	7
<b>2.2. METODE OBRADE OTPADNIH VODA .....</b>	<b>9</b>
2.2.1. Otpadne vode .....	9
2.2.2. Biološke metode .....	9
2.2.3. Fizikalne metode.....	10
2.2.4. Kemijske metode .....	11
<b>2.3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI.....</b>	<b>12</b>
2.3.1. Heterogena fotokataliza .....	13
2.3.2. Fentonov proces.....	16
2.3.3. Zeolit modificiran željezom (FeZSM5) .....	17
<b>2.4. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA .....</b>	<b>19</b>
2.4.1. Metoda odzivnih površina .....	19
2.4.2. Box-Behnkenov plan .....	20
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>21</b>
<b>3.1. KEMIKALIJE.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2. INSTRUMENTI.....</b>	<b>21</b>
<b>3.3. ANALITIČKE METODE .....</b>	<b>22</b>
3.3.1. Visokoučinkovita tekućinska kromatografija (HPLC analiza) .....	22
3.3.2. Plinski kromatograf GC-FID ( <i>flame ionization detector</i> ) .....	22
<b>3.4. PRIPREMA PLOČICA S IMOBILIZIRANIM SLOJEM TiO<sub>2</sub>-FeZSM5 .....</b>	<b>23</b>
<b>3.5. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA.....</b>	<b>24</b>
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>27</b>
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>32</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>33</b>
<b>ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>36</b>

## 1. UVOD

Okoliš je izvor svih potrebnih tvari za održavanje ljudskoga, ali i života ostalih vrsta na Zemlji. Sve što je živo crpi energente iz prirodnog sustava u kojem se nalazi i tako utječe na stanje istog. Priroda se sama po sebi obnavlja, no utjecajem ljudskih aktivnosti mijenja se njezin način i brzina regeneracije. Čovjek razvojem i poboljšavanjem svojeg načina života unosi brojna onečišćivala u svaku sastavnicu okoliša. Razvojem industrije i svakodnevnih „modernih čuda“ razvijaju se i novi kemijski spojevi koji na kraju svog životnog vijeka dospijevaju u vodu, tlo i/ili zrak i tako ih onečišćuju.

Voda se koristi za dobivanje mnogih proizvoda na Zemlji. Dakle, svaki poslovni sektor ovisi o njoj na neki način. Upravo zbog široke primjene izložena je raznim načinima onečišćenja čime se mijenjaju njezina fizikalna, kemijska i biološka svojstva. Njihovom promjenom onemogućena je ili smanjena biološka razgradnja kemijskih spojeva dospjelih u ekosustave otpadnim vodama kućanstava i industrija koji mogu toksično djelovati na žive organizme u vodi. Na taj način se, osim ugrožavanja života živih bića, smanjuje i kvaliteta vode za daljnju upotrebu, od kojih je najvažnija kvaliteta vode za piće. Poznato je kako je samo 0,5% svjetskih vodenih resursa dostupno kao pitka voda, s time da zalihe pitke vode na Zemlji nisu ravnomjerno raspoređene tako da manje od deset zemalja posjeduje 60% dostupne slatke, pitke vode na planeti. Upravo takva raspodjela slatku vodu čini oskudnim resursom, a pridoda li se tome njezina kvaliteta zbog nedovoljne obrade otpadne vode, polovicu svjetskih bolničkih kreveta zauzimaju pacijenti oboljeli od bolesti prenosivih u vodi. Ekološka kriza uzela je maha i prerasla u globalni problem tako da se od kraja 20. stoljeća sve više radi na poticanju i razvoju ekološke svijesti te brizi za okoliš u svim područjima onečišćenja.<sup>1</sup>

Sve većom primjenom raznih kemikalija, kako u industriji tako i u svakodnevnom životu, u okolišu je porasla koncentracija tvari koji djeluju kao endokrini disruptori. To su spojevi koji mijenjaju normalno funkcioniranje endokrinog sustava životinja i ljudi stvarajući nepovoljne razvojne, reproduktivne, neurološke i imunološke učinke. Na temelju epidemioloških istraživanja od 2000. godine, znanstvene studije zaključile su da izloženost pesticidima može utjecati na spermatogenezu što dovodi do loše kvalitete sperme i smanjenja

muške plodnosti. Endokrini disruptori također uzrokuju hormonalne promjene i povećavaju rizik od raka tako što oponašaju prirodne hormone u tijelu, vežu se za receptore u stanici i tako blokiraju vezanje hormona te ometaju njihov put do pripadajućeg receptora. Osim pesticida, od kojih se najopasnijim smatra DDT, na popisu endokrinih disruptora nalaze se i lijekovi, dioksini i njima slični spojevi te plastifikatori od kojih je najpoznatiji bisfenol A (BPA). Takvi spojevi dospijevaju u ljudski organizam putem hrane pakirane u limenim ili plastičnim ambalažama, dječjih igračaka te kozmetike, a nakon uporabe završavaju u vodama kao teže obradiva onečišivala.<sup>2-4</sup> Održavanje zadovoljavajuće kvalitete kako pitke vode tako i vode za druge namjene postiže se fizikalnom, kemijskom i biološkom obradom otpadne vode sukladno zakonskim propisima kojima su određene granične vrijednosti koncentracije organskih i anorganskih tvari prisutnih u vodi. Kakvoća prirodnih vodnih sustava Republike Hrvatske prati se prema pokazateljima određenim *Zakonom o vodama* (NN 153/2009), a točne vrijednosti graničnih emisija za pojedine slučajeve ispuštanja otpadnih voda propisane su pravilnikom o graničnim emisijama otpadnih voda (*Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda* (NN. 80/13, članak 4.)).<sup>5</sup>



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. ONEČIŠĆENJE VODA

Oceani, jezera, rijeke i druge kopnene vode mogu na prirodan način ukloniti određenu količinu onečišćivala bezopasnim raspršivanjem.<sup>6</sup> Ako je količina onečišćivala puno veća od količine koja se može ukloniti prirodnim putem voda postaje štetna za život u njoj i takva voda je nepogodna za ljudsku upotrebu. Kako bi se spriječilo ili u krajnjem slučaju smanjilo onečišćenje vode, morale su se poduzeti određene mjere za zaštitu vode te načini za poboljšanje njene kvalitete u svrhu očuvanja kakvoće okoliša, a time i zdravlja ljudi.

Izvori onečišćenja voda dijele se u dvije glavne skupine:

- točkasti izvori onečišćenja – odnose se na onečišćivala koja dolaze od jednog, istog izvora i takva su onečišćenja koncentrirana, odnosno mogu se svesti na jednu točku ispuštanja kao, na primjer, emisije otpadnih voda tvornica u okolne vodene prijamnike;
- raspršeni izvori onečišćenja – uključuju onečišćivala iz više izvora onečišćenja istovremeno na većem području, a dobar primjer su onečišćenja sa prometne infrastrukture. Onečišćena voda nakon kiša koja je prošla različitim područjima također se može smatrati raspršenim izvorom onečišćenja.<sup>7</sup>

Uzroci onečišćenja voda uglavnom su antropogene prirode. Ovisno o vrsti čovjekova djelovanja onečišćivala su različite kemijske tvari. Industrija je najveći proizvođač otpada koji sadrži toksične kemijske tvari za ljude i okoliš poput olova, žive, sumpora, nitrata i sl. Lošim sustavom upravljanja otpadnih voda, brojna onečišćivala završavaju u okolnim rijekama i jezerima te kasnije u moru gdje donose razne anorganske i organske tvari, radioaktivne tvari te mogu uzrokovati toplinsko onečišćenje. Prilikom odlaganja otpada, izvor onečišćenja podzemnih voda mogu postati procjedne vode zbog nedovoljno dobro napravljenog sustava njihovog sakupljanja. Česti izvori su, također, izljevi nafte u more, izgaranje fosilnih goriva (ugljen, nafta, prirodni plin), curenje sadržaja kanalizacije, neprimjereno odložen radioaktivni otpad te poljoprivreda u kojoj se koriste umjetna gnojiva i pesticidi. Onečišćivalima voda smatraju se različite kemikalije, od jednostavnih anorganskih iona do složenih organskih

molekula.<sup>8</sup> Osnovne vrste onečišćivala u vodama i njihovi negativni učinci na okoliš i zdravlje ljudi prikazane su u Tablici 1.

**Tablica 1.** Vrste onečišćivala u vodama:

<b>VRSTA ONEČIŠĆIVALA</b>	<b>UČINAK NA OKOLIŠ I LJUDE</b>
<b>organske tvari</b> <i>ugljikovodici- pesticidi, naftni derivati</i> <i>i deterdženti</i>	svakodnevno prisutne u ljudskom životu, veliki onečišćivači svih sastavnica okoliša koje je nemoguće u potpunosti ukloniti.
<b>anorganske tvari</b> <i>kiseline, soli, fosfor i dušik,</i> <i>gnojiva</i>	gnojiva- opasna jer imaju široko područje primjene, a sadrže većinom nitrate i fosfate koji uzrokuju nagli rast algi (eutrofikacija).
<b>(teški) metali</b> <i>olovo, cink, kadmij, živa, krom,</i> <i>magnezij, kalcij, natrij</i>	odgovorni za razne negativne promjene u ljudskom organizmu, veće količine dovode do trovanja.
<b>radioaktivni izotopi</b> <i>alfa, beta i gama čestice</i>	uzrokuju kancerogenost.
<b>masti i ulja</b>	uzrokuju začepljena i koroziju.
<b>suspendirane čestice</b>	smanjuju prodiranje svjetlosti u vodene sustave.
<b>farmaceutici</b>	toksična svojstva.
<b>mikroorganizmi</b>	virusi i bakterije koji prenose bolesti.

### 2.1.1. Prioritetne tvari u vodama

U zadnjih nekoliko godina porasla je količina farmaceutika u okolišu, ali i samim time naša svijest o njihovom utjecaju na okoliš. Direktivom 2008/105/EZ Europskog parlamenta, okvirnom direktivom o vodama (engl. *Water framework directive – WFD*) te direktivom o standardima okolišne kvalitete (engl. *Environmental Quality Standards Directive – EQSD*), Europska komisija postavila je okvir za upravljanje vodama u Europskoj Uniji.<sup>9,10</sup> Godine 2000. WFD uspostavlja pravni temelj za zaštitu i obnavljanje čiste vode u cijeloj Europi te osiguravanje dugoročnog korištenja dovodjenjem vode u zdravo stanje do 2015. godine. Donesena je odluka o proširenju liste tvari koje treba pratiti, među kojima su i tri farmaceutika (17 $\alpha$ -etinilestradiol, 17 $\beta$ -estradiol, diklofenak). Cilj je praćenjem određenih relevantnih kemikalija smanjiti onečišćenje voda kao i ublažiti već nastale posljedice što je više moguće, a rizik od daljnjih onečišćenja okoliša svesti na minimum. Europski povjerenik za okoliš Janez Potočnik rekao je: „Onečišćenje voda je okolišni problem najčešće navođen od strane građana Europske Unije.(...) Ovih 15 dodatnih kemikalija potrebno je pratiti i kontrolirati kako bi se osiguralo da ne predstavljaju rizik za okoliš ili ljudsko zdravlje." prilikom Europske konferencije u Bruxellesu, 31.siječnja 2012. kao prijedlog za smanjenje rizika onečišćenja voda Europske Unije.<sup>10</sup>

Nadopuna direktive ovim tvarima:

- tvari za zaštitu bilja: aklonifen, bifenoks, cipermetrin, dikofol, heptaklor, kinoksifen,
- tvari koje se koriste u biocidnim pripravcima: cibutrin, diklorvos, terbutrin,
- industrijske kemikalije: perfluorooctana sulfonska kiselina, heksabromociklododekan,
- nusprodukti izgaranja: dioksini,
- farmaceutici: 17 $\alpha$ -etinilestradiol, 17 $\beta$ -estradiol, diklofenak.

### 2.1.2. Farmaceutici

Farmaceutici su složene molekule s molekulskom masom od najčešće 200 do 500/1000 Da, koje se razvijaju i koriste zahvaljujući njihovoj specifičnoj biološkoj aktivnosti. Aktivne farmaceutske tvari ne metaboliziraju se u potpunosti u ljudskom ili životinjskom organizmu, tako da veliki broj farmaceutika završava u okolišu nakon njihove ljudske ili veterinarske uporabe. Farmaceutici spadaju u mikroonečišćivača koja se u vodenom okolišu nalaze u rasponu koncentracija od ng do  $\mu\text{g/L}$  te kao takvi predstavljaju potencijalnu opasnost za okoliš. Iako njihove koncentracije ne prelaze vrijednosti propisane zakonom, već manje količine mogu uzrokovati promijene u ekosustavu. Bitno je naglasiti da se većina aktivnih farmaceutskih tvari u okolišu nalaze kao smjese i, kako je pokazano mnogim istraživanjima, njihova akutna toksičnost za organizme javlja se pri većim, relevantnim koncentracijama izazvanim upravo tim sinergijskim efektom, dok su kronični efekti toksičnosti vidljivi već i pri niskim koncentracijama. Toksičnost smjese vidljiva je pri koncentraciji pri kojoj zasebna komponenta pokazuje vrlo malu ili nikakvu toksičnost.<sup>11</sup> Načini ulaska farmaceutika u okoliš su mnogobrojni, od ljudskih i životinjskih fekalija preko otpadne vode i mulja pa do medicinskog i veterinarskog otpada.<sup>12</sup>

Biološki aktivni spojevi kao onečišćivača u okolišu negativno utječu na endokrini i hormonski sustav živih organizama u okolišu. U posljednjih dvadesetak godina objavljen je velik broj znanstvenih studija koje pokazuju prisutnost skoro pa svih skupina terapijskih farmaceutika u okolišu (analgetici, hormoni, antibiotici, antidepresivi). Službeni izvještaj „Lijekovi u okolišu“ Europske agencije za okoliš govore o neželjenom trendu povećanja koncentracije farmaceutika u vodama: „Situacija je danas mnogo gora nego prije deset godina.“ (2010.), navode u izvještaju.<sup>13</sup>

Aktivne farmaceutske tvari predstavljaju opasnost za površinske vodene sustave i pitku vodu zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava, odnosno dobre topljivosti u vodi i, za neke farmaceutske tvari poput antibiotika i citostatika, slabe razgradivosti, zbog čega prolaze kroz sve prirodne filtere i postrojenja za obradu otpadnih voda. Njihova prisutnost u okolišu nije se pratila sve do nedavno, kada su stavljene na listu prioriteta onečišćivača u vodama.<sup>14</sup>

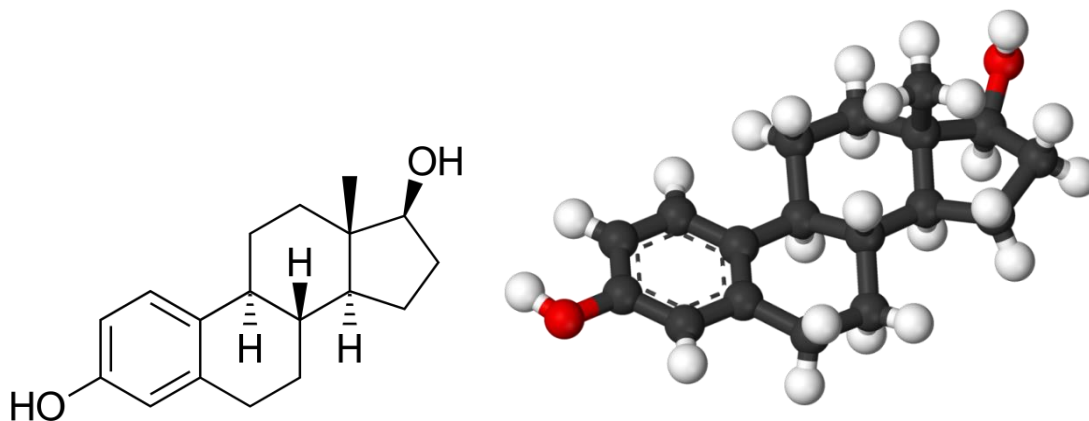
Upravo iz tog razloga potrebno je razviti nove tehnike njihovog uklanjanja iz voda, s time da je potrebno uzeti u obzir, kako učinkovitost tako i ekonomsku isplativost novih metoda. Vodeći se time kao glavnim kriterijima za odabir pogodne metode, dosadašnje studije utvrdile su da napredni oksidacijski procesi mogu pronaći svoju primjenu u tom području. Iako farmaceutici odbačeni u okolišu predstavljaju problem, njihova je primjena u medicini neizbježna te svakodnevno donosi dobre rezultate pomažući ljudima u njihovom liječenju. Njihova uporaba može samo rasti stoga je potrebno što brže razviti metode njihove razgradnje u okolišu.

### **2.1.3. 17 $\beta$ -estradiol**

Estrogeni spojevi su skupina steroidnih hormona koji su, zajedno s hormonom progesteronom, odgovorni za spolne funkcije kod žena (menstrualni ciklus). Osim što prirodno reguliraju veliki broj kemijskih reakcija u ljudskom, pogotovo ženskom organizmu, prirodni i sintetski estrogeni koriste se i kao farmaceutski proizvodi te se kao takvi primjenjuju u liječenju različitih bolesti (rak dojke i prostate, za uklanjanje tegoba menopauze i sl.) te za prevenciju osteoporoze. Glavni estrogenski hormoni su  $\beta$ -estradiol, estron i estriol.<sup>15</sup> Načini na koje ovi spojevi, prisutni u okolišu u obliku farmaceutika, mogu uzrokovati poremećaje u radu endokrinog sustava organizama su oponašanjem prirodnog hormona vežući se za hormonski receptor, blokiranjem receptora, izmjenom sinteze i funkcije hormonskog receptora te izbacivanjem hormona.<sup>16</sup>

Steroidi su skupina lipidnih molekula uključujući kolesterol, steroidne hormone i žučne soli, odnosno to su hormoni sintetizirani iz samog kolesterola u koju skupinu spada i estrogen.<sup>17</sup> Estradiol je, kako je već prije rečeno, odgovoran za normalno odvijanje prirodnih ciklusa parenja, kod životinja i menstrualnih ciklusa kod majmuna i čovjeka. Javlja se u dva izomerna oblika, alfa i beta, od kojih beta-estradiol ima veće fiziološko djelovanje dok je alfa samo optički izomer.<sup>17,18</sup> 17 $\beta$ -estradiol (E2) je primarni ženski spolni hormon i derivat primarnog muškog spolnog hormona testosterona, a u metabolizmu uzrokuje smanjenje lipida

u krvi te povećanje potkožnih masnih naslaga.<sup>19</sup> E2 topljiv je u polarnim i nepolarnim organskim otapalima. Topljivost E2 je manja od 1,5 mg/L u vodi. Iz vode može se ukloniti naprednim oksidacijskim tehnikama, adsorpcijom, UV zračenjem i membranskim tehnologijama. Njegova kancerogenost za životinje i ljude je dokazana, iako točna opasna doza još nije.<sup>20</sup> Struktura molekule 17 $\beta$ -estradiola prikazana je na Slici 1.



*Slika 1.* Strukturna formula 17 $\beta$ -estradiola

## 2.2. METODE OBRADE OTPADNIH VODA

### 2.2.1. Otpadne vode

Otpadne vode globalni su problem. Razvojem industrije i zahtjevima za povišenjem standarda života ljudi količine otpadne vode sve su veće i teško ih je smanjiti, no zato se itekako može kontrolirati njihov sastav. Upravo iz tog razloga zakonom su određene granične vrijednosti pojedinih tvari koje otpadna voda smije sadržavati prilikom ispuštanja u vodene prijamnike. Glavni pokazatelji koji se pri tom prate su BPK<sub>5</sub> i KPK. Industrijske otpadne vode karakteristične su za pojedini tehnološki proces, a ostali pokazatelji njihove razine onečišćenja su pH, miris, boja, toksičnost na *Daphnia magna* ili na fotoluminiscentne bakterije, suspendirane čestice, TOC, teški metali i fenoli. Iako je ova vrsta otpadnih voda okolišu najmanje prihvatljiva, odnosno najteže će ukloniti industrijska onečišćenja sposobnošću samopročišćavanja, sastav industrijske otpadne vode je poznat tako da se može lakše obraditi, što nije slučaj kod komunalnih ili oborinskih otpadnih voda.

Metode pročišćavanja otpadnih voda dijele se na biološke, fizikalne i kemijske metode obrade. Neki se spojevi ne mogu razgraditi klasičnim procesima obrade otpadnih voda stoga su se razvili učinkovitiji procesi obrade – napredni oksidacijski procesi (engl. *advanced oxidation processes – AOPs*).

### 2.2.2. Biološke metode

Dvije su osnovne vrste bioloških procesa obrade otpadnih voda, a to su aerobna i anaerobna obrada. Pri aerobnoj obradi otpadne vode primjenjuju se sustavi s aktivnim muljem i biološka filtracija. Aktivni mulj skup je heterotrofnih aerobnih mikroorganizama koji razgrađuju otopljene organske tvari iz otpadne vode različitog podrijetla uz prisutnost otopljenog kisika, čiju prisutnost omogućava aeracija bazena za obradu. Svrha aktivnog mulja je oksidacija biorazgradivih organskih tvari i flokulacija novonastale biomase od obrađenog toka. Prilikom ovakvoga sustava obrade otpadna voda treba biti pH neutralna, a odnos BPK<sub>5</sub> : N:P = 100:3 – 5:1. Obrada otpadnih voda na anaeroban način odvija se bez prisutnosti kisika uz pomoć fakultativno anaerobnih i striktnih anaerobnih mikroorganizama i provodi se u četiri koraka:

1. *korak* – hidroliza polimernih organskih spojeva (proteini, masti, ugljikohidrati);
2. *korak* – razgradnja nastalih dugolančanih masnih kiselina do kratkolančanih masnih i hlapljivih kiselina;
3. *korak* – anaerobna oksidacija organskih molekula nastalih u prethodnom koraku;
4. *korak* – metanogeneza.

Biološki procesi primjenjuju se u obradi komunalnih i industrijskih otpadnih voda s većim udjelom biološki razgradive organske tvari. Kao produkt mikrobiološkog procesa, odnosno metabolizma mikroorganizama aktivnog mulja pri oksidaciji organskih tvari nastaju plinovi (metan) te nerazgradivi ostatak, a samim time biomasa raste. Otpadna voda na aeroban način može se obraditi i biološkom filtracijom gdje su, za razliku od metode s aktivnim muljem, mikroorganizmi imobilizirani na površini inertnog materijala koji se nalazi u biološkom filtru. Biološki procesi su jako osjetljivi na sastav otpadnih voda. Prilikom procesa obrade potrebno je osigurati dovoljno hranjivih tvari kako bi došlo do rasta biomase aktivnog mulja, dovoljne količine otopljenog kisika kako bi se proces oksidacije organskih tvari mogao odvijati, potrebno je također kontrolirati temperaturu procesa, jer se povišenjem temperature biološki procesi ubrzavaju, pH vrijednost sustava te, kako je već navedeno, koncentraciju toksičnih tvari.<sup>21</sup>

### **2.2.3. Fizikalne metode**

Fizikalni procesi obrade otpadnih voda obuhvaćaju procese uklanjanja čvrstih čestica iz otpadne vode. U takve se procese ubrajaju sedimentacija, ugušćivanje i flotacija. Proces sedimentacije odvija se u sedimentacijskim bazenima gdje se čvrste čestice uklanjaju gravitacijskim taloženjem. Sedimentacijom se većinom uklanjaju čvrste čestice organskog i anorganskog podrijetla iz sirovog ili obrađenog otpadnog toka. Pri gravitacijskom ugušćivanju kod razrijeđenih suspenzija čestice se talože slobodno dok ne dođu do zone mulja, a kod ugušćivanja mulja flotacijom u suspenziju se uvode mjehurići plina za destabilizaciju koloidnih čestica. Flotacija se primjenjuje za ugušćivanje aktivnog mulja nakon biološke obrade otpadnih voda i ugušćivanje muljeva nastalih nakon koagulacije.



Adsorpcija je fizikalno – kemijski proces koji se također može koristiti pri pročišćavanju otpadne vode jer je to proces pri kojem se tvar (onečišćivalo) iz jedne faze (otpadne vode) adsorbira na površinu ili unutrašnjost druge faze (adsorbens). Adsorbensi su porozne čestice velike specifične aktivne površine, na primjer, aktivni ugljen, zeoliti ili silikagel. Ovisno o vrsti privlačnih sila između adsorbensa i tvari u otopini razlikuju se tri vrste adsorpcije: fizikalna adsorpcija (Van der Waalove sile), kemisorpcija (kovalentne veze otopljene tvari i adsorbensa) i ionska adsorpcija (ionska veza). Količina adsorbirane tvari ovisi o polarnosti površine, o veličini specifične aktivne površine, svojstvima molekula koje se adsorbiraju, koncentraciji otopine te temperaturi. Ovisno o polarnosti površine adsorbensi mogu biti polarni (hidrofilni) ili nepolarni (hidrofobni).<sup>22,23</sup>

#### **2.2.4. Kemijske metode**

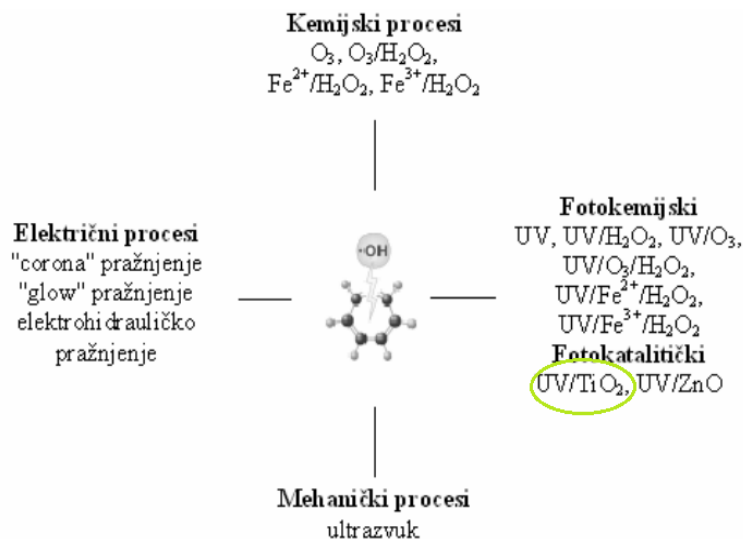
Kemijska obrada uključuje dodavanje koagulanata ili oksidansa u otpadne vode. Najčešće se ne koristi samostalno, već je dio opsežnijeg procesa obrade, a najčešće se u postrojenjima koristi za povećanje kvalitete izlazne vode i osiguranja optimalnih životnih uvjeta za mikroorganizme. Izbor kemijske metode koja će se koristiti ovisi o zahtjevima obrade otpadne vode i uglavnom uključuje kemijsko taloženje za uklanjanje fosfora te pH regulaciju.<sup>24</sup>

### 2.3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Istraživanja u području tehnologija obrade otpadnih voda u svijetu sve se više orijentiraju na ekonomičnost procesa i na njihovu ekološku prihvatljivost. Klasične tehnologije obrade otpadne vode (fizikalne, kemijske, biološke) u nekim slučajevima nisu dovoljne za postizanje zakonom propisane kvalitete obrađene vode. Utvrđeno je da su neke tvari, koje se iz vode ne mogu ukloniti biološkim postupcima, također postojane i pri kemijskoj obradi. Jedne od takvih supstanci su upravo farmaceutici čija je koncentracija u otpadnim vodama danas sve veća. Pribroje li se tomu i ostala mikroonečišćivala čija je koncentracija u porastu (npr. pesticidi), jasno je da je potrebno uvođenje novih tehnologija obrade vode kako bi se postigla tražena kvaliteta i to što prije. Kao učinkovita alternativa konvencionalnim postupcima obrade javili su se napredni oksidacijski procesi na čijem se razvoju i uvođenju u praksu intenzivno radi već zadnjih 30-ak godina.

Napredni oksidacijski procesi (Slika 2.) su procesi pri kojima uz utrošak kemijske ili električne energije te energije zračenja nastaju vrlo reaktivni međuprodukti odnosno hidroksilni radikali koji mogu neselektivno reagirati s teško razgradivim organskim tvarima te ih na taj način prevesti u lakše razgradive komponente. Hidroksilni radikali ( $\text{HO}\bullet$ ) nastaju u tolikoj količini dovoljnoj za razgradnju većine organskih onečišćivala prisutnih u otpadnoj vodi. Hidroksilni radikali mogu se dobiti sljedećim procesima (Fentonovim i Fentonu sličnim procesima):

- perokson procesom ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ),
- $\text{TiO}_2$  fotokatalizom,
- fotokatalizom s  $\text{TiO}_2$  kao katalizatorom,
- visokonaponskim električnim pražnjenjem,
- djelovanjem elektronskih zraka ili  $\gamma$ -zraka na vodeni medij,
- ozonizacijom,
- radiolizom vode,
- UV – fotolizom,
- elektrokemijskom oksidacijom.<sup>25-27</sup>



*Slika 2.* Napredni oksidacijski procesi

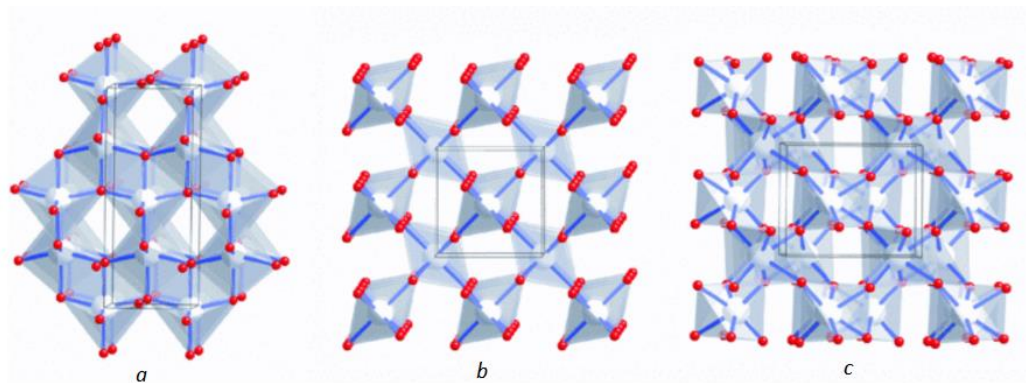
### 2.3.1. Heterogena fotokataliza

Sam pojam *fotokatalize* uveden je oko 1930. godine, premda su učinci fotokatalize bili poznati otprije, makar sam fenomen nije bio razjašnjen. Primjerice, krajem 19. stoljeća primijećeno je kako dolazi do ubrzane degradacije bijelih premaza s TiO<sub>2</sub> kao pigmentom te organskim vezivima pri izravnom djelovanju Sunčeva zračenja. Fotokataliza označava promjenu u kinetici kemijske reakcije potaknutu djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnom tvari. Aktivne tvari nazivaju se fotokatalizatorima i one nakon apsorpcije kvanta svjetlosti prelaze u pobuđeno stanje te takve sudjeluju u kemijskim pretvorbama reaktanata uz nastajanje reakcijskih međuprodukata.

Primjena fotokatalitičkih procesa u zaštiti okoliša tek je na početku, no bilježi veliki i stalan interes znanstvenika i stručne javnosti upravo u rješavanju navedene problematike. Fotokatalitički procesi smatraju se naprednim oksidacijskim procesima te kao takvi imaju sve veću ulogu u strategijama obrade otpadne vode i zraka. U ovom radu naglasak je na obradi otpadne vode fotokatalizom na najčešće proučavanom fotokatalizatoru TiO<sub>2</sub>.<sup>28</sup>

### 2.3.1.1. TiO<sub>2</sub> fotokataliza

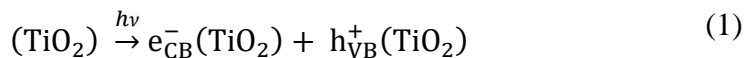
Titanijev dioksid ima široku primjenu, od boja za kozmetičke i prehrambene proizvode do sanacije otpadnih voda od organskih onečišćivala. Njegovo svojstvo poluvodičkog katalizatora omogućava primjenu u uklanjanju organskih onečišćenja vode procesom fotokatalize. On je jedan od ponajboljih do sada istraženih fotokatalizatora. U prirodi se javlja kao tri kristalna polimorfa (Slika 3): brucit, rutil i anatas. U primjeni su najčešće anatas i rutil. Premda rutil ima manju širinu zabranjene zone (3,0 eV) u odnosu na anatas (3,2 eV), anatas je polimorf koji pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost uslijed sporije rekombinacije fotogeneriranih naboja. Titanijev dioksid je jeftin fotokatalizator, nije toksičan, kemijski i mehanički je stabilan te lako dostupan. Primjenom TiO<sub>2</sub> fotokatalize može se izbjeći stvaranje otpada, a za sam proces potrebni su atmosferski kisik i Sunčeva svjetlost. Nedostatak titanijeva dioksida kao fotokatalizatora je neaktivnost u području vidljivog svjetla, već djelovanjem UV zračenja stoga su istraživački naponi usmjereni prema smanjenju širine zabranjene zone TiO<sub>2</sub> stvaranjem kompozita s drugim fotokatalitički aktivnim poluvodičima te dopiranjem metalima i nemetalima.



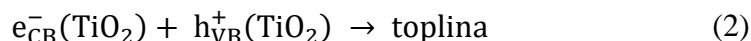
Slika 3. Kristalni polimorfi TiO<sub>2</sub>: a) anatas; b) rutil; c) brucit

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (engl. *valence band*, VB) i prazna vodljiva vrpca (engl. *conduction band*, CB). Te dvije vrpce odvojene su, tzv. zabranjenom zonom, odnosno energetske područjem nedostupnim za elektrone. Reakcija fotokatalize temelji se na pobuđivanju elektrona valentne vrpce fotonom svjetlosti određene valne duljine i energije (~3,2 eV za anatas) te prelaskom tako pobuđenih elektrona u vodljivu vrpcu. Pobuđeni elektroni sposobni su provoditi reakcije redukcije, a nastale šupljine u valentnoj vrpci oksidacije. Sposobnost fotokatalizatora da sudjeluje u tom prijenosu elektrona

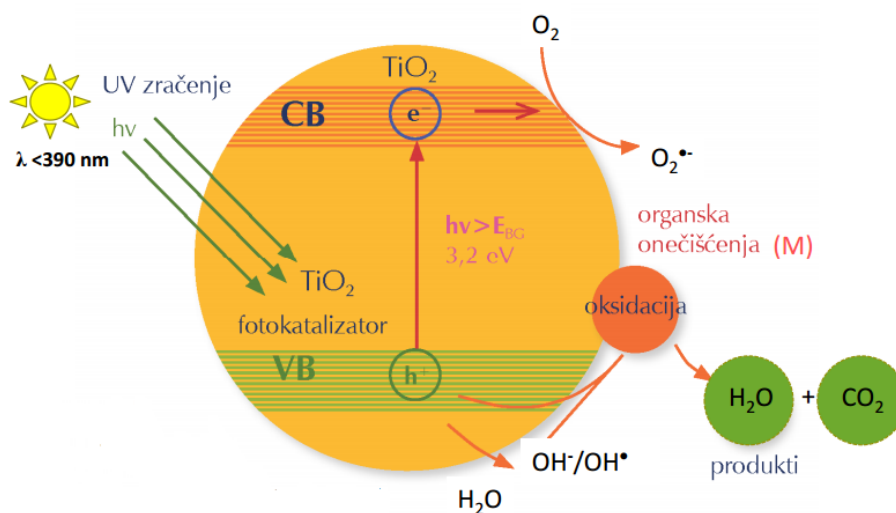
ovisi o položaju energetske vrpce poluvodiča te o redukcijskom potencijalu adsorbirane molekule. Nastanak fotogeneriranih naboja može se prikazati jednadžbom:



Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima na površini katalizatora ili unutar elektrokemijskog dvosloja ili može uslijediti rekombinacija i oslobađanje energije:

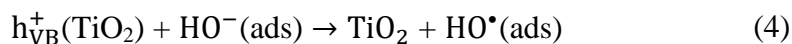
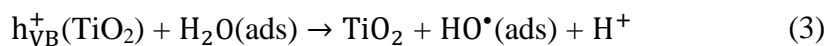


Stvaranjem hibridnih, kompozitnih fotokatalizatora cilj je usporiti ili inhibirati reakciju rekombinacije. Na Slici 4. prikazan je fotokatalitički proces na  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatoru.



**Slika 4.** Fotokatalitički proces na  $\text{TiO}_2$  katalizatoru

Dva osnovna načina nastajanja hidroksilnih radikala su reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode (3) ili sa hidroksilnim ionom na površini  $\text{TiO}_2$  (4):

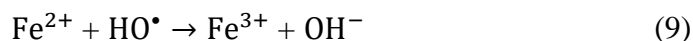
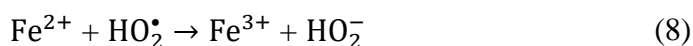
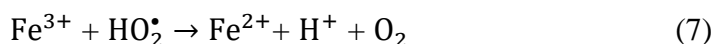
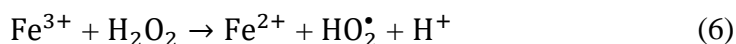
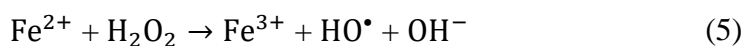


Produkti potpune fotokatalitičke razgradnje su  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Dva su tumačenja načina odvijanja fotokatalitičke reakcije na  $\text{TiO}_2$ . Prvo, koje zastupa većina, kaže kako do fotokatalitičke reakcije dolazi na površini fotokatalizatora, dok drugo smatra da nastali hidroksilni radikali difundiraju u masu fluida gdje reagiraju sa spojevima koje se razgrađuju.<sup>28,29</sup>

Tijekom provedbe fotokatalitičkog procesa istovremeno se odvijaju dvije reakcije; oksidacija uz fotogeneriranu šupljinu i redukcija s elektronom u vodljivoj vrpci. Obje reakcije moraju biti dobro usklađene kako ne bi došlo do promjene samog katalizatora. Korištenje nanočestica TiO<sub>2</sub> ograničeno je zbog aglomeriranja nanočestica tijekom obrade, potrebe za njihovim uklanjanjem nakon obrade te razmjerno niske aktivnosti pri djelovanju Sunčevog zračenja. Upravo iz tih razloga TiO<sub>2</sub> se imobilizira na zeolitu.<sup>30</sup>

### 2.3.2. Fentonov proces

Fenton proces primjenjuje se u obradi otpadnih voda jer je učinkovit pri obradi teško razgradivih i toksičnih onečišćivala te se također koristi i u drugim industrijama poput tekstilne, industrije pesticida, farmaceutske i sl. Osnova Fentonovog procesa je Fentonov reagens koji je mješavina vodikovog peroksida i Fe(II) soli i koristi se za oksidaciju onečišćivala u otpadnim vodama.<sup>31</sup> U Fentonovoj reakciji željezo(II) katalizira raspad vodikovog peroksida na hidroksilni radikal i hidroksilni ion (5). Nastali Fe(III) reducira se natrag u Fe(II) reakcijom s drugom molekulom vodikovog peroksida pri čemu nastaje hidroperoksilni radikal i proton (6).



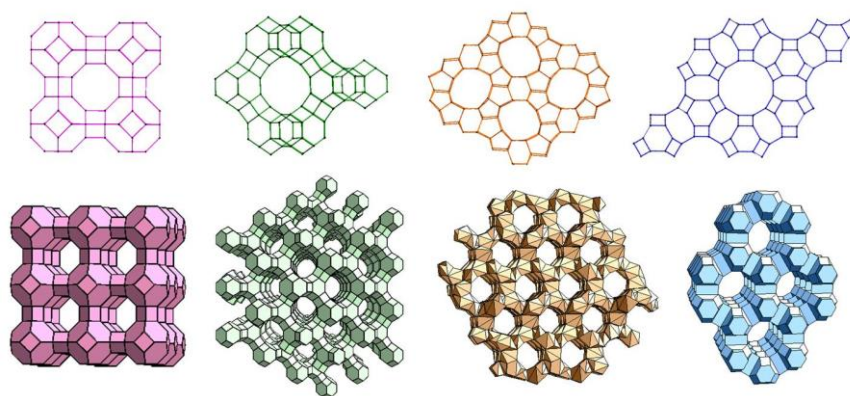
Dolazi do lančane reakcije inicirane Fentonovom reakcijom (5). Reakcije (8) i (9) prikazuju terminaciju. Nastali hidroksilni radikali Fentonove reakcije koriste se za oksidaciju različitih organskih spojeva što je prikazano reakcijama (10) i (11):



Učinkovitost Fentonovog procesa ovisi najviše o koncentraciji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, omjeru Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH i vremenu trajanja procesa te temperaturi.<sup>32</sup>

### 2.3.3. Zeolit modificiran željezom (FeZSM5)

Zeoliti su mikroporozne čestice, točno definirane kristalne strukture. To su alumosilikatni minerali građeni od tetraedarskih strukturnih jedinica  $\text{AlO}_4^{5-}$  i  $\text{SiO}_4^{4-}$  međusobno povezanih kisikovim atomima, a u šupljine su uklopljeni najčešće kationi alkalijskih i zemno-alkalijskih metala (npr.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$ ) ili voda. Zeoliti su vrlo stabilne tvari koje se mogu oduprijeti djelovanju raznih ekoloških čimbenika na što većina drugih materijala nije otporna. Imaju relativno visoko talište (preko 1000 °C) tako da su postojani i pri visokim temperaturama i nisu zapaljivi, također su otporni na visoke tlakove, ne otapaju se u vodi i drugim anorganskim otapalima i ne oksidiraju na zraku.



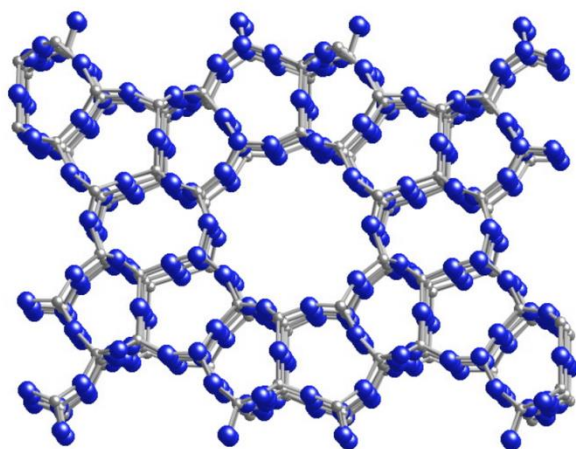
**Slika 5.** Prikaz mikroporoznih kristalnih struktura različitih oblika zeolita

Kako su inertni i kako im je građa bazirana na prirodnim mineralima, smatra se da nemaju nikakav štetan utjecaj na okoliš. Ono što ih čini interesantnima i što širi područje njihove primjene je struktura u obliku kaveza ili okvira (engl. „*framework*” structure) (Slika 5.) i način na koji pomoću nje mogu „zarobiti” druge molekule, ali ne nužno za stalno. Jedna od svakodnevnih primjena zeolita je u omekšivačima vode i filterima za vodu. „Teška voda” koja sadrži kalcijeve i magnezijeve ione prolazi kroz ionsko izmjenjivački omekšivač vode koji je zapravo zeolit sa „zarobljenim” natrijem. Ioni kalcija i magnezija zauzimaju u strukturi zeolita mjesta natrijevih iona i tako voda postaje mekša i bogatija natrijem. Zeoliti se također koriste za uklanjanje neugodnih mirisa iz zraka, uklanjanje radioaktivnih čestica iz nuklearnog otpada i čišćenje tla onečišćena teškim metalima. Koriste se i u kombinaciji s

naprednim oksidacijskim procesima kao nosač fotokatalizatora ( $\text{TiO}_2$ ) u procesima fotokatalize ili kao adsorbens organskih molekula.<sup>33-35</sup>

Zeolit sa željezovim ionima u svojoj rešetki koristi se kao katalizator u Fentonovom procesu gdje smanjuje količinu željezovih soli u otopini. Time je smanjeno opterećenje otpadne vode anionom korištene željezove soli i također je smanjen broj slobodnih željezovih iona koji se nakon procesa moraju uklanjati iz pročišćene otpadne vode.

Zeolit ZSM-5 tipa porozni je aluminosilikat s kristalnom strukturom unutar koje je veliki broj međusobno povezanih šupljina i kanalića, prikazano na Slici 6. Razlika u odnosu na ostale vrste zeolita je Si/Al omjer. On se kod klasičnih zeolita kreće u granicama od 1 do 5, dok je kod ZSM-5 tipa puno veći, 11 ili više, što znači da je ovaj tip zeolita bogatiji silicijem. Volumen praznina unutar strukture ovoga zeolita je relativno mali (0,17 ml/g) tako da ovakva struktura ima veću gustoću od ostalih tipova zeolita kao, na primjer, zeolita A tipa. Promjer kanalića zeolita je toliki da dopušta prolaz aromatskim spojevima poput benzena, ksilena i piridina. Zeolit ovoga tipa koristi se u industriji, a sintetiziran je umjetnim putem, odnosno nije do sada pronađen u prirodi.<sup>36</sup>



*Slika 6.* Struktura zeolita ZSM-5 tipa



## 2.4. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA

Kada eksperiment zahtjeva ispitivanje velikog broja varijabli potrebno je napraviti dobar plan provedbe, kako bi se uz što manji broj pokusa dobilo što više kvalitetnih informacija o utjecaju nezavisnih varijabli na zavisne. Statističko planiranje eksperimenta obuhvaća metode koje osiguravaju sakupljanje podataka primjerenih statističkoj analizi na osnovi kojih je moguće donijeti objektivne i valjane zaključke. Time su povezana dva problema eksperimentiranja: plan eksperimenta i statistička obrada rezultata. Postoje dva osnovna plana, potpuni ( $n^k$ ) faktorski plan i centralno složen plan. Prilikom planiranja eksperimenta (engl. *design of experiments, DOE*), potrebno je prvo odrediti zavisnu varijablu ili više njih, a zatim i veličine čije promjene imaju utjecaja na postavljene zavisne varijable (nezavisne varijable ili faktori). Zatim slijedi izvršavanje eksperimenta te analiza rezultata, odnosno određivanje koji faktori i njihovo međudjelovanje imaju značajan utjecaj na zavisne varijable te koliki je taj utjecaj. Prilikom određivanja značajnog utjecaja koristi se metoda analize varijance ili skraćeno ANOVA (engl. *Analysis of Variance*). Ovo se odnosi općenito na faktorski plan pri čemu  $k$  označava faktor, a  $n$  predstavlja razine koje može primiti jedan faktor, Centralno složen plan najčešće se primjenjuje za određivanje jednadžbe regresije drugog stupnja te sadržava dodatne razine koje se dobiju opisivanjem kružnice oko zamišljenih ploha kocke, koja predstavlja rubne uvjete eksperimenta u punom faktorskom planu.<sup>37</sup>

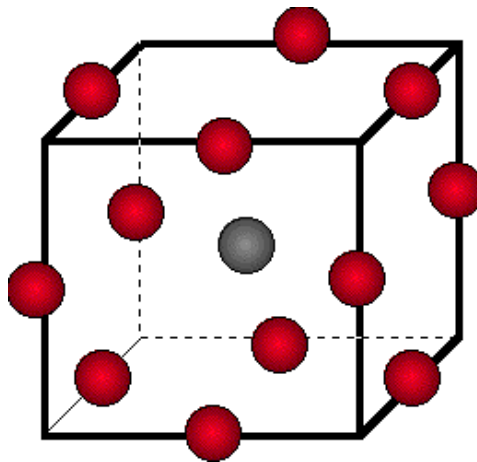
### 2.4.1. Metoda odzivnih površina

Metoda odzivnih površina (eng. *Response surface methodology, RSM*) je statistički inženjerski alat kojim se prikupljaju matematičke i statističke tehnike potrebne za optimiranje, razvoj i unaprjeđenje procesa. Prikazuje ovisnost nezavisnih varijabli (faktora) o zavisnoj kroz odzivnu funkciju. Prvi korak je identificiranje faktora koji utječu na odziv te utvrđivanje njihovih vrijednosti koje daju optimalnu vrijednost odziva. Vrijednost može biti maksimalna ili minimalna, ovisno o vrsti procesa. Ova metoda važna je za statističko planiranje eksperimenta i koristi se kada je u eksperimentu utvrđeno postojanje složenih odnosa između jedne ili više odzivnih veličina i ispitivanih faktora procesa. Bitno je naglasiti da se metodom odzivnih površina opisuje nelinearna zavisnost odziva o ulaznim parametrima procesa i

njihovim međudjelovanjima. Dobiveni rezultati prikazuju se grafički određenim rasponom vrijednosti ulaznih faktora procesa na odziv i ima oblik trodimenzionalne zakrivljene plohe. Cilj RSM-a je određivanje optimalnih uvjeta procesa i utvrđivanje područja faktora u kojemu su zadovoljena sva potrebna ograničenja.<sup>38</sup>

#### 2.4.2. Box-Behnkenov plan

Box-Behnken-ov plan ili dizajn (BBD) je vrsta eksperimentalnog plana nezavisnog kvadratnog dizajna eksperimenata koji ne sadrži uključene faktorske i djelomične faktorske planove. U BBD-u procesne točke (predefinirane kombinacije procesnih parametara) su smještene na sredini rubova procesnog prostora te u samoj sredini plana (Slika 7.). Ovaj dizajn zahtjeva tri razine svakog faktora te ima ograničenu mogućnost za ortogonalno slaganje blokova u usporedbi sa, na primjer centralnim kompozitnim dizajnom, i budući da nema ugrađen faktorski plan nije prikladan za sekvencijalne eksperimente.<sup>39</sup>



*Slika 7.* Prikaz zamišljenog eksperimentalnog prostora u Box-Behnkenovom planu

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. KEMIKALIJE

Pri izvođenju eksperimenta korištene su sljedeće kemikalije:

- modelno onečišćivalo:  
17 $\beta$  - estradiol (E2), Sigma-Aldrich (SAD), 98%.  $c(\text{E2}) = 55 \mu\text{M}$  u 38%  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;
- kemikalije za podešavanje pH vrijednosti:
  - natrijeva lužina NaOH, p.a. Kemika,
  - sulfatna kiselina  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96%, Kemika;
- oksidans:  
vodikov peroksid,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $w = 30\%$ , Kemika,
- komercijalni  $\text{TiO}_2$  (P25), EVONIK (Njemačka);
- za pripremu sintetskog zeolita ZSM-5 tipa modificiranog željezom – FeZSM5 (FeZ):
  - $\text{NH}_4\text{ZSM5}$ , CVB8014, Zeolyst International (SAD),
  - $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ , p.a., Kemika;
- za pripremu imobiliziranih fotokatalitičkih filmova na staklenim pločicama:
  - titanijev izopropoksid, 97%, Sigma-Aldrich (SAD),
  - tetraetil ortosilikat, 98%, Sigma-Aldrich (SAD)
  - etanol, 96%, Kemika;
  - klorovodična kiselina, 35%, Kemika;
  - Levasil® (koloidna silika), Obermeier, Njemačka

#### 3.2. INSTRUMENTI

- prenosivi pH metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments GmbH
- simulator sunčevog zračenja (Oriel Research Arc Lamp Source, Newport, SAD)
- tekućinski kromatograf visoke učinkovitosti (HPLC), Series 10, Shimadzu (Japan):
  - otplinjač, DGU-14A,
  - dvije pumpe, LC-10ADVP,
  - UV detektor, *diode array* tipa, SPD-M10AVP,
  - softver, ClassVP,
  - kolona EC 250/4.6 120-5 C18, Nucleosil, Macherey-Nagel (Njemačka);

- KW-4A *spin coater*, Chemat Technology, SAD
- plinski kromatografski sustav Autosystem XL, Perkin Elmer (SAD):
  - plinski kromatograf, Autosystem XL,
  - generator vodika, Shandong Saikesaisi QL-300 (NR Kina),
  - UV detektor, diode array tipa, SPD-M10AVP
  - kolona GC-WAX, Phenomenex (SAD)

### 3.3. ANALITIČKE METODE

#### 3.3.1. Visokoučinkovita tekućinska kromatografija (HPLC analiza)

Visokoučinkovita tekućinska kromatografija (engl. *High Performance Liquid Chromatography*) je oblik kromatografije na koloni koje se često koristi u analitičkoj kemiji za razdvajanje komponenti iz smjese na osnovi kemijskih interakcija između analita i stacionarne faze u koloni. U literaturi se može naći i pod imenom „tekućinska kromatografija pod visokim tlakom“ (engl. *High pressure liquid chromatography*). Radi na principu prolaska analizirane tvari ili smjese kroz kolonu – cijev ispunjena materijalom sačinjenim od sitnih čestica, velike površine. Prolaskom kapljevine (mobilne faze) s uzorkom ispitivane smjese kolonom pod visokim tlakom, dolazi do različitog zadržavanja komponenata smjese unutar kolone zbog specifičnih kemijskih i fizikalnih interakcija stacionarne faze i komponenata smjese. Vrijeme zadržavanja ovisi o prirodi tvari koja se analizira, stacionarnoj fazi i sastavu mobilne faze.<sup>40</sup> Korištenjem ove analitičke metode u radu određena je koncentracija E2 u uzorku.

Mobilna faza sastojala se od 38%-tne vodene otopine acetonitrila zakiseljene s H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na pH = 2. Protok mobilne faze kroz kolonu je 1 mL/min. E2 određivan je pri valnoj duljini  $\lambda = 282$  nm.

#### 3.3.2. Plinski kromatograf GC-FID (*flame ionization detector*)

Plinska kromatografija analitička je metoda koja se koristi za razdvajanje hlapljivih spojeva te onih koji se mogu prevesti u hlapljivi oblik, a rezultat je kvalitativni ili

kvantitativni sastav analizirane smjese. Uređaj za plinsku kromatografiju za razliku od onoga za tekućinsku upari ispitivani uzorak u injektoru te se sa strujom inertnog plina (mobilna faza) uvodi u kolonu. Smjesa tvari se u koloni razdjeljuje između faza na osnovi različitog afiniteta adsorpcije na stacionarnoj fazi. Odijeljene komponente na izlazu iz kolone ulaze u detektor ionizacije plamenom, pri čemu se detektiraju ioni koji nastaju pri izgaranju organskih spojeva u plamenu vodika. Stvaranje organskih iona proporcionalno je koncentraciji tih organskih spojeva u uzorku. Ugljikovodici imaju najveći odziv s obzirom na najveći mogući broj atoma ugljika u molekuli, dok organski spojevi s više heteroatoma imaju manji faktor odziva.<sup>41</sup>

Temperatura injektora tijekom analize održavana je na 120 °C, detektora 250 °C, a temperatura kolone održavana je na 60 °C. Protok plina nosioca kroz kolonu iznosio je 0,5 mL/min.

### 3.4. PRIPREMA PLOČICA S IMOBILIZIRANIM SLOJEM TiO<sub>2</sub>-FeZSM5

FeZSM5 pripremljen je homogenizacijom odvage FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O te neizmijenjenog ZSM5 zeolita u tarioniku u trajanju od 20 min. Smjesa je potom kalcinirana u mufolnoj peći.

Imobilizaciji smjese FeZSM5 te P25 TiO<sub>2</sub> na okrugle staklene nosače prethodi priprema dvaju prekursorskih solova, tzv. sol 1F te sol 396W. Sol 1F je nano-suspenzija amorfnih TiO<sub>2</sub> čestica, dobivena hidrolizom titanijeva izopropoksida u zakiseljenoj alkoholnoj otopini uz refluksiranje u trajanju od 48 h. Sol 396W priprema se hidrolizom tetraetil ortosilikata u vodi uz dodatak HCl-a kao katalizatora.

U konačnom koraku pripreme sola za nanošenje *spin-coating* tehnikom, u čašu s magnetskim miješalom dodaju se sol 1F, sol 396W, Levasil, etanol te odvaga fotokatalizatora. Nakon 5-10 min miješanja suspenzije, slijedi sonifikacija u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 10 min.

Staklene pločice koje su korištene za imobilizaciju fotokatalizatora oprane su, odmaščene etanolom te posušene u sušioniku.

Pločice se potom postavljaju na nosač *spin-coatera*. Zatim se na geometrijski centar pločice dodaje 750 µL pripremljene suspenzije te se postupak *spin coatinga* provodi pri 1500

o/min u trajanju od 30 s. Pločice s imobiliziranim slojevima potom se toplinski tretiraju na zraku pri 200 °C u trajanju od 2 h.

### 3.5. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA

Eksperimenti su se provodili u staklenom kotlastom reaktoru s vodenim hlađenjem volumena 175 mL, dok je volumen modelne otpadne vode E2 iznosio 90 mL. Reaktor je smješten ispod simulatora Sunčevog zračenja (Oriol Research Arc Lamp Source, Newport, SAD) s varijabilnom snagom zračenja. Homogenost ispitivane otopine osigurana je stalnim miješanjem pomoću tresilice. Eksperimenti su provedeni pri konstantnoj temperaturi, 25,0 (+/- 0,2) °C, što je bilo osigurano hlađenjem reakcijske smjese rashladnom vodom koja je cirkulirala kroz plašt (Slika 8.).



*Slika 8.* Reaktor

Provedba eksperimenta je tekla na sljedeći način:

1. podešavanje pH na željnu vrijednost dodatkom 0,1 NaOH M ili 0,1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> M. Početne pH vrijednosti varirale su od pH 3 do pH 7 (Tablice 2 i 3)
2. nakon toga je dodan određeni volumen oksidansa za postizanje njegove željene koncentracije. Koncentracije oksidansa varirale su od 5 mM do 50 mM (Tablice 2 i 3)

Tako pripremljena otopina prenesena je u šaržni reaktor u kojem se nalazila pločica sa nanesenim slojem fotokatalizatora, prema potrebi (tj. u slučaju  $\text{TiO}_2\text{-FeZSM5}$ ) određenog sastava (Tablica 3). Reakcija se prvo vodila 30 minuta u mraku kako bi se uspostavio ravnotežni sustav s obzirom na adsorpciju E2 na imobilizirani sloj fotokatalizatora. Nakon tih pola sata reakcijska smjesa se izložila simuliranom Sunčevu zračenju i eksperiment je proveden daljnjih 60 minuta. Uzorci su periodički uzimani iz reaktora (-30, 0, 15, 30, 45 i 60 min) te su odmah analizirani. Nakon provedenog eksperimenta pločice sa slojem fotokatalizatora su sušene na zraku te su provedeni testovi desorpcije kako bi se utvrdio mogući preostali udio E2 adsorbiran na imobiliziranom sloju fotokatalizatora.

Uklanjanje E2 u solar/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  procesu istraženo je punim faktorskim planom prikazanim u Tablici 2.

**Tablica 2.** Eksperimentalna matrica zadana punim faktorskim planom za solar/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  proces:

eksp. #	kodirane varijable		realne vrijednosti	
	$X_1$	$X_2$	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ , mM
1	-1	-1	3	5
2	0	-1	5	5
3	1	-1	7	5
4	-1	0	3	27,5
5	0	0	5	27,5
6	1	0	7	27,5
7	-1	1	3	50
8	0	1	5	50
9	1	1	7	50

Zadane su tri kodirane razine, -1, 0 te 1 za kodirane varijable  $X_1$  i  $X_2$ , odnosno za pH te koncentraciju  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Učinkovitost uklanjanja E2 u procesu solar/ $\text{TiO}_2\text{-FeZSM5}/\text{H}_2\text{O}_2$  istražena je matricom eksperimenata zadanom Box-Behnkenovim planom s tri nezavisne varijable. Eksperimentalna matrica prikazana je u Tablici 3.

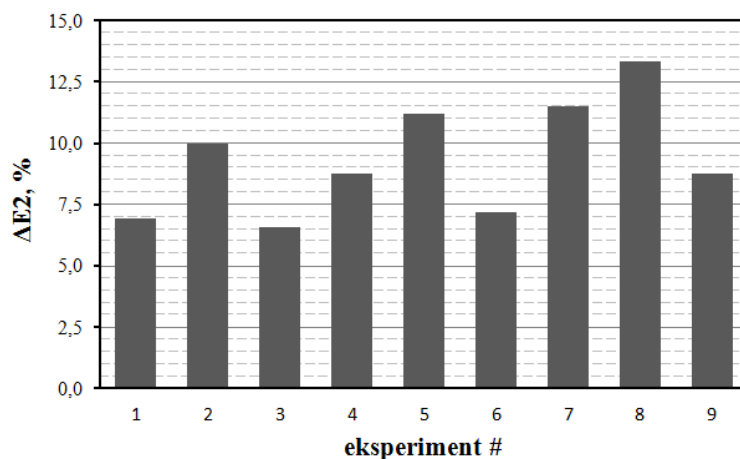
**Tablica 3.** Eksperimentalna matrica zadana Box-Behnkenovim planom za solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces:

eksp. #	kodirane varijable			realne vrijednosti		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ], mM	w(FeZSM5), %
1	0	-1	-1	5	5	5
2	-1	0	0	3	27,5	27,5
3	-1	0	0	3	27,5	27,5
4	0	1	1	5	50	50
5	-1	-1	-1	3	5	5
6	1	-1	-1	7	5	5
7	0	0	0	5	27,5	27,5
8	0	0	0	5	27,5	27,5
9	0	0	0	5	27,5	27,5
10	-1	1	1	3	50	50
11	1	1	1	7	50	50
12	0	-1	-1	5	5	5
13	-1	0	0	3	27,5	27,5
14	1	0	0	7	27,5	27,5
15	0	1	1	5	50	50



#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

Usporedba ostvarenog uklanjanja E2 u fotokatalitičkom procesu solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prema eksperimentalnoj matrici u Tablici 2 prikazana je na Slici 9.



*Slika 9.* Usporedba ostvarenog uklanjanja E2 u procesu solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ostvareno uklanjanje E2 u ispitivanom procesu solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kreće se u rasponu od 6,57 do 13,35%. Matematički model uklanjanja E2 u solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> može se opisati jednadžbom *M1*:

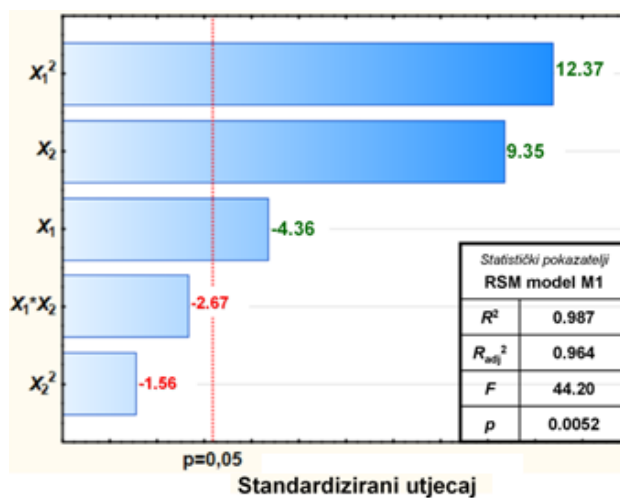
$$M1 \quad Y_1 = 11,18 - 0,78X_1 + 1,68X_2 - 0,59X_1 \times X_2 - 3,23X_1^2 + 0,48X_2^2$$

Valjanost modela procijenjena je analizom varijance (ANOVA) te su statistički parametri modela *M1* prikazani u Tablici 4.

**Tablica 4.** Statistički pokazatelji analize varijance (ANOVA) modela *M1* za predviđanje uklanjanja E2 u solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesu:

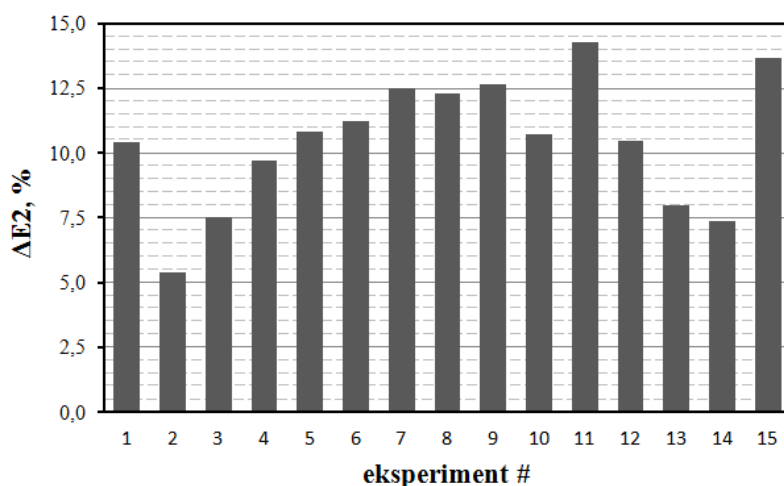
Statistička analiza varijance modela <i>M1</i>					
	SS	df	MSS	F	<i>p</i>
<b>Model</b>	43,37	5	8,67	44,69	0,0051
<i>X</i> <sub>1</sub>	3,68	1	3,68	18,97	0,0224
<i>X</i> <sub>2</sub>	16,97	1	16,97	87,43	0,0026
<i>X</i> <sub>1</sub> <sup>2</sup>	20,87	1	20,87	107,51	0,0019
<i>X</i> <sub>2</sub> <sup>2</sup>	20,87	1	20,87	107,51	0,0019
<i>X</i> <sub>1</sub> × <i>X</i> <sub>2</sub>	1,38	1	1,38	7,11	0,0759
Ostatak	0,58	3	0,19		
Ukupno	43,95	8			

Velika vrijednost koeficijenta determinacije modela *M1*,  $R^2 = 0,9868$  te korigiranog koeficijenta determinacije,  $R^2_{adj} = 0,9647$  ukazuju na točnost modela. Dobivene *F* i *p* vrijednosti u statističkoj analizi ukazuju na signifikantnost modela. Utjecajnost parametara modela može se analizirati pomoću Pareto dijagrama na Slici 10.



**Slika 10.** Pareto dijagram utjecaja procesnih parametara na uklanjanje E2 u solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesu

Prema numeričkim *p* vrijednostima te grafičke analize utjecajnosti pomoću Pareto dijagrama, može se zaključiti kako se parametar  $X_1^2$  pokazao najutjecajnijim dok su  $X_2$  te  $X_1$  manje utjecajni u procesu solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Slika 11.** Usporedba ostvarenog uklanjanja E2 u procesu solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ostvareno uklanjanje E2 u procesu solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Slika 11.) kreće se u rasponu od 5,4 do 14,3%, odnosno primjenom TiO<sub>2</sub>-FeZSM5 ostvareno je veće uklanjanje u usporedbi s P25 TiO<sub>2</sub>. Uklanjanje E2 u solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesu prikazano je modelom **M2**:

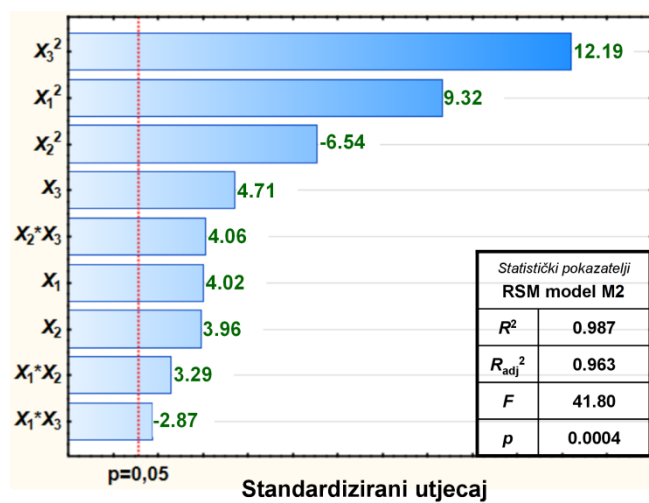
$$\begin{aligned}
 \mathbf{M2} \quad Y_2 = & 12,48 + 0,69X_1 + 0,68X_2 + 0,80X_3 + 0,8X_1 \times X_2 - 0,69X_1 \times X_3 + 0,98X_2 \times X_3 \\
 & - 2,34X_1^2 + 1,64 X_2^2 - 3,06X_3^2
 \end{aligned}$$

Analiza varijance modela **M2** prikazana je u Tablici 5.

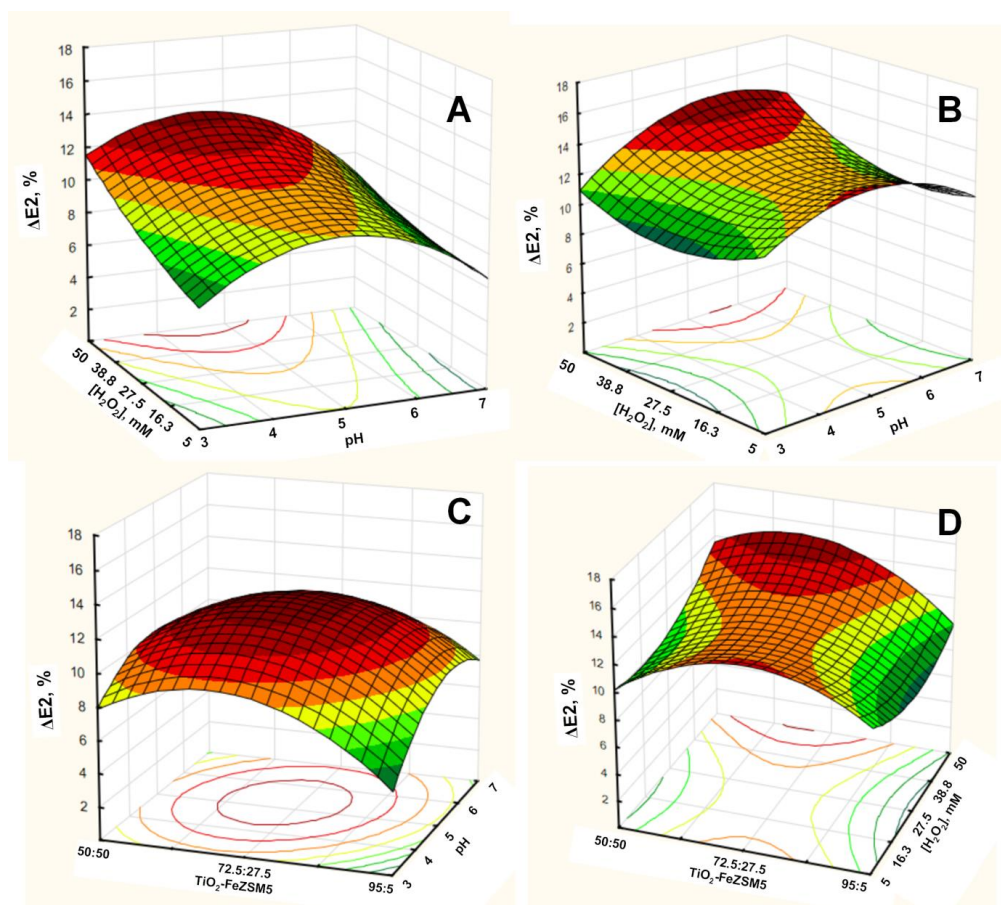
**Tablica 5.** Statistički pokazatelji analize varijance (ANOVA) modela **M2** za predviđanje uklanjanja E2 u solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesu:

Statistička analiza varijance modela <b>M1</b>					
	SS	df	MSS	F	<i>p</i>
<b>Model</b>	87,44	9	9,72	41,65	0,0004
<i>X</i> <sub>1</sub>	3,77	1	3,77	16,15	0,0101
<i>X</i> <sub>2</sub>	3,67	1	3,67	15,74	0,0107
<i>X</i> <sub>3</sub>	5,17	1	5,17	22,15	0,0053
<i>X</i> <sub>1</sub> <sup>2</sup>	20,28	1	20,28	86,94	0,0002
<i>X</i> <sub>2</sub> <sup>2</sup>	9,98	1	9,98	42,76	0,0013
<i>X</i> <sub>3</sub> <sup>2</sup>	34,66	1	34,66	148,56	<0,0001
<i>X</i> <sub>1</sub> × <i>X</i> <sub>2</sub>	2,53	1	2,53	10,84	0,0217
<i>X</i> <sub>1</sub> × <i>X</i> <sub>3</sub>	1,92	1	1,92	8,22	0,0351
<i>X</i> <sub>2</sub> × <i>X</i> <sub>3</sub>	3,84	1	3,84	16,47	0,0097
Ostatak	1,17	5	0,23		
Ukupno	88,61	14			

Grafički prikaz utjecajnosti parametara modela M2 prikazan je na Slici 12.



Slika 12. Pareto dijagram utjecajnosti procesnih parametara u procesu solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

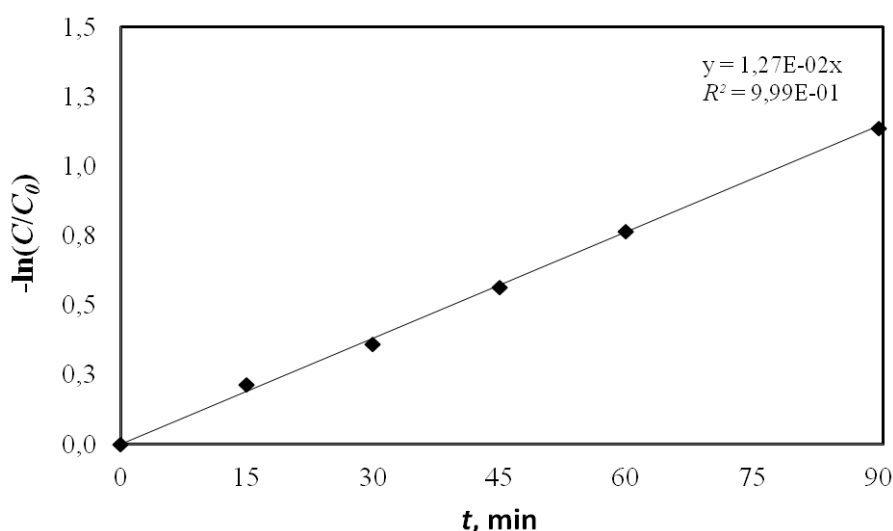


Slika 13. 3D dijagrami utjecaj procesnih parametara u solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (A) i solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (B, C i D) na razgradnju E2

U procesu solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> svi istraživani parametri su utjecajni, s time da je parametar  $X_3^2$  najutjecajniji, što ukazuje na velik značaj udjela FeZSM5 u istraživanom procesu. Stoga možemo zaključiti kako Fentonov proces igra važnu ulogu u fotokatalitičkoj razgradnji E2 u modelnom sustavu. Iz 3D dijagrama utjecaja procesnih parametara na Slici 13. vidljivo je kako procesima općenito pogoduje pH oko 5 te čim veća koncentracija peroksida.

Optimalni udio FeZSM5 u katalizatoru korištenom i u solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesu iznosi 33,36% dok je optimalan pH = 5,5 a koncentracija te [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50 mM.

Ostvareno uklanjanje E2 u oba procesa nakon 90 min fotokatalitičke obrade je razmjerno maleno, što ukazuje na potencijalnu kompetitivnu razgradnju acetonitrila koji je korišten kao kootapalo za povećanje topljivosti E2. Na Slici 14. prikazana je kinetika uklanjanja acetonitrila u solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5 (33,36%)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesu.



**Slika 14.** Konverzija acetonitrila u procesu solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5(33,36%)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri optimalnim uvjetima (pH = 5,5, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50 mM, w(FeZSM5) = 33,36%)

Vidljivo je kako se u procesu vrlo učinkovito uklanja acetonitril, što je uzrok smanjenoj aktivnosti prema E2.

## 5. ZAKLJUČAK

Utvrđeno je da se primjenom navedenog procesa tijekom 90 minuta fotokatalitičke razgradnje ostvaruje razmjerno malo uklanjanje E2 zbog kompetitivne razgradnje acetonitrila koji je korišten kao kootapalo za povećanje topljivosti E2. Modelom M1 za solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces precizno je opisan istraživani sustav ( $R^2=0,9868$ ), a ostvareno je uklanjanje E2 u rasponu od 6,57 do 13,35%, dok je modelom M2 za solar/TiO<sub>2</sub>-FeZSM5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces ostvareno je veće uklanjanje E2 u usporedbi s rezultatima M1, od 5,4 do 14,3%. Odnosno, TiO<sub>2</sub>-FeZSM5 ostvario je veće uklanjanje u odnosu na čisti P25 TiO<sub>2</sub>. Unutar ispitivanog raspona parametara ustanovljeno je da su svi ispitivani parametri imaju utjecaj na učinkovitost procesa, ali najutjecajniji je udio FeZSM5 u katalizatoru. Optimalni maseni udio FeZSM5 u smjesti FeZSM5/P25 iznosi 33,36% te je pH = 5,5 optimalan za razgradnju u istraživanom procesu.

## 6. LITERATURA

1. Onda, K., LoBuglio, J., Bartram, J., Global Access to Safe Water: Accounting for Water Quality and the Resulting Impact on MDG Progress, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2012., srt. 880-894.
2. Mnif, W., Hassine, A. I. H., Bouaziz, A., Bartegi, A., Thomas, O., Roig, B., Effect of Endocrine Disruptor Pesticides, *Int. J. Environ. Res. Public Health.*, 8(6) (2011) 2265–2303.
3. National Institute of Environmental Health Sciences, *Environmental Health Perspectives*, 103 (1995) 83-87.
4. Segars, J., Driggers, P., Estrogen action and cytoplasmic signaling cascades. Part I., Membrane-associated signaling complexes, *Trends Endocrinol Metab.*, 13 (2002) 349-354.
5. Narodne novine, 1681, Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, prema članku 60. Stavka 3. Zakona o vodama
6. World Health Organization (WHO): Diarrhoeal disease, Fact sheet Number 330, 2013.
7. <http://www.conserve-energy-future.com/sources-and-causes-of-water-pollution.php> (pristup 19. srpnja 2016.)
8. <http://www.lenntech.com/water-pollutants-faq.htm> (pristup 19. srpnja 2016.)
9. [http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pri\\_substances.htm](http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pri_substances.htm) (pristup 19. srpnja 2016.)
10. [http://europa.eu/rapid/press-release\\_IP-12-88\\_en.htm](http://europa.eu/rapid/press-release_IP-12-88_en.htm) (pristup 19. srpnja 2016.)
11. Virkutyte, J., Varma, S. R., Jegatheesan, V., *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater, Integrated Environmental Technologies series, IWA Publ., New York, 2010., str.13-15,19.*
12. World Health Organization, *Pharmaceuticals in Drinking-water, Public Health and Environment water, Sanitation, Hygiene and Health* (2011)9.
13. Vrčec, V., *Lijekovi u okolišu, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb*
14. Babić, S., *Razvoj naprednih analitičkih metoda za određivanje farmaceutika u okolišu, [Z]projekti, Ministarstvo znanosti obrazovanja i športa, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.*

15. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=18448#top> (pristup 20. srpnja 2016.)
16. Ropero, A. B., Alonso-Magdalena, P., Ripoll, C., Fuentes, E., Nadal, A., Rapid Endocrine Disruption: Environmental Estrogen Actions Triggered Outside the Nucleus. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, Elsevier Ltd., 2006., str.102,163.
17. Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K., Walter, P., *Molecular Biology of the Cell*, 4th edition, Garland Science, New York, 2002.
18. Toran-Allerand, C. D., Tinnikov, A. A., Singh, R. J., Nethrapalli, I. S., *17 $\alpha$ -Estradiol: A Brain-Active Estrogen?*, Endocrinology site, New York (2011)
19. Lewis, R. J. Sr., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 15.izd., John Wiley & Sons, New York , 2007., str. 512.
20. Karlson, P., *Biokemija za studente kemije i medicine*, 8.izd., Školska knjiga, Zagreb, 1993., str. 340.
21. Briški, F., *Zaštita okoliša, interna skripta Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije*, 2013., str. 34-49.
22. Kunst, B., Esih, I., Ciković, N., *Vježbe iz fizikalne kemije, interna skripta Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije*, Zagreb, 2014.
23. Lončarić Božić, A., *Obrada industrijskih otpadnih voda, ppt prezentacija, Fakultet kemijskoj inženjerstva i tehnologije*, Zagreb, 2014.
24. <http://www.thomasnet.com/articles/chemicals/wastewater-chemical-treatment> (9. kolovoza 2016.)
25. Von Gunten, U., Oleveras, Y., *Kinetics of the Reaction between Hydrogen Peroxide and Hypobromous Acid: Implication on Water Treatment and Natural Systems*, *Water Research*, 1997., str. 900-906.
26. Munka, S., *Pročišćavanje otpadnih voda-danas i sutra*, 4893/PT (2008)
27. Andreozzi, R., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, *Catal. Today*, 53 (1999) 51-59.
28. Jović, F., Tomašić, V., *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka*, *Kem. Ind.*60 (2011.) 387-403
29. Hanaor, Dorian A. H.; Sorrell, Charles C., *Sand Supported Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for Water Decontamination Applications*, *Adv. Eng. Mater.*, 16(2) (2014) 248–254.
30. Mokhbi, Y., Korichi, M., Sidrouhou, H.M., Chaouche, K., *Treatment heterogeneous*



- Photocatalysis, Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>, *Energy Procedia*, 50 (2014) 559-566.
31. Telles Benatti, C., Granhen Tavares, C. R., Fenton's Process for the Treatment of Mixed Waste Chemicals, Faculdade Ingá – UNINGÁ, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Brazil, str. 248-250.
  32. Barbusiński K., Fenton reaction-controversy concerning the chemistry, *Ecol. Chem. Eng. S*, 6(3) (2009) 348-350.
  33. Tom lin son, A. A. G., *Modern zeolites*, Trans Tech Publications LTD, Switzerland (1998) 1-3, 11-17, 38-54.
  34. US Geological Survey: *Mineral Commodity Summaries: Zeolites (Natural)*(2016)
  35. Auerbach, S. M., Carrado, A. K., Dutta, P. K., Dekker, M., *Handbook of Zeolites Science and Technology*, 2003., str. 357.
  36. Van der Gaag, F. J., *ZSM-5 type zeolites: Synthesis and use in gasphase reactions with ammonia*, Institutional Repository, 1987., str. 1-5, 18.
  37. Pfaff, S., Salopek, B., *Primjena planiranja eksperimenta u oplemenjivanju mineralnih sirovina*, *Kem. Ind.* 16 (2004) 97-106.
  38. Box, G. E. P., Wilson, K. B., *On the experimental attainment of optimum conditions*, *J. R. Stat. Soc., Series B*, 13(1) (1951) 1-45.
  39. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3362.htm> ( pristup 9. rujna 2016.)
  40. Settle, F.A., *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Prentice Hall, 1997., str. 590.
  41. Harley, J., Nel, W., Pretorius, V., *Flame Ionization Detector for Gas Chromatography*, 4 (1958) 87-104.
  42. Surujlal-Naicker, S., Kumar Gupta, S., Bux, F., *Evaluating the Acute Toxicity of Estrogen Hormones and Wastewater Effluents Using Vibrio fischeri*, *Himan and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, Taylor & Francis Group, 2014., str. 1094-1097

## **ŽIVOTOPIS**

### ***Osobni podaci***

*Ime i prezime:* Barbara Kalebić

*Datum rođenja:* 14.12.1994.

*Adresa:* Maretićeva 5, Utrina, Novi Zagreb

*Telefon:* 098 948 0398

*E-mail:* kalebicbarbara@gmail.com

### ***Obrazovanje***

2009.-2013. Srednja stručna sprema

*Prva gimnazija u Zagrebu*

*opći smjer*

### ***Radno iskustvo***

travanj 2016. *Fremantlemedia Hrvatska d.o.o.*

koordinatorica publike na *Supertalentu*

kolovoz 2015. *Jamnica d.d.*, kontrolno-analitički laboratorij *Jana*,

praksa-rad na mjestu kemijskog tehničara

2014.- *Zamjenica članice Savjeta mladih grada Zagreba*

travanj 2013. *Insig2*, Međunarodna konferencija za digitalnu forenziku – recepcija, garderoba, rad kao tehničko osoblje

2012.- *Civitas Zagreb*, udruga za promicanje civilnog društva putem medija, volonterka

2005.- *Romane Droma (Romski Putevi)*, udruga za promicanje romske kulture, volonterka

### ***Poznavanje jezika***

*Engleski jezik* (pisanje-vrlo dobro, čitanje-vrlo dobro, govor-vrlo dobar)

*Francuski jezik* (DELF B1)

### ***Rad na računalu***

Dobro vladanje *Microsoft Office* alatima, poznavanje programa *Wolfram Mathematica 7 for students* i programa *MATLAB*.

### ***Ostalo***

Sudjelovanje na *Lidranu* na državnoj razini s dramom Radovana Ivšića *Kralj Gordogan*.

Sudjelovanje na međunarodnom natjecanju *Des mots pour voir* s opisom slike *Nuit étoilée sur le Rhône* cijenenog Vincenta Van Gogha na francuskoj jeziku te prolazak u 30 najboljih radova s osvojenom sporednom nagradom.