

# Primjena Fentonu sličnih procesa u razgradnji mikroplastike

---

**Skender, Dora**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:703773>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-01**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dora Skender

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2023.

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

Kandidatkinja **Dora Skender**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 07. srpnja 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Lidija Furač, v. pred., Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Kristina Tolić Čop, asistent, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Diplomski ispit održat će se dana: 12. srpnja 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dora Skender

**PRIMJENA FENTONU SLIČNIH PROCESA U RAZGRADNJI  
MIKROPLASTIKE**

DIPLOMSKI RAD

**Mentor:** doc. dr. sc. Matija Cvetnić

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

1. doc. dr. sc. Matija Cvetnić
2. izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić
3. dr. sc. Lidija Furač, v. predavač

Zagreb, srpanj 2023.



*Ovaj rad izrađen je u sklopu projekta „Primjena naprednih tehnologija obrade voda za uklanjanje mikroplastike“ (IP-2019-04-9661) Hrvatske zaklade za znanost na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.*

## **Zahvala**

*Zahvaljujem se mentoru, doc. dr. sc. Matiji Cvetniću što me primio pod mentorstvo i omogućio izradu ovog rada te prenio mnoga znanja, kako za izradu ovoga rada, tako i tijekom mog cjelokupnog studiranja. Veliko hvala njegovom nesebičnom i otvorenom pristupu zbog kojeg su mnogi zadaci na fakultetu bili olakšani.*

*Veliko hvala asistentici Kristini Bule Možar, mag. ing. oecoing, na velikoj pomoći, savjetovanju, danim smjernicama i uputama tijekom provedbe pokusa u laboratoriju i tijekom izrade ovog rada. Veliko hvala na strpljivosti i uloženom vremenu.*

*Hvala mojim kolegicama i prijateljicama koje su mi pružile pomoć i podršku tijekom pisanja rada, ali i uljepšale studentske dane te olakšale studiranje.*

*Posebno zahvaljujem svom suprugu Tomislavu koji me uvijek motivirao, poticao i vjerovao u mene tokom studiranja i pisanja ovog rada. Hvala mu na strpljivosti, podršci, razumijevanju i velikoj ljubavi koja mi je pružena u svakom trenutku mog školovanja na fakultetu.*

*Hvala i mojim roditeljima, braći i sestrama na velikoj podršci, hrabrenju, motiviranju i razumijevanju. Hvala im što su vjerovali u mene i omogućili mi neometano i bezbrižno studiranje. Hvala i svim dugogodišnjim prijateljima i prijateljicama koji su bili uz mene kao i uvijek pružajući mi podršku i razumijevanje.*

*Najveće hvala dragom Bogu koji mi je udijelio ljubav prema ovom zvanju i koji me pratio svojim blagoslovom tijekom mog studiranja i pisanja ovog rada dajući mi mudrost, snagu i veliko strpljenje za sve izazove koji su me na tom putu pratili.*

## SAŽETAK

Upotreba plastike iz godine u godinu sve više raste zbog čega je i sve veća njena prisutnost u okolišu uslijed neadekvatnog zbrinjavanja. Posebnu zabrinutost predstavlja mikroplastika zbog svoje veličine i drugih svojstava te štetnog učinka koje ima na cjelokupni ekosustav.

Zbog manjka učinkovitosti dosadašnjih metoda za uklanjanje mikroplastike iz okoliša, razmotrena je primjena naprednih oksidacijskih procesa. To su procesi u kojima dolazi do stvaranja reaktivnih radikala koji su u mogućnosti potpuno ili djelomično razgraditi organske onečišćujuće tvari među kojima je i mikroplastika.

U ovome radu ispitana je primjena Fentonu sličnog procesa koji koristi nula valentno željezo kao katalizator za razgradnju mikroplastike polietilena niske gustoće, polipropilena i poli(vinil-klorida). Eksperimenti su provedeni prema potpunom faktorskom planu, a ispitana su 3 numerička faktora: pH vrijednost, omjer  $\text{Fe}^0$  i MP te omjer  $\text{Fe}^0$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na tri razine (-1, 0 i 1). Za karakterizaciju mikroplastike koristila se FTIR spektroskopija, a za analizu vodenog medija provedena je TOC analiza. Na temelju dobivenih rezultata, određeni su optimalni uvjeti razgradnje za svaku vrstu plastike.

Dobiveni rezultati pokazali su kako ispitani napredni oksidacijski proces nije uzrokovao potpunu mineralizaciju niti jedne mikroplastike. Nakon provedbe Fentonu sličnog procesa, došlo je do minimalne površinske razgradnje mikroplastike polietilena niske gustoće i polipropilena dok je kod mikroplastike poli(vinil-klorida) uočena djelomična razgradnja. Iako nije došlo do potpune razgradnje ispitivanih mikroplastika, zaključeno je da učinkovitost Fentonu sličnog procesa ovisi o svim ispitivanim parametrima te da najveći utjecaj na učinkovitost Fentonu sličnog procesa ima pH vrijednost.

**Ključne riječi:** mikroplastika, polietilen niske gustoće, polipropilen, poli(vinil-klorid), napredni oksidacijski procesi, Fentonu sličan proces, nula valentno željezo

## ABSTRACT

The use of plastic is increasing through the years causing its wide presence in the environment due to inadequate disposal. Microplastics present the biggest concern because of its size, other properties and because of the harmful effect they have on the entire ecosystem.

Due to the lack of efficiency of the current methods for removing microplastics, the application of advanced oxidation processes was considered. These are processes that lead to the formation of reactive radicals that can completely or partially decompose pollutants, including microplastics.

This paper examines the application of Fenton-like process using zero-valent iron for the degradation of microplastics of low-density polyethylene, polypropylene and poly(vinyl-chloride). The experiments were conducted according to full factorial design and 3 numerical factors were observed: the pH value, the ratio of  $\text{Fe}^0$  and MP, and the ratio of  $\text{Fe}^0$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  at three levels (-1, 0 and 1). FTIR spectroscopy was used to characterize these types of plastics. For the aqueous medium, TOC analysis was performed. Based on the obtained results, the optimal conditions that cause degradation of each type of plastic were determined.

The obtained results showed that examined advanced oxidation process did not cause complete mineralization of any type of plastic. After the implementation of the Fenton-like process, there was minimal surface degradation of low-density polyethylene and polypropylene microplastics while partial degradation was observed with poly(vinyl-chloride) microplastics. Although the tested microplastics did not completely decompose, it was concluded that the effectiveness of the Fenton-like process depends on all the tested parameters and that the pH value has the greatest influence on the effectiveness of the Fenton-like process.

**Key words:** microplastics, low-density polyethylene, polypropylene, poly(vinyl-chloride), advanced oxidation process, Fenton-like process, zero valent iron



# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Plastika .....	2
2.1.1. Polietilen.....	2
2.1.2. Polipropilen .....	3
2.1.3. Poli(vinil-klorid).....	5
2.2. Mikroplastika.....	6
2.2.1. Podjela mikroplastike .....	6
2.2.2. Mikroplastika u okolišu.....	7
2.2.3. Štetni učinci mikroplastike .....	8
2.3. Metode uklanjanja mikroplastike iz vode.....	9
2.3.1. Fizikalne metode uklanjanja mikroplastike.....	10
2.3.2. Kemijske metode uklanjanja mikroplastike .....	10
2.3.3. Biološke metode uklanjanja mikroplastike.....	11
2.3.4. Fotorazgradnja.....	12
2.3.5. Toplinska razgradnja.....	13
2.4. Napredni oksidacijski procesi.....	13
2.4.1. Fenton procesi .....	16
2.4.2. Fentonu sličan proces uz nula valentno željezo kao katalizator .....	18
2.4.3. Učinak Fenton procesa na razgradnju mikroplastike .....	20
2.5. Metode analize mikroplastike.....	22
2.5.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	22
2.5.2. Analiza ukupnog organskog ugljika (TOC analiza) .....	24
2.6. Dizajn eksperimenta .....	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	27
3.1. Materijali i oprema .....	27
3.1.1. Mikroplastika.....	27
3.1.2. Kemikalije .....	27
3.1.3. Mjerni instrumenti .....	27
3.2. Metode rada.....	28
3.2.1. Priprema mikroplastike .....	28
3.2.2. Dizajn eksperimenta .....	29
3.2.4. FTIR-ATR spektroskopija .....	32
3.3.5. TOC analiza.....	33
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	34

4.1. Karakterizacija početne mikroplastike .....	34
4.2. Dizajn eksperimenta i određivanje optimalnih uvjeta razgradnje .....	38
4.2.1. Analiza značajnih parametara Fentonu sličnog procesa u razgradnji LDPE MP-a .....	39
4.2.2. Analiza značajnih parametara Fentonu sličnog procesa u razgradnji PP MP-a.....	42
4.2.2. Analiza značajnih parametara Fentonu sličnog procesa u razgradnji PVC MP-a .....	45
4.2.3. Optimalni uvjeti Fentonu sličnog procesa u razgradnji LDPE, PP i PVC MP-a.....	48
4.3. Rezultati FTIR-ATR spektroskopije pri optimalnim uvjetima .....	50
4.4. Rezultati TOC analize .....	55
5. ZAKLJUČAK .....	57
6. LITERATURA .....	59
ŽIVOTOPIS .....	70

# 1. UVOD

Plastika je sveprisutna i široko rasprostranjena na potrošačkom tržištu zbog svojih povoljnih svojstava poput male težine, kemijske stabilnosti, izdržljivosti i niske cijene. Globalna proizvodnja plastike se procjenjuje na oko 300 milijuna tona godišnje, a zabrinutost predstavlja njezina učestala prisutnost u svim dijelovima ekosustava.<sup>1,2</sup> Samo mali dio plastike se obnavlja i ponovno koristi dok se većina plastike odlaže na odlagališta ili nerijetko direktno u okoliš. Plastični proizvodi se mogu razgraditi na male plastične čestice kombiniranim djelovanjem fizikalnih, kemijskih ili bioloških procesa u okolišu, od kojih one s promjerom manjim od 5 mm nazivamo mikroplastikom (MP).<sup>2</sup> Čestice MP-a zbog svoje male veličine lako migriraju između zraka, vode, tla i mnogih ekosustava te tako ulaze i u hranidbeni lanac gdje postaju prijatna živim organizmima i čovjeku. Upravo zbog njene štetnosti, potrebno je smanjiti ili ukloniti prisutnost MP-a u okolišu.<sup>2</sup>

Postoje različite metode za uklanjanje MP-a iz vodenih sustava, no nisu se pokazale potpuno učinkovitima zbog čega se u novije vrijeme sve više traže metode koje će biti učinkovitije te ekološki i ekonomski prihvatljivije. Sve veću pozornost izazivaju napredni oksidacijski procesi (engl. *advanced oxidation processes*, AOP).<sup>3</sup> AOP-i se uspješno primjenjuju za uklanjanje i razgradnju različitih onečišćujućih organskih tvari zbog čega se sve više razmatra njihova primjena u razgradnji MP-a. Osim razgradnje, AOP-i se mogu koristiti i kao predtretman konvencionalnim metodama uklanjanja gdje pretvaraju MP u spojeve kraćih polimernih lanaca odnosno manje molekulske mase čime se olakšava njihova daljnja razgradnja.<sup>4</sup>

U ovome radu provedeno je ispitivanje učinkovitosti Fentonu sličnog procesa koji koristi nula valentno željezo kao katalizator za razgradnju različitih vrsta MP-a. Ispitivanje je provedeno na uzorcima MP-a polietilena niske gustoće (LDPE), polipropilena (PP) i poli(vinil-klorida) (PVC) veličine čestica manje od 90  $\mu\text{m}$ . Cilj rada bio je odrediti učinkovitost ispitivanog AOP-a na razgradnju navedenih vrsta MP-a te odrediti optimalne uvjete procesa za svaku vrstu MP-a. Eksperimenti su provedeni prema potpunom faktorskom planu. Pri određivanju optimalnih uvjeta, praćen je utjecaj tri parametara: pH vrijednost, masa nula valentnog željeza ( $\text{Fe}^0$ ), i volumen vodikovog peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Za karakterizaciju LDPE, PP i PVC MP-a, provedena je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), a za analizu vodenog medija je primijenjena analiza ukupnog organskog ugljika (engl. *total organic carbon*, TOC).

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Plastika

Plastika je sintetski polimerni materijal velike molekulske mase sastavljen od organskih spojeva kao što su etilen, vinil-klorid, vinil-acetat itd.<sup>5</sup> Svaki polimerni materijal sastoji se od mnogo jednostavnih molekula koje se ponavljaju u strukturnim jedinicama – monomerima. Ponavljajuće jedinice se najčešće sastoje od ugljika i vodika, ali mogu sadržavati i kisik, dušik, sumpor, klor i druge nemetale.<sup>6</sup> Jedna molekula polimera može sadržavati stotinu do milijun monomera i može imati linearnu, razgranatu ili mrežastu strukturu. Atomi su u polimernim molekulama povezani kovalentnim vezama, a sekundarne veze povezuju skupine polimernih lanaca čineći tako polimerni materijal.<sup>6</sup> Svojstva i fizikalno stanje pojedine vrste plastike ovisi o vrsti i broju monomera u polimernoj strukturi.<sup>5</sup>

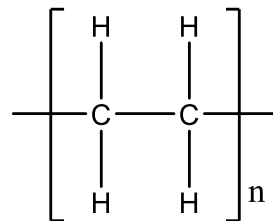
Plastika se lako prelijeva i oblikuje, obično primjenom topline ili mehaničke sile. To svojstvo plastičnosti, često se nalazi u kombinaciji s drugim svojstvima poput niske gustoće, električne vodljivosti, prozirnosti i žilavosti što omogućuje nastanak širokog spektra proizvoda.<sup>7</sup> Glavna komercijalna upotreba plastike uključuje ambalažu, konstrukcijske dijelove, električne i elektroničke komponente, dijelove namještaja, automobilske dijelove i dr.<sup>5</sup> U mnogim plastičnim proizvodima polimer je samo jedan od sastojaka. Kako bi se došlo do karakterističnih svojstava plastičnih proizvoda, u polimer se dodaju različiti aditivi tijekom obrade i proizvodnje. Najčešće korišteni aditivi su plastifikatori, bojila i stabilizatori.<sup>7</sup> Proizvodnja plastike postigla je najveći uspon tijekom drugog svjetskog rata zbog potrebe za očuvanjem oskudnih prirodnih resursa te je u tom vremenu proizvodnja u Sjedinjenim Američkim Državama narasla za čak 300%.<sup>8</sup> Tek 60-tih godina prošlog stoljeća, počela je zabrinutost zbog plastičnog otpada budući da plastika dugo zaostaje u okolišu te time predstavlja izvor globalnog onečišćenja okoliša.<sup>8</sup> Vrste plastika koje se najčešće proizvode i koriste su polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC) i poli(etilen-tereftalat) (PET).<sup>9</sup>

#### 2.1.1. Polietilen

Polietilen je najjednostavniji polimer koji nastaje polimerizacijom etilena. Ponavljajuća jedinica etilena prikazana je na slici 1. Polietilen pripada skupini poliolefinskih smola te je najčešće korištena plastika u svijetu.<sup>10</sup> Prema razlici u molekulskoj masi, kristalnosti, odnosno gustoći i granjanju, polietilen se može podijeliti u dvije skupine koje se značajno razlikuju u fizikalnim svojstvima. To su polietilen niske gustoće (engl. *low-density polyethylene*, LDPE) i polietilen

visoke gustoće (engl. *high-density polyethylene*, HDPE). Različite strukture između LDPE-a i HDPE-a rezultiraju razlikama u njihovoj fleksibilnosti i žilavosti, a time i u njihovoj primjeni.<sup>11</sup>

LDPE se pripravlja visokotlačnom polimerizacijom etilena uz prisutnost oksidnih inicijatora.<sup>10,12</sup> Njegova relativno niska gustoća je posljedica prisutnosti grananja u lancu. U njegovoj strukturi se tako izmjenjuju dugi i kratki lanci, a stupanj kristalnosti mu je u rasponu od 50 do 60%. Zbog navedenog, LDPE posjeduje svojstva poput neprozirnosti, netoksičnosti, vlačne čvrstoće, krutosti, kemijske otpornosti te fleksibilnosti čak i pri niskim temperaturama.<sup>12</sup> Kemijski nije reaktivan na sobnoj temperaturi, otporan je na vlagu, no nije otporan na djelovanje kisika kao i na oksidirajuća sredstva, a neka otapala ga mogu omekšati ili uzrokovati bubrenje. LDPE se može koristiti na temperaturama do 95°C jer na 100°C omekšava. Svojstvo omekšavanja pri 100°C omogućava laku obradu LDPE-a.<sup>12,13</sup>



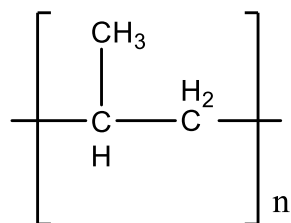
**Slika 1.** Ponavljajuća jedinica polietilena.

LDPE se često koristi zbog svojih svestranih svojstava, a najčešće se koristi za proizvodnju ambalaža za pakiranje (osobito hrane) i plastičnih vrećice za prehrambene i neprehrambene artikle. Također, koristi se kao zaštitni premaz na papiru, tekstilu i drugoj plastici.<sup>12</sup> Međutim, usprkos navedenim prednostima, LDPE je slabo razgradiv što predstavlja problem za okoliš i remeti ekosustav. Neka istraživanja su pokazala kako LDPE čak i nakon 12 godina u vlažnom tlu ima nepromijenjenu masu.<sup>12</sup> Razlog tome je inertni C-C lanac i velika molekulska masa.<sup>14</sup>

### 2.1.2. Polipropilen

Polipropilen (PP) je sintetička smola izgrađena polimerizacijom propilena. Ponavljajuća jedinica propilena prikazana je na slici 2. PP kao i LDPE pripada poliolefinima, a zbog lakog oblikovanja i ekstrudiranja dio je mnogih plastičnih proizvoda koji zahtijevaju žilavost, fleksibilnost, malu težinu i otpornost na toplinu. Osim toga, PP je kemijski inertan te vodootporan. U praktičnoj primjeni, značajan je samo izotaktički oblik PP-a u kojemu se sve metilne skupine nalaze s iste strane polimernog lanca. Izotaktički PP se proizvodi pri niskim temperaturama i tlakovima uz Ziegler-Natta katalizator. PP ima slična svojstva kao i PE, no ima višu temperaturu

taljenja (170 °C), tvrdi je i malo je osjetljiviji na oksidaciju.<sup>15</sup> Prisutnost tercijarnih ugljika u izotaktičkom PP-u uvelike povećava njegove oksidacijske mogućnosti. Oksidacija PP-a uzrokuje promjenu njegovih fizikalnih i mehaničkih svojstava kao što su polaritet površine, površinska napetost i adhezija.<sup>16</sup>



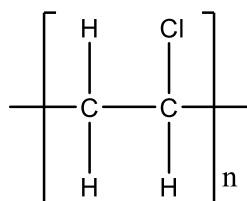
**Slika 2.** Ponavljajuća jedinica polipropilena.

Što se tiče upotrebe, velik dio PP-a se taljenjem izvlači u vlakna za upotrebu u industrijskom i kućanskom tekstilu. Polipropilenska vlakna se nalaze u kućnom namještaju kao što su presvlake i tepisi, a koriste se i kao netkane tkanine za medicinsku primjenu i u građevinarstvu. PP se puhanjem oblikuje u boce za pohranu pića, hrane, šampona i drugih tekućina, a može se nalaziti i u mnogim proizvodima kao što su kućišta uređaja i automobilske baterije, igračke, posude za hranu i dr. Kada dođe do savijanja tankog dijela lijevanog PP-a više puta, formira se molekularna struktura koja podnosi dodatna savijanja bez uništavanja, što znači da PP ima veliku otpornost na zamor.<sup>15</sup>

Stopa recikliranja PP-a nakon upotrebe je u cijelom svijetu oko 1 %, <sup>17</sup> što znači da ogromne količine PP-a pronalaze svoj put do odlagališta, što dodatno otežava problem plastičnog onečišćenja. Da bi se prirodno razgradio, PP-u treba i do 30 godina. Zbog toga, jedini održivi način rješavanja PP otpada je kroz nove pristupe koji bi uzrokovali razgradnju PP-a.<sup>17</sup>

### 2.1.3. Poli(vinil-klorid)

Poli(vinil-klorid) (PVC) se proizvodi masovnom, suspenzijskom ili emulzijskom polimerizacijom monomera vinil-klorida ( $\text{CH}_2\text{-CHCl}$ ) uz slobodne radikale kao inicijatore. Ponavljajuće jedinice vinil-klorida prikazane su na slici 3.<sup>18</sup>



**Slika 3.** Ponavljajuća jedinica PVC-a.

PVC se lako termički i mehanički obrađuje (lijepljenje, abrazija, glodanje, savijanje) stoga su na tržištu dostupne i tvrde i mekane, fleksibilne vrste PVC-a. Tako se njegova svojstva mogu prilagoditi individualnim potrebama. Osim toga, PVC može podnijeti velika opterećenja i pritiske te je upotrebljiv na visokim i na niskim (negativnim) temperaturama. Ono što ga također čini vrlo upotrebljivim je to što nije osjetljiv na destruktivne učinke vlage, ne upija masnoće i kemikalije zbog čega ne stvara povoljnu okolinu za nakupljanje patogenih mikroorganizama te nije toksičan.<sup>19</sup>

Zbog sadržaja klora u svojoj strukturi, PVC ima nizak koeficijent prolaza topline i nije zapaljiv. Nadalje, PVC je vrlo otporan na oksidativne reakcije za razliku od ostalih vrsta plastike koje se sastoje samo od ugljika i vodika i zbog toga su osjetljivije na propadanje oksidacijom. Upravo zbog tih svojstava, PVC se koristi kao izolatorski materijal.<sup>19,20</sup> On je otporan i na kiseline, lužine i gotovo sve anorganske kemikalije te se teško otapa u većini organskih otapala (osim aromatskih ugljikovodika, ketona i cikličkih etera). Zbog svojstva otpornosti na djelovanje kemikalija, PVC se koristi u kanalima za ispušne plinove, u bocama za plinove, cijevima i plastičnim crijevima. PVC je kemijski stabilan materijal koji ne pokazuje velike promjene u molekularnoj strukturi tijekom vremena. Njegova deformacija uzrokovana puzanjem je znatno niska u usporedbi s drugim plastikama poput PE-a ili PP-a zbog ograničenog molekularnog kretanja na normalnoj temperaturi.<sup>20</sup> PVC nije prikladan za injekcijsko prešanje proizvoda velikih dimenzija jer je njegova viskoznost taline relativno visoka. S druge strane, viskoelastično ponašanje rastaljenog PVC-a stabilno je i manje ovisno o temperaturi, stoga se PVC koristi kao materijal za kućišta, za poljoprivredne filmove, presvlake od imitacije kože te zavjese za tuširanje.<sup>18,20</sup> No unatoč njegovoj globalnoj upotrebi, PVC se smatra jednom od najtoksičnijih vrsta plastike na

tržištu budući da sadrži klor koji često štetno utječe na okoliš.<sup>21</sup> Među mikroplastikom, PVC je polimer koji ima izvanrednu otpornost na razgradnju te zbog tog svojstva predstavlja ozbiljnu opasnost za okoliš tijekom proizvodnje i odlaganja otpada.<sup>22</sup>

## **2.2. Mikroplastika**

Onečišćenje plastikom jedan je od aktualnih problema koji mijenja okoliš na globalnoj razini te uzrokuje negativne posljedice na žive organizme. Posljednjih desetljeća, veliku zabrinutost predstavlja plastika male veličine poput mikroplastike (MP) i nanoplastike (NP) zbog njihovih potencijalno štetnih bioloških učinaka. MP se definira kao čestice veličine manje od 5 mm dobivene od plastike različitog porijekla i sastava kao što su već navedene PE, PP, PVC, PS, PET, ali i mnoge druge kao što su najlon, termoplastični poliester, celuloza acetat, itd. Čestice MP-a su netopljive u vodi i ne podliježu biorazgradnji, a posjeduju različita fizikalno-kemijska svojstva.<sup>23</sup>

### **2.2.1. Podjela mikroplastike**

MP se dijeli na primarnu i sekundarnu MP. Primarna MP je ona koja se proizvodi u veličini <5 mm, a sekundarna je produkt raspada većeg plastičnog materijala mehaničkim ili fotooksidativnim putem.<sup>24</sup>

Čestice primarne MP, dio su proizvoda za osobnu njegu koje imaju svrhu pilinga poput sredstva za čišćenje lica, hidratantnih krema te sredstva za brijanje. Većina mikroznaca u tim proizvodima se sastoje od PE-a i PP-a koji omogućuju stabilizaciju emulzije, regulaciju viskoznosti i kondicioniranje kože. Nakon uporabe, oni se ispiru u odvođe otkud dolaze u otpadne vode koje često završavaju u okolišu. U primarnu MP spadaju i industrijska abrazivna sredstva koja se koriste za pjeskarenje površina, zatim plastični prah te čestice koje se koriste u tekućinama za bušenje nafte i plina.<sup>24</sup>

Što se tiče sekundarne MP, postoje mnogi izvori koji pridonose njenoj prisutnosti u okolišu budući da ona nastaje razgradnjom većih plastičnih materijala.<sup>25</sup> Razgradnja može biti biotička i abiotička, a uzrokuje promjene svojstava plastike.<sup>26</sup> Abiotička razgradnja se definira kao propadanje uzrokovano prirodnim čimbenicima poput temperature i UV zračenja, a biotička je uzrokovana djelovanjem mikroorganizama koji koriste polimer kao izvor supstrata i modificiraju ga.<sup>12</sup> Općenito, abiotička razgradnja prethodi biorazgradnji zbog slabe bioraspoloživosti plastike.<sup>26</sup> Razgradnja plastike može dovesti do oksidacije i kidanja lanca polimera, a time dolazi do promjene u kemijskom sastavu, izgledu, teksturi, fizikalno-kemijskim te mehaničkim svojstvima što može rezultirati i gubitkom molekulske mase plastike te razvijanjem plinova (npr. CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>).<sup>26</sup> Obično



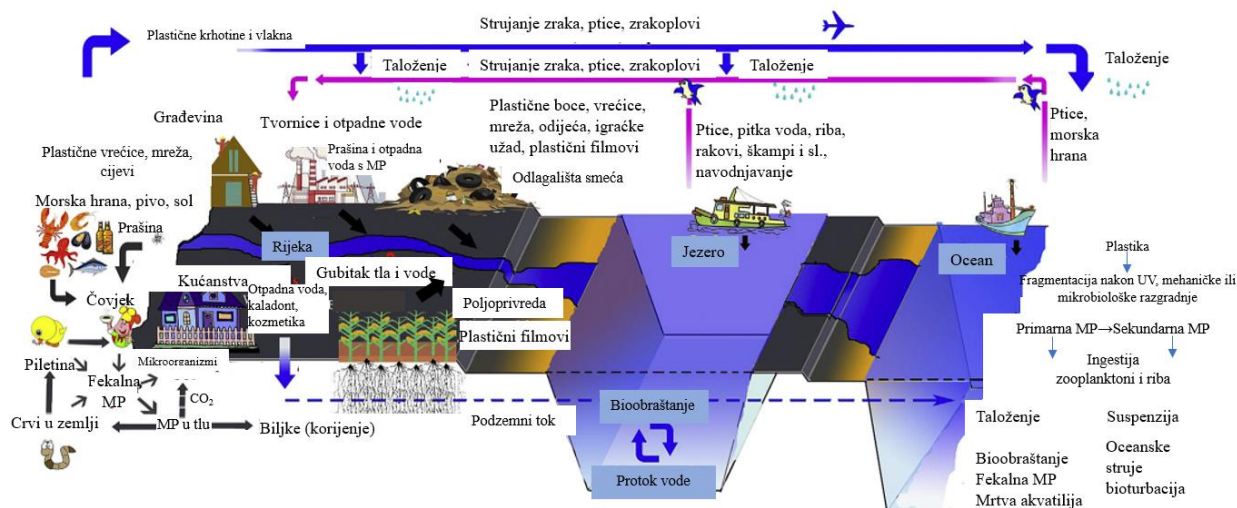
je prvi korak razgradnje površinska razgradnja gdje dolazi do promjene boje i pucanja površine. Pucanje površine plastike omogućuje veću dostupnost plastike kemijskom i biološkom odnosno enzimatskom napadu.<sup>27</sup> Nastanak sekundarne MP može uzrokovati i mehanička razgradnja plastike. Mehanička razgradnja odnosi se na razgradnju pod utjecajem vanjskih sila. U okolišu, to mogu biti sudar plastike sa stijenama uzrokovan vjetrom i valovima te zamrzavanje i odmrzavanje plastike u vodenom ekosustavu. Utjecaj djelovanja vanjskih sila na plastiku ovisi o mehaničkim svojstvima same plastike (npr. otpornost na lom).<sup>26</sup>

Sekundarna MP uzrokuje veću zabrinutost u odnosu na primarnu MP. Razlog tome je taj što je onečišćenje sekundarnom MP-om puno teže kontrolirati jer ona može nastati razgradnjom bilo kojeg većeg plastičnog materijala.<sup>27,28</sup>

### **2.2.2. Mikroplastika u okolišu**

MP je detektirana u gotovo svakoj sastavnici okoliša te je time često raspravljana tema u području onečišćenja okoliša.<sup>29</sup> Različiti su izvori MP-a, a veliki dio dolazi iz kućanstava, odlagališta, tvornica, poljoprivrednih zemljišta, brodova i pomorskih platformi. Ipak, glavni ulazni put MP-a u okoliš su postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda te primjena neobrađenog kanalizacijskog mulja.<sup>23,29</sup> Otpadne vode (iz kućanstva i industrije) kod pročišćavanja prolaze trostupanjski proces obrade prije nego se ispuštaju u okolišne vode. Nažalost, samo oko 20% svjetskih otpadnih voda se pročišćava prije ispuštanja u vodeno tijelo. Nađeno je da koncentracije MP-a u efluentu iznose između <1 čestica/L do 100 čestica/L.<sup>29</sup> Što se tiče kanalizacijskog mulja, on zaostaje kao čvrsti materijal nakon filtracije otpadne vode te se zatim nanosi na polja kao gnojivo, deponira se na, za to predviđena odlagališta ili se obrađuje termički. Korištenje kanalizacijskog mulja u poljoprivredi u Europi, regulirano je samo ograničenjima za teške metale, no ne i za MP.<sup>29</sup> U poljoprivredi, osim industrijskog mulja, plastične malč folije su velik izvor MP-a koji se akumulira u poljoprivredno tlo zbog često izostavljenog pravilnog zbrinjavanja folija nakon upotrebe.<sup>23</sup>

Nakon ulaska u okoliš, MP se distribuira različitim putevima te tako kruži u ekosustavu. Transport MP može se podijeliti na vodeni, kopneni i zračni.<sup>29</sup> Na slici 4 prikazan je shematski prikaz izvora MP-a u okolišu i načini na koje se ona prenosi.



Slika 4. Kruženje MP u okolišu.<sup>23</sup>

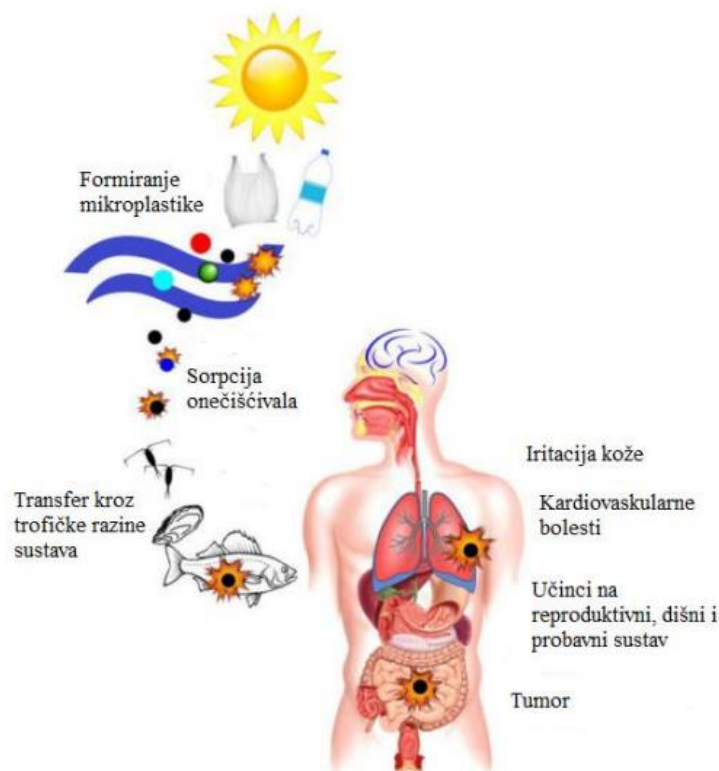
### 2.2.3. Štetni učinci mikroplastike

MP je detektirana u svim trofičkim razinama biote što znači da se tijekom vremena infiltrirala u hranidbeni lanac.<sup>23</sup> Organizmi u vodenim ekosustavima često MP zamijene za hranu te je time direktno unose u organizam gdje se ona akumulira.<sup>30</sup> Na taj način se MP prenosi od vodenih organizama do većih grabežljivaca, kako vodenih, tako i kopnenih.<sup>23</sup> Neki od negativnih učinaka na žive organizme su poremećaji endokrinog i imunološkog sustava, poremećaj staničnog metabolizma i pohrane energije, smanjenje plodnosti te inhibicija rasta.<sup>30</sup> Poljoprivreda je također važna točka prijenosa MP-a. MP je tako pronađena u probavnom traktu glista, kokoši i ptica.<sup>23</sup>

Zbog sveprisutnosti u vodenim i kopnenim područjima, MP dopire u mnoge prehrambene proizvode, a time i do čovjeka. Do danas su mikro- i nanoplastični fragmenti otkriveni u medu, pivu, soli, šećeru, ribi, škampima i školjkašima. Osim u hrani, utvrđeno je i da je MP prisutna u vodi iz slavine, flaširanoj i izvorskoj vodi.<sup>31</sup>

Medicinska istraživanja pokazala su potencijalne zdravstvene učinke koji proizlaze iz bioakumulacije i biomagnifikacije MP-a u ljudskom tijelu. Studije provedene na štakorima i na ljudima pokazale su translokaciju PS i PVC čestica < 150 μm iz crijevne šupljine do limfnog i krvožilnog sustava.<sup>32</sup> Vrlo sitne čestice MP-a mogu proći kroz membranu stanice, krvno-moždanu barijeru ili placentu te uzrokovati oksidativni stres, oštećenje stanica, razne upale ili smanjenje

energije koje je tijelu potrebno za rad. Slika 5 prikazuje put MP-a kroz trofičke razine sustava i njene potencijalne učinke na ljudsko zdravlje.<sup>32</sup>



**Slika 5.** Prijenos mikroplastike kroz trofičke razine i mogući učinci na ljudsko zdravlje.<sup>32</sup>

Osim gutanjem, MP u ljudsko tijelo može dospjeti i preko kontakta s kožom te udisanjem. Do kože MP najčešće dolazi preko preparata za kožu ili preko vode koja je onečišćena MP-om. Iako je kožna membrana nepropusna za MP, moguć je prolazak kroz rane, znojne žlijezde ili folikule dlaka. Udisanjem, MP ulazi i ugrađuje se duboko u pluća te zaostaje na alveolarnoj površini, a može se premjestiti i u druga tkiva. Apsorpcija plastičnih čestica u alveolarnim epitelnim stanicama ovisi o njihovoj veličini, hidrofobnosti i površinskom naboju. Apsorpcija MP-a u plućima može uzrokovati oštećenje pluća.<sup>31</sup> Koncentracije MP-a u okolišu svakodnevno rastu, stoga pitanje njene štetnosti zahtjeva veliku pozornost kako bi se dokazali stvarni učinci na žive organizme i ljudsko zdravlje.<sup>32</sup>

### 2.3. Metode uklanjanja mikroplastike iz vode

Zasada postoje samo neke mogućnosti za kontrolu i smanjenje MP-a u okolišu.<sup>33</sup> Velika potrošnja plastike, potaknula je zakonodavno tijelo u mnogim zemljama na regulaciju korištenja i odlaganja plastičnog otpada. Svrha takvih mjera je smanjiti izvor MP-a u okolišu budući da velik dio MP-a nastaje razgradnjom većeg plastičnog otpada. Uz te regulatorne i socijalne mjere, postoji

i nekoliko tehnologija sanacije koje se koriste za kontrolu plastičnog onečišćenja. Metode sanacije se mogu podijeliti na tehnološke i biotehnološke koje uključuju fizikalne, kemijske i biološke metode uklanjanja plastike i MP. Sve metode dio su postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda.<sup>33,34</sup>

### 2.3.1. Fizikalne metode uklanjanja mikroplastike

Pod fizikalne metode uklanjanja MP-a ubrajaju se flotacija, sedimentacija i filtracija kao najvažnija. Filtracija uključuje metode kao što su prosijavanje, pješčana filtracija te membranska filtracija. Kod membranske filtracije mogu se koristiti filteri različitih veličina pa se membranska filtracija dijeli na mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF), dinamičku membranu (DF) te reverznu osmozu (RO). Prosijavanjem se uklanjaju velike plastične čestice (>10  $\mu\text{m}$ ) s učinkovitošću od oko 40% do 80% te se ta metoda koristi i u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda i u onima za pročišćavanje pitke vode. Brza pješčana filtracija pokazuje učinkovitost uklanjanja MP-a od oko 99%, dok je membranska filtracija 90% učinkovita u uklanjanju MP-a veće od 10  $\mu\text{m}$ .<sup>34</sup> Učinkovitost uklanjanja MP-a uvelike ovisi o stanju membrane, protoku te veličini i koncentraciji MP-a, a učinkovitost uklanjanja se povećava u kombinaciji s biološkim procesima.<sup>36</sup> Nedostatak membranskih metoda je taj što može doći do taloženja MP-a na membrani i time do začepljenja membrane te onečišćenja drugim organskim tvarima što ove metode čini ekonomski neisplativima. Zbog toga, potrebna je određena prethodna obrada vode kako bi se spriječilo prekomjerno onečišćenje membrane organskim tvarima i MP-om.<sup>34</sup> Budući da fizikalne metode uklanjanju MP iz različitih vodenih sustava samo na temelju prijenosa faza, one zahtijevaju sekundarni tretman koji će mineralizirati ili razgraditi MP.<sup>35</sup>

### 2.3.2. Kemijske metode uklanjanja mikroplastike

Najreprezentativnija kemijska metoda uklanjanja MP-a koristi koagulaciju i precipitaciju, a količina uklonjene MP ovisi o vrsti i količini koagulanata, vremenu zadržavanja koagulacije te o pH vrijednosti medija.<sup>34,36</sup> Koagulacijom nastaju aglomerati odnosno veće čestice koje je lakše odvojiti i ukloniti. Koagulant koji se najčešće koristi u ove svrhe su soli na bazi aluminijske ili željezne koje izmjenom liganada i mehanizmom stvaranja kompleksa stvaraju jake veze između čestica MP-a.<sup>36,37</sup> Ovi koagulant se često kombiniraju s kationskim ili anionskim poliakrilamidom (PAM) koji se dodaje kako bi poboljšao koagulaciju, a njegovo djelovanje je učinkovitije kod manjih čestica. Osim klasične koagulacije, može se koristiti i robusna i ekološki prihvatljiva elektrokoagulacija koja omogućuje *in situ* stvaranje hidroksidnih koagulanata reakcijom metalnih iona (npr.  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$ ) s hidroksilnim anionima iz medija. Prednosti elektrokoagulacije su minimiziranje mulja, energetska učinkovitost, isplativost te fleksibilnost u automatizaciji.

Koagulacija i precipitacija su pogodne za uklanjanje manjih čestica MP-a te se sam proces lako kontrolira i ne zahtjeva složene mehaničke uređaje. Međutim, ova metoda koristi kemikalije koje zaostaju u mediju i potrebno ih je ukloniti prije ispuštanja u vodeni medij, a uz to je i slabije učinkovita kod većih čestica MP-a. Učinkovitost pojedine kemijske metode na uklanjanje MP-a prikazane su u tablici 1. Kao i kod fizikalnih metoda uklanjanja, kemijske metode se koriste samo u svrhu lakšeg uklanjanja MP-a iz vodenog medija, no ne uzrokuju njezinu razgradnju.<sup>36</sup>

**Tablica 1.** Učinkovitost kemijskog uklanjanja mikroplastike.

<b>Metoda uklanjanja mikroplastike</b>	<b>Učinkovitost uklanjanja</b>	<b>Literatura</b>
Aluminijev sulfat i PAM	PE veličine 140 $\mu\text{m}$ : 82 % PE veličine 15 $\mu\text{m}$ : 88 %	<i>Lapointe i sur.</i> , 2020. <sup>38</sup>
Elektrokoagulacija	99,24 %	<i>Perren i sur.</i> , 2018. <sup>39</sup>
AlCl <sub>3</sub> koagulant s i bez PAM-a	PE, bez PAM-a: 28 % uz pH=6 PE uz PAM: 46%	<i>Baiwen Ma i sur.</i> , 2019. <sup>40</sup>
FeCl <sub>3</sub> i PAM	Do 99,4 %, uz pH=6,5-7,3	<i>Keug Tae Kim i sur.</i> , 2021. <sup>41</sup>

### 2.3.3. Biološke metode uklanjanja mikroplastike

Biološke metode uklanjanja MP-a temelje se na razgradnji organskih tvari putem živih organizama (biorazgradnja) koji MP koriste kao izvor ugljika za rast i razvoj.<sup>36,42</sup> Na proces biorazgradnje utječu različiti čimbenici poput vrste polimera, njegovih svojstava, vrste korištenih organizama i mikroorganizama te predobrade MP-a. Molekulska masa kao i prisutnost aditiva u kemijskoj strukturi MP-a imaju veliki utjecaj na učinkovitost biorazgradnje.<sup>42</sup> Proces biorazgradnje sastoji se od četiri koraka, a to su biodeterioracija, biofragmentacija, asimilacija i mineralizacija.<sup>42</sup> U prvom koraku stvara se biofilm na površini MP-a, a zatim u procesu biofragmentacije, mikroorganizmi proizvode izvanstanične enzime koji polimerni lanac cijepaju na manje jedinice kao što su oligomeri, dimeri i monomeri. U trećem koraku mikroorganizmi apsorbiraju nastale polimerne jedinice jednostavnom ili olakšanom difuzijom te ih pomoću unutarstaničnih enzima, u posljednjem koraku, mineraliziraju do konačnih metabolita kao što su CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i CH<sub>4</sub>.<sup>42</sup> Biološke metode uključuju obradu primjenom aktivnog mulja te aerobnu i anaerobnu digestiju. U sustavima s aktivnim muljem, poznato je da bakterije razgrađuju MP.<sup>34</sup> Osim bakterija, u svrhu biološkog uklanjanja MP-a, mogu se koristiti organizmi kao što su

životinjski planktoni, odnosno planktonski rakovi (npr. *Daphnia magna*), razni vodeni koralji i školjkaši (npr. *Tridacna maxima*) te mikroalge.<sup>36</sup> Učinkovitost biorazgradnje kao metode uklanjanja MP-a nije visoka. Međutim, *Cuhna i sur.*<sup>34</sup> izložili su *Cyanothece* sp. koncentraciji MP-a od 10 mg/L i postigli su biorazgradnju od čak 47%, dok su *Arossa i sur.*<sup>43</sup> otkrili da školjke *Tridacna maxima* uklanjaju čak 66,03% polietilena veličine 53-500 µm iz otpadnih voda što ipak dokazuje da biološke metode imaju potencijal.<sup>34,36</sup> Osim dosada dobivene niske učinkovitosti procesa, nedostaci biološke razgradnje, kao metode uklanjanja MP-a, su i moguće zaostajanje MP-a u mulju kao sekundarno onečišćenje te dugotrajnost procesa.<sup>34</sup> Unatoč tome, biološke metode uklanjanja su jednostavne, jeftine i ekološki prihvatljive metode koje se mogu implementirati direktno u okoliš.<sup>36</sup>

S obzirom da se navedene klasične metode uklanjanja MP-a iz okoliša nisu pokazale potpuno učinkovitima, stručnjaci se okreću ispitivanju drugih, novijih metoda za razgradnju MP-a. Napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs) su u posljednjih 30 godina sve više aktualni što pokazuje velik broj primijenjenih istraživanja (*Tarr, 2003; Gogate and Pandit, 2004; Parsons, 2004; Brillas i sur., 2006; Laine and Cheng, 2007; Zaviska i sur., 2009*)<sup>44</sup>. AOP-i predstavljaju obećavajuću, učinkovitu i ekološki prihvatljivu metodu za uklanjanje organskih onečišćujućih tvari niske biorazgradljivosti iz voda.<sup>44,45</sup> AOP-i se baziraju na stvaranju slobodnih radikala, a nerijetko podrazumijevaju upotrebu svjetla ili topline kako bi se proces ubrzao i kako bi se povećala učinkovitost uklanjanja ciljane tvari. Stoga će, prije opisa samih AOP-a u razgradnji MP-a, bit ukratko opisano djelovanje svjetla i topline na MP.<sup>44</sup>

#### **2.3.4. Fotorazgradnja**

Fotorazgradnja se smatra najčešćim i najvažnijim načinom razgradnje plastike i MP, a uključuje reakcije posredovane slobodnim radikalima koji su pokrenuti sunčevim ili nekim drugim zračenjem (UV-B zračenje visoke energije te UV-A zračenje srednje energije).<sup>26</sup> Slobodni radikal je bilo koja molekularna vrsta sposobna za neovisno postojanje koja sadrži nespareni elektron u atomskoj orbitali zbog čega je vrlo nestabilan i reaktivan.<sup>46</sup> Stvaranje radikala pod UV zračenjem omogućuje prisutnost kromofora (dio molekule gdje se odvija apsorpcija<sup>47</sup>). Iako neki polimeri, poput PE, PP i PVC-a ne posjeduju kromofore, razne nečistoće i strukturna oštećenja nastala tijekom proizvodnje ili starenja polimera, mogu se ponašati kao kromofori. Kod PVC-a, apsorpcijom UV zračenja dolazi i do deklorinacije, a nastala dvostruka veza povećava apsorpciju UV zračenja i potiče daljnju razgradnju. Tijekom reakcijskog slijeda kod fotorazgradnje, mogući je nastanak novih produkata (npr. aldehidi, ketoni, karboksilne kiseline, esteri i alkoholi) te dolazi

do cijepanja lanca i umrežavanja polimera.<sup>26</sup> Sve navedeno pospješuje razgradnju MP-a i zato se UV zračenje često koristi u AOP-ima.

### 2.3.5. Toplinska razgradnja

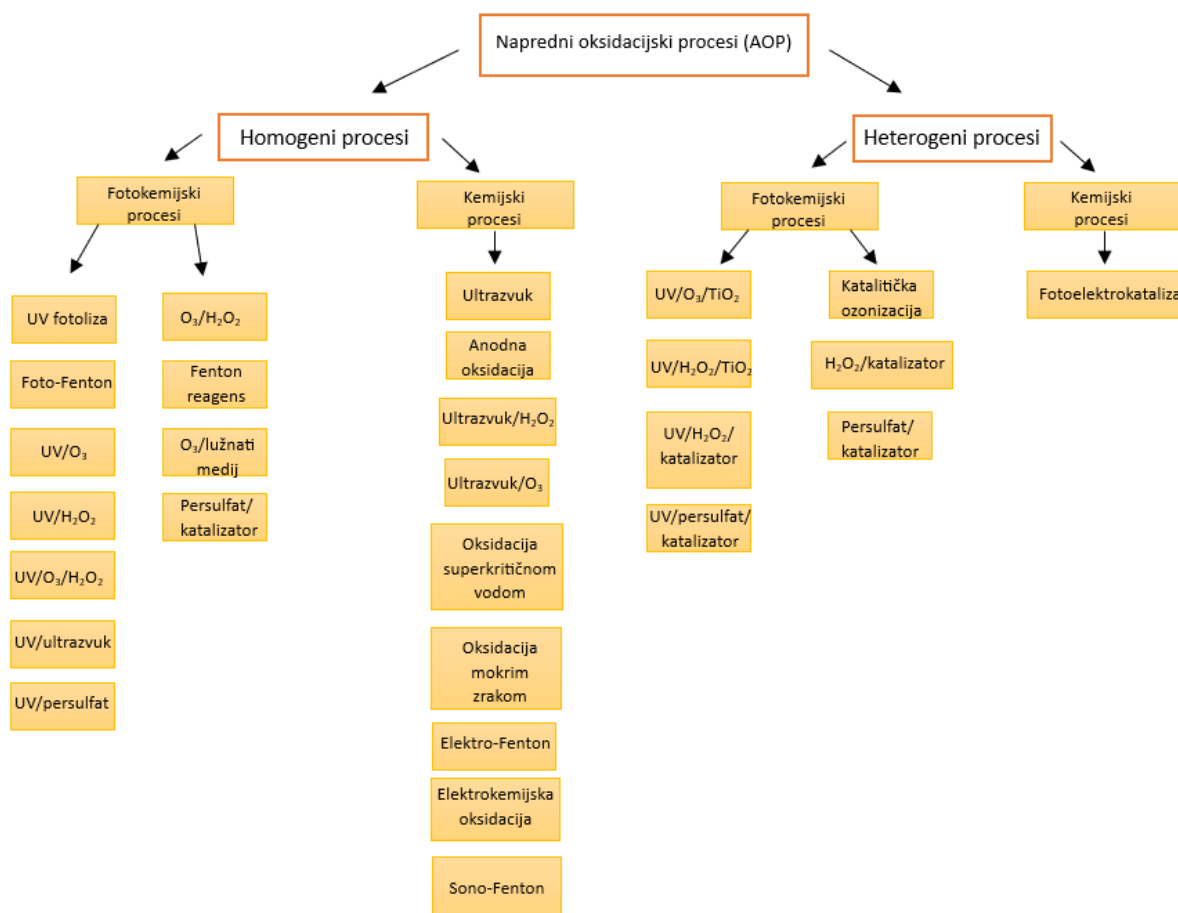
Razgradnja plastike i MP može uslijediti i pod djelovanjem topline. Na visokoj temperaturi, plastika podliježe termooksidativnim reakcijama. Dugi polimerni lanci se prekidaju stvarajući radikale koji dalje mogu reagirati s kisikom dajući hiperperoksid u procesu sličnom kao i kod fotorazgradnje.<sup>26</sup> Tijekom toplinske razgradnje može doći i do smanjenja i do povećanja molekulske mase ovisno o tome je li došlo do cijepanja polimernog lanca ili umrežavanja. Toplinska razgradnja je često u sinergiji s fotorazgradnjom gdje brzina reakcija oksidacije raste s povećanjem temperature. Na brzinu razgradnje mogu utjecati i razne onečišćujuće tvari u atmosferi poput ozona, sumporovog dioksida i dušikovog dioksida koji kataliziraju nastajanje slobodnih radikala i time ubrzavaju razgradnju. Dodatno, u vodenim ekosustavima, na brzinu razgradnje mogu utjecati i pH vrijednost kao i slanost vode.<sup>26</sup>

## 2.4. Napredni oksidacijski procesi

Iako je učinkovitost uklanjanja MP-a u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda visoka, ti procesi ne dovode do razgradnje MP-a. Čestice MP-a i dalje zaostaju u mulju nakon obrade vode te se time dio MP-a i dalje ispušta u vodeni ekosustav.<sup>34</sup> Sukladno tome, javlja se sve veća potreba za razvojem učinkovitih i ekološki prihvatljivih metoda obrade onečišćene vode kao i smanjenja ili potpunog uklanjanja, odnosno razgradnje onečišćujućih tvari.<sup>44</sup> Prilikom AOP-a, dolazi do *in situ* stvaranja visoko reaktivnih vrsta oksidansa, a najčešći je hidroksilni radikal ( $\bullet\text{OH}$ ) zbog svoje neselektivnosti, reaktivnosti te visokog potencijala (2,8 V).<sup>45</sup> U prisutnosti  $\bullet\text{OH}$  radikala dolazi do brze oksidacije i razgradnje onečišćujuće tvari, a njegovo djelovanje na (mikro)plastiku zasniva se na oduzimanju atoma vodika alifatskom lancu polimera ili dodavanjem vodika dvostrukim vezama u lancu ili aromatičnom prstenu polimera.<sup>45</sup> Hidroksilni radikali gotovo potpuno razgrađuju organsku materiju u vodu na  $\text{CO}_2$  i anorganske soli, dakle uzrokuju mineralizaciju organskih tvari. AOP-i se najčešće provode pri sobnoj temperaturi, a životni vijek  $\bullet\text{OH}$  radikala je manji od  $10^{-3}$  s.<sup>45,48</sup> AOP-i se sastoje od niza lančanih reakcija i uključuju širenje radikalskog ciklusa (lančane reakcije) nakon što radikal nastane. Ono što često inhibira lančane reakcije su razne specije u vodi koje „zaustavljaju“ radikale i reagiraju s njima, npr.  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  ioni.<sup>4</sup> Osim  $\bullet\text{OH}$  koji nastaje radiolizom vode, u AOP-ima mogu se koristiti i superoksid radikal ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), hidroperoksid radikal ( $\bullet\text{HO}_2^-$ ), alkoksi radikal ( $\bullet\text{RO}$ ), sulfatni radikal ( $\bullet\text{SO}_4^-$ ) te organski peroksidni radikal ( $\bullet\text{ROO}$ ).<sup>45</sup> Ovi radikali nastaju iz manje reaktivnih primarnih oksidansa poput vodikovog peroksida

(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ozona (O<sub>3</sub>) i persulfata (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) pomoću nekoliko procesa koji uključuju ozonizaciju, sonolizu, ultraljubičasto (UV) zračenje, Fenton oksidaciju, foto-Fenton oksidaciju, ultrazvuk, fotokatalizu i razne kombinacije istih.<sup>4,45</sup>

AOP-i se uspješno primjenjuju za uklanjanje organskih onečišćujućih tvari, ali se koriste i kao predobrada gdje pretvaraju onečišćujuće tvari u jednostavnije spojeve koji se zatim tretiraju konvencionalnim ili biološkim metodama.<sup>4</sup> AOP-i se dijele na fotokemijske i kemijske metode te prema prirodi medija na homogene i heterogene procese.<sup>49</sup> Podjela je prikazana na slici 6.



Slika 6. Podjela naprednih oksidacijskih procesa.<sup>50,51</sup>

Iako se AOP-i sve češće ispituju u razgradnji brojnih onečišćujućih tvari, samo određeni broj istraživanja razmatra njihovu primjenu za uklanjanje MP-a. Dosadašnja istraživanja su pokazala kako primjena AOP-a ne uzrokuje potpunu mineralizaciju MP-a. Što su čestice MP-a veće, to je njihova razgradnja provedbom AOP-a manje učinkovita.<sup>35</sup> Zbog toga, potrebna su dodatna istraživanja za bolje razumijevanje mehanizama AOP-a te strukturnih promjena MP-a koje AOP-i



moгу uzrokovati.<sup>35</sup> Neka od dosadašnjih istraživanja učinaka različitih AOP-a na razgradnju MP-a prikazana su u tablici 2.

**Tablica 2.** Prikaz učinkovitosti naprednih oksidacijskih procesa u razgradnji mikroplastike.

AOP	Vrsta i veličina/koncentracija MP-a	Rezultati istraživanja nakon provedbe AOP-a	Literatura
<b>Elektro-Fenton reakcija s TiO<sub>2</sub>/C katodom</b>	PVC, 100 mg/L	Nakon 6h elektrolize pri -0,7 V i početnom pH=3 postignuta 75% deklorinacija i 56% razgradnja PVC-a, Uočene i morfološke promjene na površini PVC-a	<i>F. Miao i sur., 2020.</i> <sup>52</sup>
<b>UV fotoliza</b>	PS, veličine 150 μm	U periodu od 150 dana uočeno povećanje hrapavosti površine i smanjenje veličine čestica	<i>Zhu i sur., 2020.</i> <sup>53</sup>
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	PS mikrovlakna veličine 16,7 mg/L	Nakon 48h uočeno je smanjenje mase PS-a za 52,7% te promjene na površini MP-a (udubine na površini i pojava hrapavosti površine)	<i>Easton i sur., 2023.</i> <sup>54</sup>
<b>UV/persulfat</b>	PVC koncentracije 3,3 mg/mL	Nakon 35h izloženosti PVC-a UV/persulfat procesu, postignuta deklorinacija (≈ 58,5 mg/L otpuštenog Cl <sup>-</sup> ), uočene promjene na površini PVC-a kao i promjene u strukturi, čestice PVC-a su se smanjile	<i>Zhuozhi Ouyang i sur., 2022.</i> <sup>55</sup>
<b>Fenton proces</b>	PVC koncentracije 0,5 g/300 mL	Uočeno smanjenje mase od 10%	<i>Mackul'ak i sur., 2015.</i> <sup>56</sup>

S obzirom na podatke prikazane u tablici 2, može se uočiti kako svaki AOP na određeni način djeluje na različite MP, ali niti u jednom slučaju nije došlo do mineralizacije MP-a. Svi AOP-i imaju određene prednosti i ograničenja što se tiče primjenjivosti, učinkovitosti i cijene. U ovome istraživanju odabran je Fentonu sličan proces kao relativno ekonomična metoda jer ne zahtjeva dodatan unos energije u usporedbi s drugim AOP-ima. Također, reagensi koji se koriste u Fenton procesima su jeftini i sigurni za rukovanje.<sup>57</sup>

### 2.4.1. Fenton procesi

Fenton i njemu srodne reakcije obuhvaćaju reakcije peroksida (obično H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ili otopljenog kisika i iona željeza pri čemu nastaju oksidirajuće vrste koje razgrađuju organske i anorganske spojeve.<sup>4,58</sup> Fentonovu reakciju, otkrio je H.J.H. Fentone 1894. godine kada je pomoću željezove soli (Fe<sup>2+</sup>) aktivirao vodikov peroksid te oksidirao vinsku kiselinu. Ta smjesa željezovog dvovalentnog iona i vodikovog peroksida, kasnije je dobila ime Fentonov reagens.<sup>44,58</sup> U posljednje vrijeme, fentonova reakcija se učinkovito koristi u procesu pročišćavanja otpadnih voda gdje uklanja mnoge opasne organske tvari iz otpadne vode čime joj smanjuje toksičnost, uklanja boju te smanjuje kemijska potrošnja kisika (KPK).<sup>45</sup> KPK je kritični parametar za određivanje kvalitete vode koji predstavlja stupanj organskog onečišćenja u vodi.<sup>59</sup>

Mehanizam Fenton procesa, prikazan je sljedećim jednadžbama<sup>45</sup>:



U jednadžbi (1) prikazano je kako Fe<sup>2+</sup> ion inicira i katalizira razgradnju H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u kiselim uvjetima te time nastaje hidroksilni radikal (•OH). U isto vrijeme, Fe<sup>2+</sup> se oksidira u Fe<sup>3+</sup> što je prikazano jednadžbom (2). Razgradnja organskih spojeva (RH) pomoću hidroksilnog radikala (•OH) odvija se oduzimanjem vodika iz C–H, N–H ili O–H veza ili dodavanjem vodika između C=C dvostruke veze alifatskog ili aromatskog ugljikovodika (Jednadžba 3). Nastali intermedijarni organski radikal (R•) iz reakcije (3), može dalje reagirati s Fe<sup>3+</sup> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tvoreći R<sup>+</sup> ili ROH koji se može dalje oksidirati što je prikazano posljednjom jednadžbom (4).<sup>4</sup>

Fentonov proces ovisi o pH vrijednosti otopine jer pH vrijednost utječe na formiranje određene specijacije željeza i vodikovog peroksida te je utvrđeno da je optimalna pH vrijednost za Fentonovu reakciju oko 3.<sup>58</sup> Pri većim pH vrijednostima, željezo taloži u obliku željezovog hidroksida te time nastaje manje radikala. Također, hidroksilni radikali tada imaju slabije oksidacijsko djelovanje. S druge strane, pri nižim pH vrijednostima nastaju specije koje slabo reagiraju. Na Fentonov proces utječe i koncentracija željezovog iona. Obično se povećanjem njegove koncentracije, povećava i razgradnja tvari, no potrebne su daljnje laboratorijske studije

kako bi se utvrdila optimalna koncentracija željezovog iona. U slučaju prevelike koncentracije željeza, njegova će neiskorištena količina uzrokovati povećanje ukupno otopljenih čvrstih tvari u otpadnoj vodi nakon obrade. Isti princip, odnosi se i na koncentraciju vodikovog peroksida. Neiskorišteni dio vodikovog peroksida tijekom Fentonovog procesa doprinosi povećanju KPK što je nepovoljan i neželjen proces.<sup>58</sup> Koncentracije željezovog iona mogu izraziti preko omjera Fe:supstrat kao 1 dio Fe na 10-50 dijelova supstrata. Količina željeza se može izraziti i omjerom s vodikovim peroksidom (Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) gdje se vrijednost omjera kreće od 1:5 do 1:25.<sup>60</sup> Na učinak Fentonovog procesa utječe još i količina onečišćujuće tvari, temperatura te kemijska koagulacija. Preporuke za provedbu Fenton reakcija su razrjeđenje uzoraka vode, provedba procesa pri sobnoj temperaturi (ne višoj od 40°C) te korak kemijske koagulacije nakon same oksidacije Fenton reakcijama kako bi se održala koncentracija topljivog željeza.<sup>58</sup>

Fentonova reakcija može se provoditi na sobnoj temperaturi i pri atmosferskom tlaku. Osim toga, potrebni reagensi su dostupni te jednostavni za skladištenje i rukovanje. Oksidacijski procesi temeljeni na Fenton reakcijama su vrlo učinkoviti za uklanjanje širokog spektra onečišćujućih tvari u otpadnim vodama.<sup>45,58</sup> Međutim, postoje neka ograničenja vezana za Fenton reakcije. Veliki nedostatak Fentonovog procesa je kontinuirani gubitak željeza i stvaranje željezovog mulja odnosno taloga nakon procesa što predstavlja ekonomski i ekološki nedostatak.<sup>4,45,58</sup> Nadalje, Fenton reakcije su učinkovite tek pri pH vrijednostima 2-3 što posljedično nepotrebno zakiseljava otpadne vode prije njihovog ispuštanja u vodeno tijelo.<sup>4</sup> Učinkovitost Fenton reakcija može smanjiti i prisutnost drugih iona u vodi poput fosfata, sulfata, fluorida, bromida i klorida te neke od popratnih reakcija između nastalih radikala.<sup>4,45</sup> Uz sva ova ograničenja, konvencionalni Fentonovi reakcijski procesi intenzivno se koriste u obradi industrijskih voda manjih razmjera ili za uklanjanje nekih specifičnih onečišćenja.<sup>45</sup> Fenton procesi se lako implementiraju u postojeća postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda te ne zahtijevaju dodatani unos energije zbog čega je njihova upotreba još uvijek aktualna.<sup>44</sup>

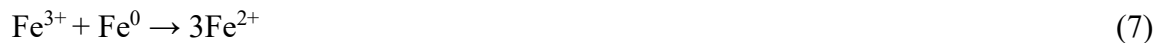
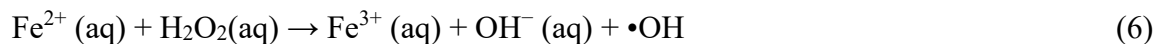
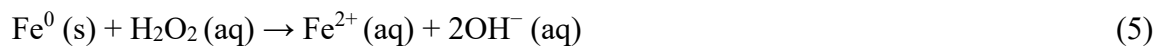
Kako bi se prevladali navedeni nedostaci Fenton procesa, došlo je do unaprjeđenja i razvitka novih, proširenih Fenton reakcija. Prvi proces bio je kombinacija svjetlosne energije s Fentonovim reagensom. Takva reakcija, naziva se foto-Fenton proces<sup>45</sup>, a stvaranje hidroksilnog radikala se zasniva na fotolizi vodikovog peroksida u prisutnosti UV zračenja.<sup>45</sup> Povećanje koncentracije hidroksilnih radikala te ubrzanje razgradnje postiže se i izlaganjem Fentonovog reagensa ultrazvučnim valovima. Takav proces, zove se sono-Fenton proces<sup>58</sup>. Budući da postoji sve veći interes za razvoj učinkovitih elektrokemijskih tretmana za uklanjanje toksičnih onečišćujućih tvari, razvijen je i elektro-Fenton proces<sup>58</sup>. Najčešće korištene tehnike u mineralizaciji onečišćujućih

tvori su anodna oksidacija i neizravna elektrooksidacija.<sup>58</sup> U anodnoj oksidaciji, hidroksilni radikal nastaje na površini elektrode. Uz ove procese, moguća je i njihova kombinacija te tako postoje sono-foto-Fentonov proces, sono-elektro-Fenton te foto-elektro-Fenton proces.<sup>58</sup> Još jedan način smanjenja nastanka željezovog taloga nakon oksidacije jest zamjena željezovog dvovalentnog iona s čvrstim katalizatorima koji sadrže željezo, a uključuju nula valentno željezo ( $\text{Fe}^0$ ), željezne okside kao što su  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , zatim razne materijale imobilizirane željezom te prirodne spojeve koji sadrže željezo kao što su getit i magnetit.<sup>4</sup> Reakcije koje uključuju ove katalizatore, pripadaju heterogenim Fenton procesima te se nazivaju Fentonu slični procesi, dok je Fenton reakcija u kojoj se koriste soli željeza kao katalizatori, definirana kao homogeni Fenton proces.<sup>61</sup>

#### 2.4.2. Fentonu sličan proces uz nula valentno željezo kao katalizator

Nula valentno željezo ( $\text{Fe}^0$ ) je metal koji je vrlo rasprostranjen u okolišu, neophodan za mikroorganizme te je potreban za oksidaciju i razgradnju otopljenih organskih i anorganskih tvari. U okolišu,  $\text{Fe}^0$  je uključen u oksidacijsko-redukcijski ciklus između  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  iona te djeluje kao reducens.<sup>62</sup>  $\text{Fe}^0$  se kao zasebna specija često i koristila kao redukcijsko sredstvo direktno reagirajući s onečišćujućom tvari<sup>63</sup>, međutim razgradnja je tada bila prilično ograničena.<sup>62</sup> Osim direktne reakcije,  $\text{Fe}^0$  u prisutnosti  $\text{H}_2\text{O}$ , otopljenog  $\text{O}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  postaje učinkovit izvor snažno oksidirajućih vrsta kao što je  $\bullet\text{OH}$  radikal koji zatim djeluje na razgradnju onečišćujućih tvari.<sup>62,64</sup> Budući da je  $\text{Fe}^0$  dostupno, jeftino i ekološki prihvatljivo zbog svoje netoksičnosti, ono može zamijeniti željezne soli u Fenton procesima. Metali u nula valentnom stanju ( $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Zn}^0$ ,  $\text{Sn}^0$  i  $\text{Al}^0$ ) su učinkovita sredstva za sanaciju onečišćenih voda, a željezo se pokazalo učinkovito u razgradnji halogeniranih organskih spojeva, nitrata, fosfata, teških metala, fenola i raznih boja.<sup>58,64,65</sup>

Nula valentno željezo se u Fentonu sličnim procesima upotrebljava kao izvor dvovalentnog željeza ( $\text{Fe}^{2+}$ ) na način da se  $\text{Fe}^0$  oksidira u  $\text{Fe}^{2+}$  prijenosom dvaju elektrona s površine čestice na vodikov peroksid kao što je prikazano jednadžbom (5).<sup>65,66</sup> U sljedećem koraku događa se reakcija između  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  kao u Fenton reakciji te nastaje hidroksilni radikal ( $\bullet\text{OH}$ ) i  $\text{Fe}^{3+}$  (Jednadžba 6).  $\text{Fe}^{3+}$  dalje može reagirati s površinom  $\text{Fe}^0$  te se reducirati u  $\text{Fe}^{2+}$  kako je i prikazano jednadžbom (7).<sup>61,64,65</sup>



Uz navedene reakcije, kao što je ranije spomenuto,  $\text{Fe}^0$  može reagirati i s otopljenim kisikom u kiselim uvjetima te s vodom. U reakciji s kisikom, nastat će  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dok će se nastali  $\text{Fe}^{3+}$  iz otopine reducirati u  $\text{Fe}^{2+}$  na površini  $\text{Fe}^0$ .<sup>64,66</sup> Uklanjanje onečišćenja primjenom nula valentnog željeza nije niti potpuno kemijska/elektrokemijska redukcija, niti potpuno fizički proces adsorpcije, već se radi o složenim međufaznim procesima kao što su otapanje, adsorpcija, redoks reakcija i taloženje koji se pojavljuju istovremeno ili uzastopno na površini željeza.<sup>64</sup> Na Fentonu sličan proces koji koristi nula valentno željezo utječu pH vrijednost, koncentracija peroksida i koncentracija željeza kao i njihov međusobni omjer te količina onečišćujuće tvari.<sup>65</sup> Među navedenim parametrima, pH vrijednost je jedan od najvažnijih jer izravno utječe na koroziju  $\text{Fe}^0$  i količinu otopljenog kisika u prirodnim, a tako i industrijskim otpadnim vodama. *Liping Liang i sur.*<sup>65</sup> pokazali su kako je optimalna pH vrijednost za ovaj proces 3-4,5. Kada bi medij bio prekiseo, došlo bi do ubrzane korozije željeza, a pri većim pH vrijednostima se smanjuje učinkovitost razgradnje.<sup>64,65</sup> Ipak, istraživanja navedena u radu *Fatemeh Rezaei-a i Davide Vione-a*<sup>64</sup> navode kako je Fentonu slični proces koji koristi nula valentno željezo kao katalizator učinkovit i pri kiselim i pri neutralnim pH vrijednostima medija. Također, *Bo Yung i sur.*<sup>66</sup> u svom radu navode kako je navedeni proces učinkovit u širem rasponu pH vrijednosti medija u usporedbi s konvencionalnim Fentonovim procesima gdje je optimalni pH raspon između 2 i 4.<sup>66</sup>

### 2.4.3. Učinak Fenton procesa na razgradnju mikroplastike

AOP-i su se pokazali kao snažan alat u obradi otpadnih voda oksidirajući vrlo otporne onečišćujuće tvari među kojima je i MP-a. AOP-i mogu dovesti do kemijske transformacije koja rezultira razgradnjom, pucanjem ili fragmentacijom MP-a. Neki od učinaka AOP-a, konkretno Fenton procesa, mogu biti i povećanje hrapavosti površine, njeno pucanje te gubitak mase ili volumena MP-a.<sup>67,68</sup> *Mackul'ak i sur.*<sup>69</sup> utvrdili su kako je primjenom Fenton procesa kod PVC-a došlo do gubitka mase od 10% u 25 minuta te do stvaranja kloriranih nusprodukata. Također, *Luo i sur.*<sup>70</sup> su pokazali oksidirajući učinak Fenton procesa na LDPE MP. Nakon 6 sati provođenja Fenton procesa, došlo je do učinkovite razgradnje i otpuštanja pigmenta s površine LDPE MP-a, a kao posljedica toga, površina LDPE MP-a je postala hrapavija. Osim toga, oksidacija Fenton procesom je uzrokovala fragmentaciju i pucanje  $-CH_3$  i  $-CH_2$  veza. Kao posljedica razgradnje MP-a, moguć je i nastanak nekih međuprodukata razgradnje. *Liu i sur.*<sup>71</sup> u svom radu spominju međuprodukte kao što su benzojeva kiselina, mravlja kiselina i acetofenon koji su nastali na površini MP-a pri obradi PS MP-a foto-Fentonovim procesom.<sup>68</sup> Fenton procesi kod plastike mogu uzrokovati i smanjenje hidrofobnosti površine kao posljedicu povećanja funkcionalnih skupina koje sadrže kisik. Povećanjem hidrofilnosti MP-a, doći će do manjeg vezivanja onečišćujućih tvari na njihovoj površini i time do manjeg toksičnog učinka MP-a.<sup>67,72</sup> U tablici 3, prikazan je pregled nekih istraživanja Fenton procesa u razgradnji MP-a.

**Tablica 3.** Prikaz učinkovitosti Fenton procesa u razgradnji MP-a.

Fenton proces	Uvjeti provedbe	Vrsta i veličina/koncentracija MP-a	Rezultati istraživanja	Literatura
<b>Foto-Fenton uz ZnO NRs/SnO<sub>2</sub>/Fe<sup>0</sup> katalizator</b>	Nanočestice katalizatora pod lampom vidljivog svjetla (120W), [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 35 mM, Brzina protoka od 300 mL/min	PP i PVC, 155 ± 1.4 μm (PP) i 73 ± 0.5 μm (PVC) ~19 čestica/L	Nakon tjedan dana izloženosti, uočeno je smanjenje volumena čestica.	<i>Piazza i sur.</i> , 2022. <sup>73</sup>
<b>Elektro-Fenton</b>	TiO <sub>2</sub> /C katoda, T=100 °C; pri -0.7V, pH 3	PVC, 100–200 μm	Nakon 6h postignuta 75% deklorinacija i gubitak mase od 56%.	<i>F. Miao i sur.</i> , 2020. <sup>52</sup>
<b>Fenton proces</b>	pH 3, ~0.5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> i 0.2 M Fe <sup>2+</sup>	PS MP	Postignut gubitak mase od 22,1%.	<i>Liu i sur.</i> , 2022. <sup>74</sup>
<b>Fenton proces</b>	Fenton reagens ([Fe <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> = 1 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 10 mM), pH=3, miješanje pomoću magnetske miješalice (200 o/min), T=25°C	LDPE, 0,5g u 100 mL reakcijske otopine	Morfološke promjene na površini – hrapavija površina, uočena fragmentacija i cijepanje veza.	<i>Lou i sur.</i> , 2021. <sup>70</sup>
<b>Fenton proces</b>	T = 80°C; pH <sub>0</sub> = 3; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 1000 mg/L (15 doza, 1 doza svakih 0,5 h); [Fe <sup>3+</sup> ] <sub>0</sub> = 10 mg/L (5 doza, 1 svakih 1,5 h)	PET, PVC, PP, PE, PS, veličine 150-250 μm)	Kod svih vrsta MP-a je došlo do promjene na površini uslijed uvođenja funkcionalnih grupa s kisikom, uočeno je smanjenje mase kao i veličine samih čestica. PS i PET su bili skloniji oksidaciji od PE, PP i PVC-a.	<i>Ortiz i sur.</i> , 2022. <sup>75</sup>

## 2.5. Metode analize mikroplastike

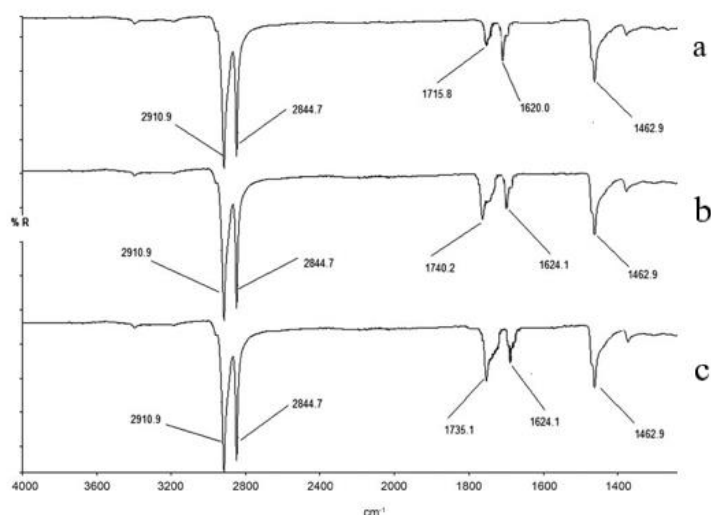
Analiza MP-a je vrlo važna za procjenu učinkovitosti uklanjanja MP-a u okolišu.<sup>76</sup> Karakterizacija MP-a pomaže u određivanju sastava i strukture polimera, a može se provesti različitim metodama koje mogu biti kvalitativne i kvantitativne.<sup>77,76</sup> Uobičajene metode za analizu MP-a nakon razgradnje su infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)<sup>78,79</sup>, Ramanova spektroskopija<sup>79</sup>, UV-vis spektroskopija<sup>78</sup>, rendgenska difrakcija<sup>65</sup> (engl. *X-ray diffraction*, XRD), pretražna elektronska mikroskopija<sup>65</sup> (engl. *Scanning electron microscopy*, SEM) i dr. Za analizu MP-a često nije dovoljna jedna analitička metoda, već se za pouzdanu karakterizaciju koristi više njih ili se metode međusobno kombiniraju.<sup>80</sup>

### 2.5.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), metoda je karakterizacije koja daje podatke o specifičnim kemijskim vezama u MP-ima.<sup>80</sup> Svaki polimer ima svojstvene kombinacije kemijskih veza koje čine jedinstveni spektar po kojemu se razlikuju od ostalih organskih i anorganskih čestica te međusobno.<sup>80,77</sup> Nastali spektar prikazuje jakost apsorpcije kao funkciju frekvencije (ili valnog broja) u širokom području valnih duljina, a područje karakteristično za polimere je od 500 do 4500  $\text{cm}^{-1}$  te se spektri molekula mikroplastike najčešće snimaju u tom području.<sup>81</sup> Promjene u spektru određenog uzorka MP-a nakon tretmana ukazuju na promjenu u sastavu materijala te se zato FTIR može koristiti za potvrdu razgradnje i oksidacije MP-a.<sup>77</sup> Za analizu MP-a, koriste se transmisijski, refleksijski i prigušeni način rada totalne refleksije ATR-FTIR (engl. *attenuated total reflectance*, FTIR).<sup>79</sup> U transmisijskom načinu, svjetlost iz izvora prolazi kroz uzorak nakon čega se skuplja na detektoru. Za ovaj način rada nisu prikladni materijali u boji koji apsorbiraju većinu ili svo propušteno svjetlo te time ono ne dolazi do detektora. To ograničenje se može izbjeći primjenom refleksijskog načina rada gdje upadna zraka prolazi natrag kroz uzorak nakon što se reflektira na IR reflektirajućoj podlozi. Refleksijski način analize ovisi o morfologiji MP čestice budući da može doći do ometanja signala raspršenjem svjetlosti na čestici. U ATR-u, uzorak se nalazi u kontaktu s ATR kristalom, materijalom visokog indeksa loma te se površina uzorka ozračuje prolaznim valom svjetlosti.<sup>79</sup> Za razliku od transmisije i refleksije, ATR način ne zahtijeva korak pripreme uzorka (debeli i neprozirni MP). Također, ATR način analize proizvodi stabilne spektre iako su površine mikroplastičnih čestica često nepravilne (za razliku od refleksijskog načina rada).<sup>80</sup> Nedostatak ATR načina rada je moguće oštećenje kristala s vremenom.<sup>79</sup>



FTIR se koristi u karakterizaciji MP-a nakon razgradnje jer se tada na FTIR spektrima mogu uočiti promjene u intenzitetu apsorpcijskih vrpca kao i njihov pomak k višim ili nižim valnim duljinama. Primjer za to je smanjenje intenziteta pika za C-H vezu nakon što je došlo do pucanja te veze prilikom oksidacije (razgradnje). Također, ukoliko je došlo do razgradnje, moguć je nestanak pojedinih vrpca kao i nastanak novih vrpca.<sup>78,82</sup> Prilikom oksidacije dolazi do uvođenja kisika u polimernu strukturu pri čemu nastaje karbonilna grupa (mogu nastati ketoni, aldehidi, karboksilne kiseline i/ili esteri). Osim karbonilne skupine, u spektru se može pojaviti i vrpca za hidroksilnu skupinu.<sup>14</sup> Primjer navedenih promjena u spektru prilikom razgradnje prikazani su za LDPE na slici 7. U tablici 4 prikazani su valni brojevi na kojima se javljaju karakteristični pikovi za LDPE, PP i PVC čija promjena intenziteta se najčešće prati. Kod sve tri vrste plastike, kao posljedica razgradnje je moguć nastanak pikova za karbonilnu grupu (C=O) u rasponu 1720-1780  $\text{cm}^{-1}$  i za hidroksilnu grupu pri  $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>14,83,84</sup>



**Slika 7.** FTIR spektar početnog uzorka LDPE (a), nakon 6 mjeseci izloženosti čimbenicima razgradnje (b) te nakon godinu dana izloženosti čimbenicima razgradnje (c).<sup>85</sup>

**Tablica 4.** Prikaz karakterističnih pikova u FTIR spektru kao i novonastalih razgradnjom za LDPE<sup>14,86-88</sup>, PP<sup>16,84,89,90</sup> i PVC<sup>83,91</sup>.

Vrsta plastike	Funkcionalna skupina	Valni broj / cm <sup>-1</sup>
LDPE	CH <sub>2</sub> asimetrično istežanje	2918
	CH <sub>2</sub> simetrično istežanje	2851
	CH <sub>2</sub> savijanje	1471
	CH <sub>3</sub> simetrična deformacija	1377
	C-H ljuljanje	718
	C-O	1034
PP	CH <sub>2</sub> asimetrično istežanje	2920
	CH <sub>3</sub> nesimetrično istežanje	1456
	CH <sub>3</sub> simetrična deformacija	1377
	C-H	1166
	C-C	809, 973
	C-H	841
PVC	CH <sub>2</sub> asimetrično istežanje	2920
	C=C	1580
	CH <sub>2</sub> savijanje	1420
	CH-Cl	1274
	C-O	1038
	C-H	872
	C-Cl	693

### 2.5.2. Analiza ukupnog organskog ugljika (TOC analiza)

Ukupni organski ugljik (engl. *total organic carbon*, TOC) količina je vezanog ugljika u organskim spojevima u vodi te je jedan od pokazatelja kvalitete vode budući da se koristi u analizi voda onečišćenih sintetskim organskim spojevima poput plastike.<sup>92,93</sup>

Općenito, ugljik se nalazi u dva oblika, u organskom i anorganskom. Pod anorganskim ugljikom misli se na minerale, CO<sub>2</sub>, ugljičnu kiselinu i njene produkte disocijacije. Organskim ugljikom smatraju se ostaci životinja, biljaka ili mikroorganizama u raznim stanjima razgradnje te elementarni ugljik (ugljen, drveni ugljen, grafit).<sup>93</sup> Dio ugljika iz plastike se uslijed njene razgradnje odcjepljuje iz polimernog lanca te zaostaje u otopini kao otopljeni organski ugljik, a zajedno s ostalim česticama organskog ugljika iz medija čine ukupni organski ugljik.<sup>93,94</sup>

Mjerenje TOC-a postiže se na način da se različiti oblici ugljika pretvore u jednostavan oblik CO<sub>2</sub>, koji se lako može kvantitativno izmjeriti. To se postiže izravnim i neizravnim načinom. Kod izravnog mjerenja, organski ugljik se određuje kemijskom oksidacijom ili nakon uklanjanja anorganskog ugljika kiselinom. Kod neizravne metode, sadržaj organskog ugljika se dobiva pomoću matematičkog oduzimanja anorganskog ugljika od sveukupnog ugljika (engl. *total carbon*,

TC).<sup>93</sup> Ukupni organski ugljik, zbroj je svih suspendiranih čestica organskog ugljika kao i onih koje su otopljene (engl. *dissolved organic carbon*, DOC).<sup>93,95</sup>

## 2.6. Dizajn eksperimenta

Dizajn eksperimenta ili eksperimentalni dizajn odnosi se na postupke koji se temelje na statističkom ocjenjivanju rezultata eksperimenata prema čemu se mogu donijeti zaključci o bitnim karakteristikama, odnosno značajkama nekog procesa.<sup>96</sup> Na temelju promjene nezavisne varijable procjenjuje se utjecaj iste na zavisne varijable. Zavisna varijabla (ili više njih) definira se kao ona koja opisuje djelovanje sustava kao cjeline, a nezavisna varijabla (faktor,  $k$ ) je ona čija promjena utječe na zavisnu varijablu. Vrijednosti koje faktori mogu poprimiti je ograničen, a takve vrijednosti nazivaju se razine,  $L$ .<sup>97</sup>

Korištenjem nekih od metoda dizajna eksperimenta može se postići značajna ušteda ljudskih i financijskih resursa te kraće vrijeme koje je potrebno uložiti u istraživanje. Dizajn eksperimenta se primjenjuje u istraživanju značajnih faktora na karakteristike procesa ili reakcije te se najčešće provodi s ciljem izvedbe modela utjecaja tih faktora na odziv ispitivanog sustava uzimajući pri tome i njihove interakcije.<sup>96</sup> Osim toga, cilj je i optimizacija eksperimentalnih uvjeta što je često iznimno dugotrajan dio bilo kojeg istraživačkog projekta. Pomoću dizajna eksperimenta mogu se dobiti informacije o reakciji u ranoj fazi nekog projekta ili istraživanja jer optimizacija početnog primjera, putem dizajna eksperimenta, može omogućiti bolje razumijevanje čimbenika koji utječu na reakciju uz provođenje manjeg broja eksperimenata.<sup>98</sup> Dizajn eksperimenta, može se koristiti za dobivanje kombinacija različitih parametara na više razina za provedbu Fentonovog procesa pri čemu se dobiva plan provedbe eksperimenta. To uvelike može smanjiti vrijeme provedbe i trošak samog eksperimenta.<sup>98,99,97</sup> Nakon provedbe eksperimenata, obrađivanjem podataka dobivaju se optimalni uvjeti za provedbu tog procesa kao i informacije o različitim mehanizmima pri kojima dolazi do uklanjanja određenih tvari ili čimbenika.<sup>99</sup> Dobivaju se optimalni uvjeti obrade vode u smislu koncentracije kemijskih reagensa, izrade statističkih modela procesa te identifikacije potencijalnih mehanizama uklanjanja određenih parametara u vodi (npr. KPK).<sup>99</sup>

Za dizajniranje eksperimenta mogu se primjenjivati različiti dizajni poput potpunog faktorskog plana, Box–Behnken dizajna, latinski kvadrat, blok dizajn i dr.<sup>97</sup> Potpuni faktorski plan je najčešći dizajn koji se koristi kada je broj faktora i razina mali i kada želimo sve moguće informacije o interakcijama između faktora.<sup>100</sup> Prednost potpunog faktorskog dizajna je u tome što vrlo učinkovito koristi podatke i ne miješa učinke različitih parametara, što omogućuje jasno procjenjivanje pojedinog učinka na proces kao i procjenjivanje interakcija između faktora.<sup>97</sup>

U sklopu dizajna eksperimenta, koristi se i analiza varijancije (ANOVA) koja ispituje prisutnost sustavne razlike između skupina podataka različitih razina jednog ili više faktora. Faktori mogu biti pH vrijednost, temperatura, koncentracija onečišćujuće tvari, koncentracija reagensa, i mnogi drugi faktori ovisno o ispitivanom procesu.<sup>96</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali i oprema

##### 3.1.1. Mikroplastika

Za određivanje optimalnih uvjeta razgradnje MP-a korišteni su praškasti uzorci LDPE-a, PP-a i PVC-a veličine čestica <90 μm koji su dobiveni usitnjavanjem granula istih vrsta plastike.

##### 3.1.2. Kemikalije

U tablici 5 prikazane su sve korištene kemikalije tijekom provedbe eksperimenata.

**Tablica 5.** Korištene kemikalije.

<b>Kemikalija</b>	<b>Proizvođač</b>	<b>Čistoća</b>
<b>30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Kemika, Hrvatska	p.a.
<b>Fe<sup>0</sup> (w=95%)</b>	Carlo Erba, Milano	p.a.
<b>HCl</b>	Gram-Mol d.o.o., Hrvatska	p.a.
<b>NaOH</b>	Lach-Ner s.r.o., Češka	p.a.

##### 3.1.3. Mjerni instrumenti

U tablici 6 prikazani su svi mjerni instrumenti korišteni za pripremu MP-a, tijekom provedbe eksperimenata te za analizu MP-a i filtrata nakon provedbe eksperimenata.

**Tablica 6.** Popis mjernih instrumenata korištenih u radu.

<b>Instrument</b>	<b>Model i proizvođač</b>
<b>Kriomlin</b>	Retsch GmbH, CryoMill, Njemačka
<b>Uređaj za trešenje sita</b>	W. S. Tyler RX-86-1 Sieve shaker, USA
<b>Sito veličine 90 µm</b>	Sieve shaker, USA
<b>Analitička vaga</b>	AB 104, Mettler Toledo, Švicarska
<b>pH metar</b>	Seven Easy, Mettler Toledo, Švicarska
<b>pH elektroda</b>	Jenway, Camlab, UK
<b>Tresilica</b>	KS 3000 i control, IKA, Njemačka
<b>Lijevak</b>	Sartorius, Njemačka
<b>Filter papir</b>	ReliaDisc™, Ahlstrom-Munksjö, Njemačka
<b>Vakumska pumpa</b>	NO35.3AN.18, KNF, Njemačka
<b>FTIR uređaj</b>	FTIR-8400S uređaj, Shimadzu
<b>TOC uređaj</b>	TOC-VCSH uređaj, Shimadzu

## 3.2. Metode rada

### 3.2.1. Priprema mikroplastike

U eksperimentima se koristila LDPE, PP i PVC MP veličine čestica  $<90 \mu\text{m}$  (Slika 8). MP je dobivena usitnjavanjem granula plastike u kriomlinu pomoću tekućeg dušika na radnoj temperaturi od  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na svaki uzorak granula LDPE-a, PP-a i PVC-a, primijenjeno je 6 ciklusa usitnjavanja pri frekvenciji od 25 Hz. Usitnjavanjem je dobiven bijeli praškasti uzorak koji se zatim mehanički prosijavao primjenom vakuum sita veličine pora  $90 \mu\text{m}$  kako bi se dobila MP željene veličine čestica LDPE-a, PP-a i PVC-a koje su zatim korištene u eksperimentima.



**Slika 8.** Mikroplastika LDPE-a, PP-a i PVC-a veličine čestica  $<90 \mu\text{m}$ .

### 3.2.2. Dizajn eksperimenta

Za razvoj eksperimentalnog plana korišten je potpuni faktorski dizajn te su promatrana 3 numerička faktora: pH vrijednost, omjer  $\text{Fe}^0$  i MP te omjer  $\text{Fe}^0$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ta tri faktora, ispitana su na tri razine, -1, 0 i 1, odnosno pri najmanjoj, srednjoj i najvećoj razini. Omjeri su izabrani prema literaturnim podacima.<sup>60</sup> Svi eksperimenti su se provodili u reaktorima radnog volumena 80 mL i uz masu MP-a od 55 mg. Prema masi MP-a izračunate su potrebne mase  $\text{Fe}^0$  kao i potreban volumen  $\text{H}_2\text{O}_2$  za sve kombinacije omjera prikazanih u tablici 7, a izračunate vrijednosti omjera prikazane su u tablici 8.

Kombinacijom empirijskog i statističkog pristupa, praćen je utjecaj navedenih procesnih parametara na razgradnju MP-a te su određeni optimalni uvjeti za provođenje AOP-a u razgradnji LDPE, PP i PVC MP-a. Osim toga, promatran je utjecaj svakog procesnog parametra na odziv sustava. Kao odziv modela uzete su relativne vrijednosti intenziteta pikova, pripadajućih FTIR spektara za svaku MP-a, koje su dobivene nakon provedbe Fentonu sličnog procesa uz  $\text{Fe}^0$  kao katalizator.

**Tablica 7.** Razine testiranih procesnih parametara.

<b>Procesni parametar</b>	<b>Razina</b>		
<b>pH</b>	3	4,5	6
<b><math>m(\text{Fe}^0):m(\text{MP})</math></b>	1:10	1:25	1:50
<b><math>m(\text{Fe}^0):m(\text{H}_2\text{O}_2)</math></b>	1:5	1:15	1:25

**Tablica 8.** Potpuni faktorski plan eksperimenata za provođenje razgradnje LDPE, PP i PVC MP-a primjenom Fentonu sličnog procesa.

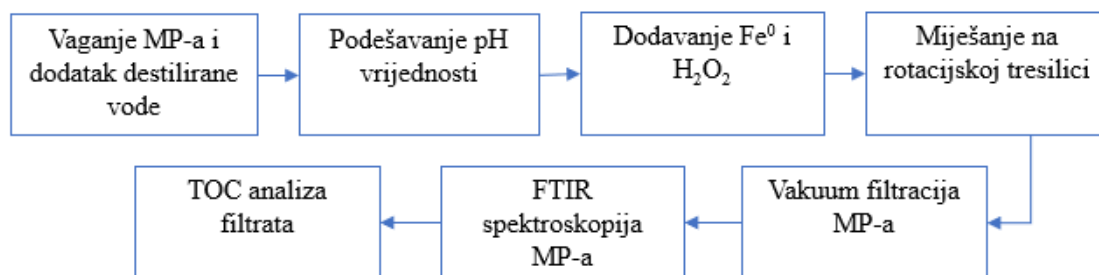
<b>Eksperiment</b>	<b>pH</b>	<b><math>m(\text{Fe}^0):m(\text{MP})</math></b>	<b><math>m(\text{Fe}^0)/\text{mg}</math></b>	<b><math>m(\text{Fe}^0):m(\text{H}_2\text{O}_2)</math></b>	<b><math>m(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{mg}</math></b>	<b><math>V(\text{H}_2\text{O}_2)/\mu\text{L}</math></b>
1	3	1:10	5,8	1:5	28,9	26,1
2	3	1:10	5,8	1:15	87,0	78,4
3	3	1:10	5,8	1:25	145,0	130,6
4	3	1:25	2,3	1:5	11,6	10,4
5	3	1:25	2,3	1:15	34,8	31,4
6	3	1:25	2,3	1:25	58,0	52,2
7	3	1:50	1,1	1:5	5,8	5,2
8	3	1:50	1,1	1:15	17,4	15,7
9	3	1:50	1,1	1:25	29,0	26,1
10	4,5	1:10	5,8	1:5	28,9	26,1
11	4,5	1:10	5,8	1:15	87,0	78,4
12	4,5	1:10	5,8	1:25	145,0	130,6
13	4,5	1:25	2,3	1:5	11,6	10,4
14	4,5	1:25	2,3	1:15	34,8	31,4
15	4,5	1:25	2,3	1:25	58,0	52,2
16	4,5	1:50	1,1	1:5	5,8	5,2
17	4,5	1:50	1,1	1:15	17,4	15,7
18	4,5	1:50	1,1	1:25	29,0	26,1
19	6	1:10	5,8	1:5	28,9	26,1
20	6	1:10	5,8	1:15	87,0	78,4
21	6	1:10	5,8	1:25	145,0	130,6
22	6	1:25	2,3	1:5	11,6	10,4
23	6	1:25	2,3	1:15	34,8	31,4
24	6	1:25	2,3	1:25	58,0	52,2
25	6	1:50	1,1	1:5	5,8	5,2
26	6	1:50	1,1	1:15	17,4	15,7
27	6	1:50	1,1	1:25	29,0	26,1



### 3.2.3 Provođenje Fentonu sličnog procesa

Prema potpunom faktorskom planu koji je prikazan u tablici 8 proveli su se pokusi razgradnje LDPE, PP i PVC MP-a primjenom Fentonu sličnog procesa uz  $\text{Fe}^0$  kao katalizatora. MP količine 55 mg izvagana je na analitičkoj vagi za sve eksperimente direktno u reaktor te se reaktor zatim nadopunio do oznake destiliranom vodom. Radni volumen reaktora iznosio je za sve eksperimente 80 mL. Tako priređenim suspenzijama MP-a podešene su pH vrijednosti pomoću 0,1 M otopine HCl i 0,1 M otopine NaOH. Nakon podešavanja pH vrijednosti, u suspenziju je dodana izračunata i odvagana masa  $\text{Fe}^0$ , a potom je dodan i zadani volumen  $\text{H}_2\text{O}_2$  poluautomatskom pipetom. Tako pripremljene suspenzije, stavljene su na rotacijsku tresilicu i miješane su brzinom od 150 o/min tijekom 60 minuta. Vrijeme se počelo mjeriti u trenutku dodatka  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nakon 60 minuta, uzorci su filtrirani vakuum filtracijom. Korišteni su membranski filter papiri veličine pora 0,45  $\mu\text{m}$ . MP zaostala na filter papiru, ostavljena je tijekom 24 sata na zraku kako bi se osušila. Osušeni uzorci MP-a analizirani su FTIR spektroskopijom. Filtrat je sakupljen u staklene bočice te je korišten za TOC analizu. Shematski prikaz provođenja Fentonu sličnog procesa prikazan je na slici 9.

Kompletan postupak ponovljen je i za optimalne uvjete razgradnje koji su određeni pomoću *Desing Expert 7.1.5* programskog alata, primjenom metode odzivnih površina. Uz navedenih 27 pokusa, postavljane su i tri slijepe probe; provodile su se miješanjem 55 mg mikročestica LDPE-a, PP-a i PVC-a suspendiranih u 80 mL destilirane vode, na rotacijskoj tresilici tijekom 60 minuta pri pH vrijednostima 3, 4,5 i 6.

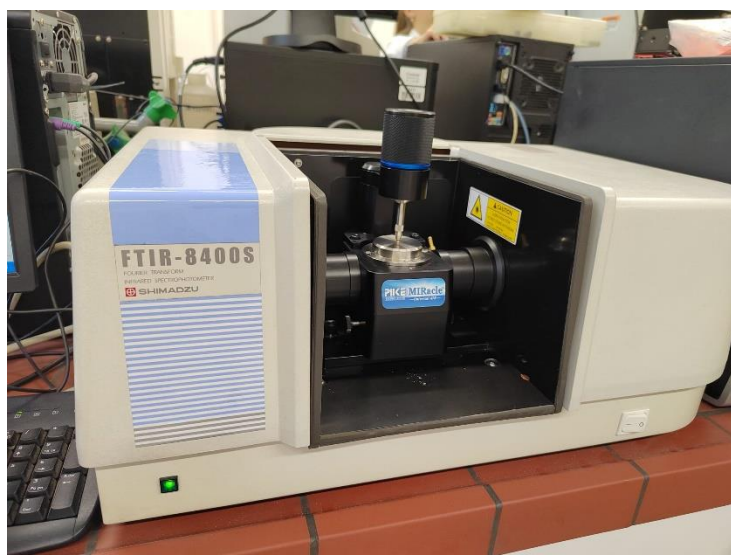


**Slika 9.** Shematski prikaz provođenja Fentonu sličnog procesa.

### 3.2.4. FTIR-ATR spektroskopija

Uzorci slijepe probe LDPE, PP i PVC MP-a kao i uzorci MP-a nakon provedbe svakog eksperimenta (Tablica 8.) analizirani su FTIR-ATR spektroskopijom. FTIR-ATR spektroskopija provedena je u svrhu praćenja promjena intenziteta karakterističnih pikova na FTIR spektarima kao i nastanka, nestanka ili pomaka karakterističnih pikova za svaku vrstu MP-a. FTIR-ATR spektri snimani su u području karakterističnom za sve polimere odnosno u rasponu valnih brojeva između 500 i 5000  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>77</sup>

Prije početka analize provedena je inicijalizacija uređaja, a nakon nje, kao i prije svakog mjerenja uzorka, snimljena je pozadina (čista dijamantna prizma) kako bi se uklonili mogući pozadinski šumovi. Nakon snimanja FTIR spektara, njihovo očitavanje i daljnja obrada provedena je u programu *IR Solution 1.10*. Slika 10 pokazuje korišteni FTIR-ATR uređaj.



Slika 10. FTIR spektrofotometar s ATR nastavkom.

### 3.3.5. TOC analiza

Koncentracije ukupnog organskog ugljika (TOC) izmjerene su u filtratima dobivenim nakon provedenog Fentonu sličnog procesa. TOC analiza provedena je na TOC-V<sub>CSH</sub> uređaju (Slika 11.). Za kalibraciju uređaja korišteni se različite koncentracije standarda kalijevoeg hidrogen ftalata (KHP).

CO<sub>2</sub> se oslobađa izgaranjem ugljika koji je prisutan u vodenim fazama, a izgaranje se odvija na 680 °C uz prisutnost platine kao katalizatora. Nastali CO<sub>2</sub> prenosi se do detektora nošen plinom nosiocem (mješavina kisika i dušika). U skladu s Lambert-Beerovim zakonom<sup>101</sup>, prema količini apsorbiranog infracrvenog zračenja u plinskom analizatoru (NDIR), određuje se koncentracija CO<sub>2</sub> te se rezultat iskazuje u mg/L. Dobivena vrijednost je u korelaciji s koncentracijom ukupnog ugljika (TC), a kako bi se dobila TOC vrijednost, potrebno je uzorke zakiseliti s koncentriranom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zakiseljavanjem se uklanja sav prisutni organski ugljik iz vodene faze, a zaostaje ukupni anorganski ugljik (TIC). Iz razlike TC-a i TIC-a u konačnici se dobiva tražena TOC vrijednost.



Slika 11. TOC-V<sub>CSH</sub> uređaj.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

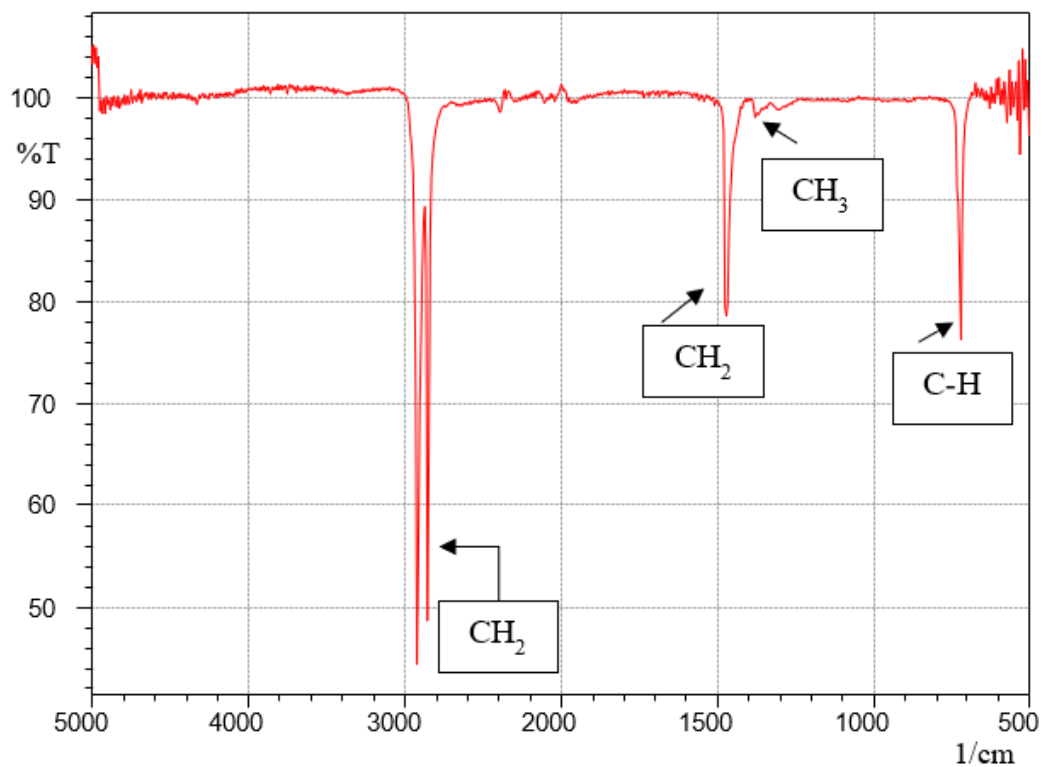
Budući da mikroplastika (MP) u okolišu predstavlja jedan od glavnih ekoloških problema današnjice, velika je potreba za pronalaskom učinkovitih procesa kojima bi se ona mogla ukloniti iz okoliša, osobito iz vodenog medija. U skorije vrijeme, sve više se razmatraju napredni oksidacijski procesi (AOP) kao metoda razgradnje MP-a.<sup>2,3</sup> U ovom radu, ispitan je Fentonu sličan proces koji koristi nula valentno željezo kao katalizator, a njegovo djelovanje je promatrano na tri vrste mikroplastike: LDPE, PP i PVC.

Cilj ovog rada bio je odrediti učinkovitost Fentonu sličnog procesa za razgradnju LDPE, PP i PVC MP-a uz određivanje optimalnih uvjeta procesa za svaku vrstu MP-a. Praćen je utjecaj koncentracije željeza, koncentracije vodikovog peroksida te pH vrijednosti na razgradnju MP-a. Koncentracija željezovog iona se izražavala kao omjer željeza i MP-a, a potreban volumen vodikovog peroksida izražavao se kao omjer željeza i vodikovog peroksida. Nakon provedbe svih eksperimenata primjenom FTIR-ATR spektroskopije mjerena je promjena intenziteta karakterističnih pikova pojedine vrste MP-a u odnosu na početne FTIR spektre istih. Kao dodatna potvrda razgradnje MP-a, provedena je i TOC analiza kako bi se odredila koncentracija organskog ugljika prije i poslije provedbe Fentonu sličnog procesa.

Optimalni uvjeti Fentonu sličnog procesa za razgradnju LDPE, PP i PVC MP-a, određeni su računalnim programom *Design Expert 7.1.5* primjenom metode odzivnih površina. Nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima za svaku vrstu MP-a, ponovno je provedena FTIR-ATR spektroskopija kako bi se dobio uvid u promjene u strukturi MP-a.

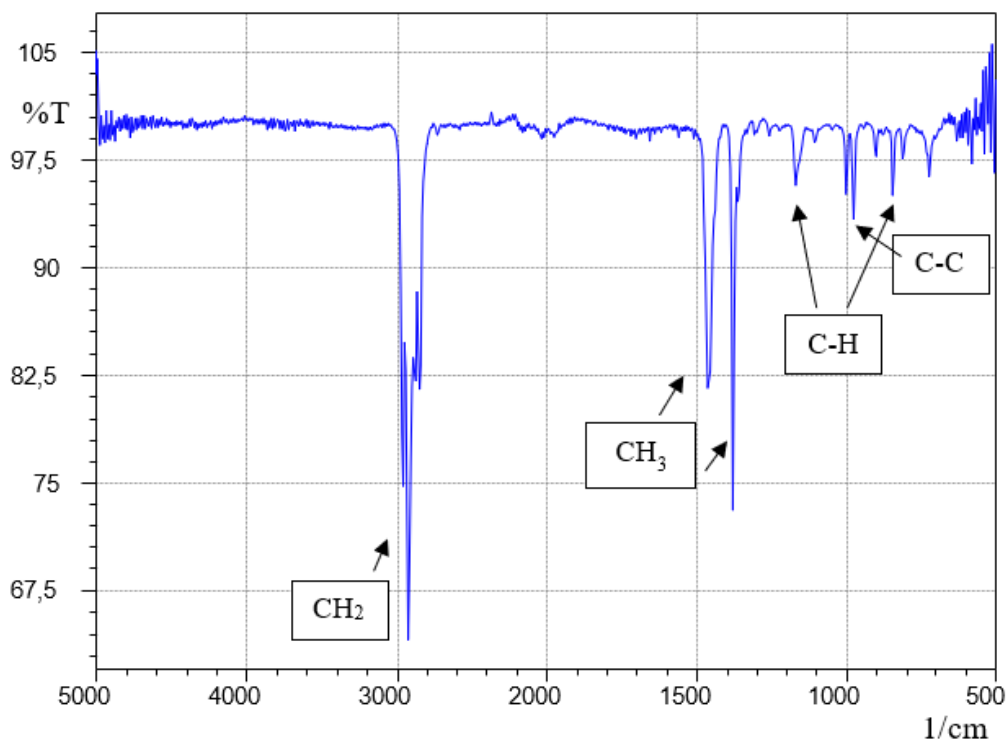
### 4.1. Karakterizacija početne mikroplastike

Prije početka eksperimenata provedena je FTIR-ATR spektroskopija za uzorke LDPE, PP i PVC MP-a. Usporedbom spektara za svaku pojedinu MP s bazom podataka, potvrđeno je kako se radi o navedenim vrstama plastike. FTIR spektri sa označenim karakterističnim promatranim pikovima prikazani su na slikama 12-14.



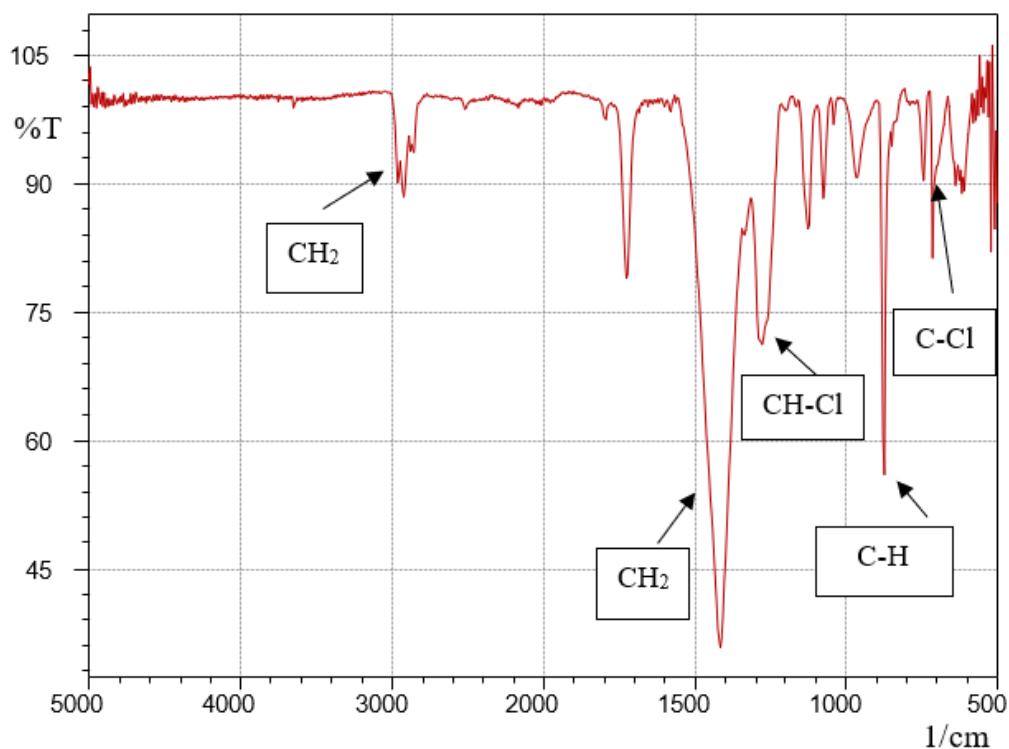
**Slika 12.** FTIR spektar početnog LDPE-a sa označenim karakterističnim pikovima.

Tijekom analize spektara nakon provedbe Fentonu sličnog procesa, praćeni su intenziteti karakterističnih pikova za LDPE prema podacima iz literature.<sup>14,86-88</sup> Promatrani su pik na 2918  $\text{cm}^{-1}$  koji predstavlja  $\text{CH}_2$  asimetrično istežanje, zatim na 2851  $\text{cm}^{-1}$  koji ukazuje na  $\text{CH}_2$  simetrično istežanje, pik na 1471  $\text{cm}^{-1}$  koji pokazuje  $\text{CH}_2$  savijanja, pik na 1377  $\text{cm}^{-1}$  koji predstavlja simetričnu deformaciju  $\text{CH}_3$ , te pik na 718  $\text{cm}^{-1}$  koji predstavlja C-H ljuľjanje.



**Slika 13.** FTIR spektar početnog PP-a sa označenim karakterističnim pikovima.

Za uzorke PP-a, promatrani su pikovi na  $2920\text{ cm}^{-1}$  koji predstavlja  $\text{CH}_2$  asimetrično istežanje, pik na  $1456\text{ cm}^{-1}$  koji pokazuje  $\text{CH}_3$  nesimetrično istežanje, zatim na  $1377\text{ cm}^{-1}$  koji je karakterističan za  $\text{CH}_3$  simetričnu deformaciju, pik na  $1166\text{ cm}^{-1}$  i  $841\text{ cm}^{-1}$  koji ukazuje na C-H vezu te pik na  $973\text{ cm}^{-1}$  koji predstavlja C-C vezu.<sup>16,84,89,90</sup>



**Slika 14.** FTIR spekter početnog PVC-a sa označenim karakterističnim pikovima.

Za uzorke PVC-a, promatrani su pik na  $2920\text{ cm}^{-1}$  koji pokazuje  $\text{CH}_2$  asimetrično istežanje, pik na  $1450\text{ cm}^{-1}$  koji predstavlja  $\text{CH}_2$  savijanje, zatim pik na  $1274\text{ cm}^{-1}$  koji ukazuje na  $\text{CH-Cl}$  rastežanje, pik na  $871\text{ cm}^{-1}$  koji predstavlja ljuljanje  $\text{C-H}$  veze te pik na  $693\text{ cm}^{-1}$  koji ukazuje na  $\text{C-Cl}$  rastežanje.<sup>83,91</sup> Na spektru se može uočiti i pik za karbonilnu grupu ( $\text{C=O}$ ) pri  $1720\text{ cm}^{-1}$  koji nije karakterističan za PVC, no njegova pojava u spektru može biti posljedica nepotpune ekstrakcije prilikom proizvodnje PVC-a ili zbog prisutnosti aditiva u PVC-u.<sup>102</sup>

Za svaku vrstu plastike, nakon provedbe svih 27 eksperimenata prema potpunom faktorskom dizajnu (Tablica 8.), provedena je FTIR-ATR spektroskopija. Dobiveni spektri (27 spektara za jednu vrstu plastike) uspoređivani su sa FTIR spektrima slijepe probe. Relativna vrijednost intenziteta promatranih pikova (Slika 12.-14.) uspoređivala se sa relativnim vrijednostima intenziteta istih pikova u slijepoj probi (pri odgovarajućoj pH vrijednosti). Razlike tih vrijednosti su korištene kao odzivi u metodi odzivnih površina u programu *Design Expert* prilikom određivanja optimalnih uvjeta razgradnje. U daljnjem tekstu, detaljno je opisano određivanje optimalnih uvjeta razgradnje za ispitivani proces.

## 4.2. Dizajn eksperimenta i određivanje optimalnih uvjeta razgradnje

Pomoću programskog paketa *Design Expert*, dobiveni su optimalni uvjeti provedbe Fentonu sličnog procesa za svaku vrstu MP-a. Optimalni uvjeti određeni su primjenom metode odzivnih površina. Odzivi su prikazani kao relativne vrijednosti intenziteta promatranih pikova, točnije kao razlika intenziteta pika u slijepoj probi i intenziteta tog pika nakon podvrgavanja Fentonu sličnog procesa pri odgovarajućoj pH vrijednosti. Za predviđanje ponašanja sustava korišten je kvadratični model, a kako bi se provjerila signifikantnost kvadratičnih modela, provedena je analiza varijance ANOVA. Modeli ili članovi modela su značajni ukoliko im je  $p$ -vrijednost  $< 0,050$ .<sup>103</sup> Na dobar odabir modela prilikom analize ukazuje koeficijent determinacije ( $R^2$ ) kao pokazatelj slaganja eksperimentalnih i modelom predviđenih podataka. U idealnom slučaju, on iznosi 1, no vrijednosti  $R^2$  približne 1 ukazuju na dobar odabir modela. Još jedan važan parametar je i prilagođeni koeficijent determinacije (engl. *adjusted R<sup>2</sup>*) koji govori koji postotak varijacije ovisne varijable kolektivno objašnjavaju sve neovisne varijable, odnosno koristi se kako bi se vidio stupanj učinkovitosti neovisnih varijabli u objašnjavanju ovisne varijable. U idealnom slučaju također iznosi 1.<sup>104</sup>

Pri određivanju optimalnih vrijednosti pojedinog procesnog parametara za Fentonu sličan proces, svi procesni parametri od svakog pojedinog modela su uzeti u obzir. Promatrani su utjecaji svakog pojedinog procesnog parametra na vrijednost odziva svakog kvadratičnog modela, dok su druga dva procesna parametra iskazana kao konstantne vrijednosti.



#### 4.2.1. Analiza značajnih parametara Fentonu sličnog procesa u razgradnji LDPE MP-a

Kod uzoraka LDPE MP-a, provedena je analiza varijance ANOVA za procjenu značajnosti četiri kvadratičnih modela (za pikove CH<sub>2</sub> veze i C-H veze). U tablici 9 prikazani su dobiveni statistički podaci modeliranja Fentonu sličnog procesa te utjecajni procesni parametri za LDPE MP.

**Tablica 9.** Statistički podatci modeliranja Fentonu sličnog procesa i utjecajni procesni parametri za LDPE MP.

Promatrana veza	Valni broj (cm <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Prilagođeni R <sup>2</sup>	p	Značajni faktor modela
CH <sub>2</sub> istežanje	2918	0,9944	0,9914	<0,001	A, A <sup>2</sup> , C <sup>2</sup>
CH <sub>2</sub> istežanje	2851	0,7290	0,5856	0,0020	A, A <sup>2</sup>
CH <sub>2</sub> savijanje	1471	0,6874	0,5218	0,0056	A, A <sup>2</sup> i AB
CH simetrično deformiranje	1377	0,8954	0,8400	<0,001	A, A <sup>2</sup> i B <sup>2</sup>

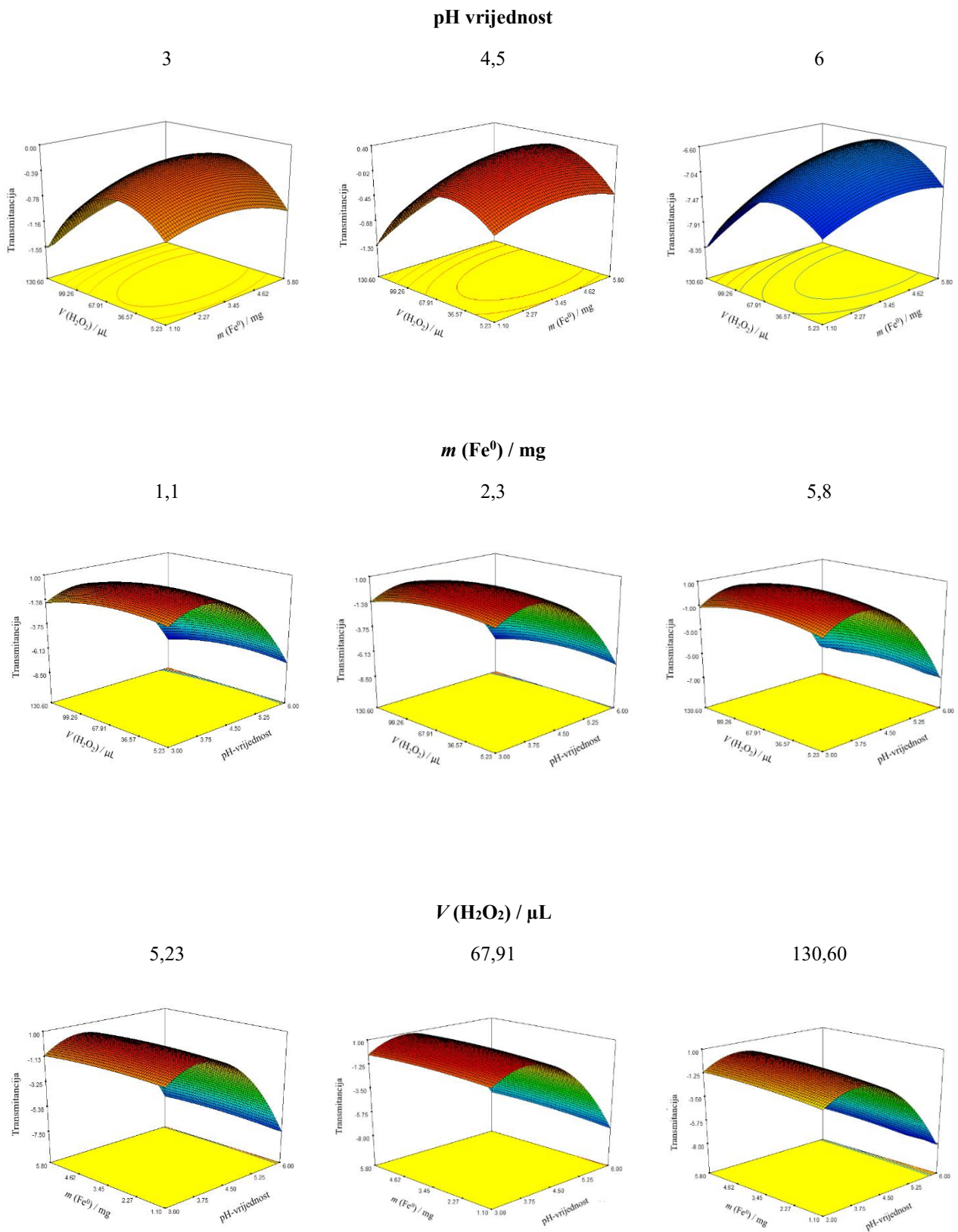
\*A - pH, B - m (Fe), C - V(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

S obzirom na dobivene *p*-vrijednosti, može se zaključiti kako su svi promatrani kvadratični modeli značajni budući da su *p*-vrijednosti < 0,050. Za CH<sub>2</sub> asimetrično istežanje pri 2918 cm<sup>-1</sup>, volumen reagensa (vodikovog peroksida) ima značajan utjecaj, a za CH<sub>2</sub> savijanje pri 1471 cm<sup>-1</sup> i C-H vezu, značajan utjecaj ima masa nula valentnog željeza. Kod svih promatranih veza, pH vrijednost ima značajan učinak. R<sup>2</sup> vrijednosti za kvadratične modele CH<sub>2</sub> veze pri 2918 cm<sup>-1</sup> i C-H veze pri 1377 cm<sup>-1</sup>, imaju visoke vrijednosti što te modele čini prihvatljivima. R<sup>2</sup> vrijednosti za modele CH<sub>2</sub> veze pri 2851 cm<sup>-1</sup> i 1471 cm<sup>-1</sup> iznose 72,9 % i 68,74% zbog čega je za te veze potrebno pronaći model koji će bolje opisati slaganje eksperimentalnih vrijednosti odziva s onima predviđenima modelom.

U tablici 10 nalaze se trodimenzionalni prikazi odzivnih površina za razgradnju CH<sub>2</sub> veze na 2918 cm<sup>-1</sup> u molekuli LDPE-a. Na slikama se može uočiti utjecaj pojedinog procesnog parametra na razgradnju LDPE MP-a. Kako se u ovom radu promatra smanjenje intenziteta karakterističnih veza u odnosu na intenzitete u slijepoj probi, promatra se područje najveće transmisije jer je u tom slučaju razlika intenziteta najveća, odnosno smanjenje intenziteta je najveće. Najveće smanjenje intenziteta je na grafovima prikazano crvenom bojom. Dakle, crvena boja označava područje vrijednosti procesnih parametara koji najviše pogoduju razgradnji LDPE MP-a. Plavom bojom su označeni dijelovi koji najmanje pogoduju razgradnji LDPE MP-a. Za CH<sub>2</sub> vezu u molekuli LDPE MP-a, najbolja razgradnja uočava se pri srednjoj pH vrijednosti. Na trodimenzionalnom prikazu

odzivne površine kod srednje pH vrijednosti, uočena je i najveća vrijednost transmitacije, dok je kod drugih pH vrijednosti transmitacija manja vrijednost. Navedeno se poklapa sa FTIR spektroskopijom nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri uvjetima dobivenim pomoću potpunog faktorskog plana (Tablica 8.). Kod uzoraka LDPE-a koji su provedeni pri srednjoj pH vrijednosti, uočeno je smanjenje intenziteta pika na  $1377\text{ cm}^{-1}$  (simetrična deformacija  $\text{CH}_3$ ), na  $1471\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  savijanje) te na  $718\text{ cm}^{-1}$  (C-H ljuljanje), a smanjenje intenziteta pikova ukazuje na razgradnju.<sup>78</sup> Nadalje, na trodimenzionalnim prikazima odzivnih površina, najbolja razgradnja je uočena pri srednjem volumenu  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Na slikama se može uočiti kako je pri srednjem volumenu dodanog peroksida došlo do najveće transmitacije, odnosno do najvećeg smanjenja intenziteta pika za  $\text{CH}_2$  vezu pri  $2918\text{ cm}^{-1}$ . Navedeno je u skladu s FTIR spektroskopijom gdje je kod većine uzoraka LDPE-a gdje se koristio srednji volumen peroksida (50-70  $\mu\text{L}$ ) primijećeno smanjenje intenziteta pika na toj valnoj duljini, kao i na valnim duljinama pri  $1377\text{ cm}^{-1}$ ,  $1471\text{ cm}^{-1}$  i  $2851\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  istežanje). Promatrajući utjecaj dodanog  $\text{Fe}^0$  prema prikazima na slici, može se zaključiti kako za  $\text{CH}_2$  vezu u molekuli LDPE-a najbolja razgradnja pri srednjoj vrijednosti mase dodanog  $\text{Fe}^0$ .

**Tablica 10.** Trodimenzionalni grafički prikazi utjecaja pH vrijednosti, mase Fe<sup>0</sup> te volumena H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na razgradnju CH<sub>2</sub> veze LDPE MP-a.



#### 4.2.2. Analiza značajnih parametara Fentonu sličnog procesa u razgradnji PP MP-a

Kod uzoraka PP MP-a, provedena je analiza varijance ANOVA za procjenu značajnosti četiri kvadratičnih modela (za pikove CH<sub>2</sub> veze, C-C veze te CH<sub>3</sub> veze). U tablici 11 prikazani su dobiveni statistički podaci modeliranja Fentonu sličnog procesa te utjecajni procesni parametri za razgradnju PP MP-a.

**Tablica 11.** Statistički podaci modeliranja Fentonu sličnog procesa i utjecajni procesni parametri za PP MP.

Promatrana veza	Valni broj (cm <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Prilagođeni R <sup>2</sup>	p	Značajni faktor modela
CH <sub>2</sub> istežanje	2920	0,9361	0,9023	<0,001	A, A <sup>2</sup> , AC
CH <sub>3</sub> istežanje	1456	0,9089	0,8607	<0,001	A, A <sup>2</sup>
CH <sub>3</sub> deformacija	1377	0,7488	0,6159	0,0014	A <sup>2</sup>
C-C	973	0,7373	0,5983	0,0016	A <sup>2</sup>

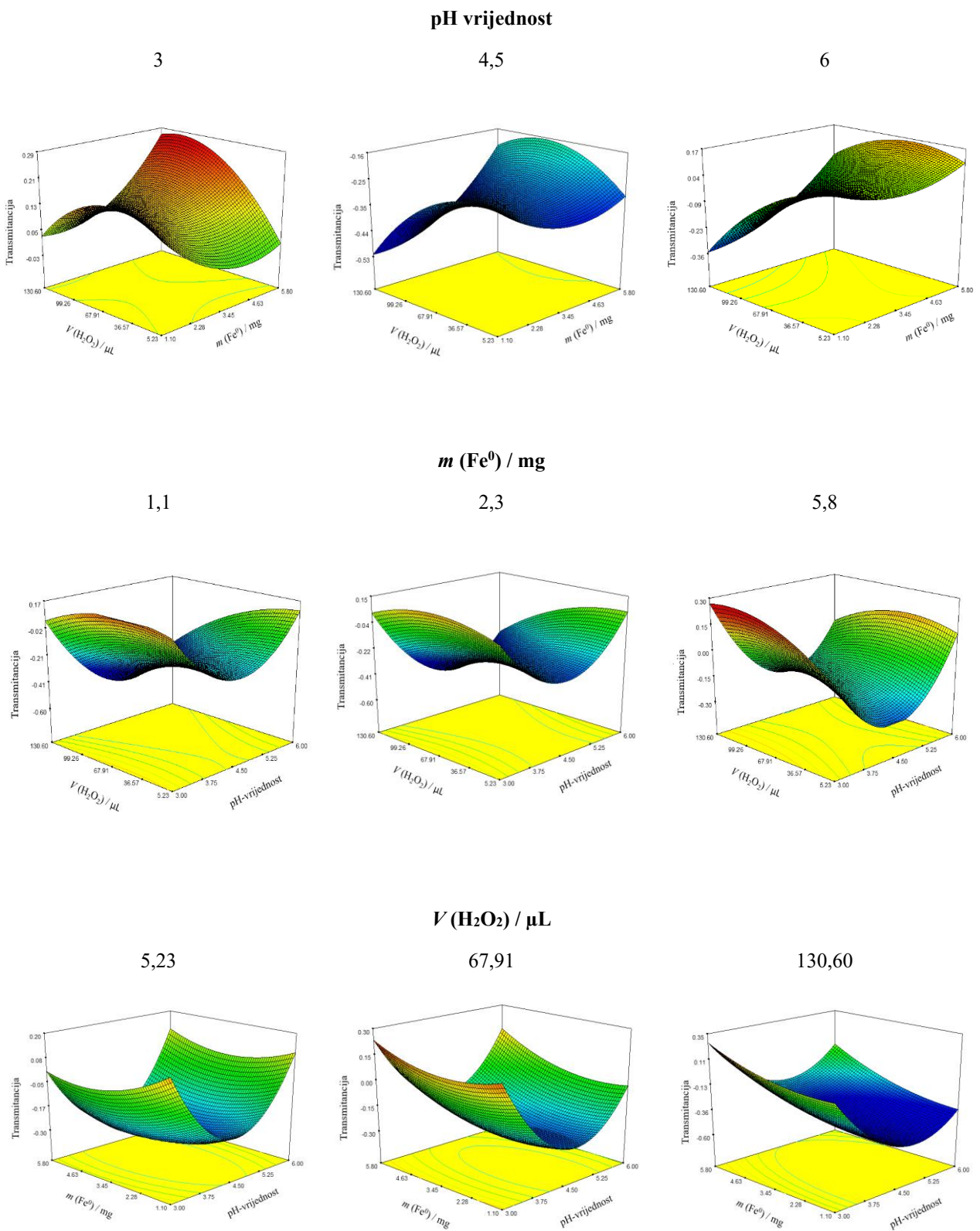
\*A - pH, B - m (Fe), C - V(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Budući da su dobivene *p*-vrijednosti manje od 0,050, utvrđeno je kako su svi promatrani kvadratični modeli značajni. Značajan utjecaj volumena reagensa (vodikovog peroksida) vidljiv je kod modela za CH<sub>2</sub> asimetrično istežanje pri 2918 cm<sup>-1</sup>, dok pH vrijednost ima značajni učinak na sve kvadratične modele. Iz tablice 10 je vidljivo kako masa nula valentnog željeza nije pokazala nikakav učinak na promatrane veze. R<sup>2</sup> vrijednosti za kvadratične modele CH<sub>2</sub> veze pri 2920 cm<sup>-1</sup> i CH<sub>3</sub> veze pri 1456 cm<sup>-1</sup>, imaju visoke vrijednosti što te modele čini prihvatljivima. R<sup>2</sup> vrijednosti za modele CH<sub>3</sub> veze pri 1377 cm<sup>-1</sup> i C-C veze pri 973 cm<sup>-1</sup> iznose 74,88% i 73,73% zbog čega ti modeli nisu prihvatljivi te je za te veze potrebno pronaći model koji će bolje opisati slaganje eksperimentalnih vrijednosti odziva s onima predviđenima modelom.

U tablici 12 nalaze se trodimenzionalni prikazi odzivnih površina za razgradnju CH<sub>2</sub> veze pri 2920 cm<sup>-1</sup> u molekuli PP MP-a. Na slikama se može uočiti utjecaj pojedinog procesnog parametra na razgradnju PP MP-a. Kao i kod LDPE MP-a, crvena boja označava područje vrijednosti procesnih parametara koji najviše pogoduju razgradnji PP MP-a, a plavom bojom su označeni dijelovi koji najmanje pogoduju razgradnji PP MP-a. Za CH<sub>2</sub> vezu u molekuli PP-a, vidljivo je kako je razgradnja bolja pri najnižoj pH vrijednosti. Pri pH=3, u FTIR spektrima većine uzoraka PP-a nakon provedbe ispitivanog procesa, je uočeno smanjenje intenziteta pikova pri 2920 cm<sup>-1</sup>, zatim na 1456 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub> nesimetrično istežanje) te na 1377 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub> simetrična deformacija). Također, na trodimenzionalnim prikazima se može uočiti kako pri višim pH

vrijednostima, najmanji dijelovi grafova zauzimaju crveno područje što znači da su veće pH vrijednosti lošiji uvjeti za razgradnju PP-a. Obzirom na volumen dodanog H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bolja razgradnja je uočena pri srednjim vrijednostima volumena H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. U FTIR spektrima uzoraka gdje su se koristili volumeni peroksida koje su blizu srednje vrijednosti, uočeno je smanjenje intenziteta pika na 1377 cm<sup>-1</sup> i na 1456 cm<sup>-1</sup> što potvrđuje kako je srednji volumen peroksida za razgradnju PP-a optimalan. Obzirom na masu dodanog Fe<sup>0</sup>, najvećoj razgradnji CH<sub>2</sub> veze pri 2920 cm<sup>-1</sup> pogoduje masa koja je između srednje i najveće vrijednosti. Međutim, utjecaj mase dodanog željeza na razgradnju većine promatranih veza u FTIR spektrima nije velik.

**Tablica 12.** Trodimenzionalni grafički prikazi utjecaja pH vrijednosti, mase Fe<sup>0</sup> te volumena H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na razgradnju CH<sub>2</sub> veze PP MP-a.



#### 4.2.2. Analiza značajnih parametara Fentonu sličnog procesa u razgradnji PVC MP-a

Kod uzoraka PVC MP-a, provedena je analiza varijance ANOVA za procjenu značajnosti pet kvadratičnih modela (za pikove CH<sub>2</sub> veze, C=O veze, C=C veze te C-Cl veze). U tablici 13 prikazani su dobiveni statistički podaci modeliranja Fentonu sličnog procesa te utjecajni procesni parametri.

**Tablica 13.** Statistički podaci modeliranja Fentonu sličnog procesa i utjecajni procesni parametri za PVC MP.

Promatrana veza	Valni broj (cm <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Prilagođeni R <sup>2</sup>	p	Značajni faktor modela
CH <sub>2</sub> istežanje	2920	0,7552	0,6256	0,0009	A, A <sup>2</sup> , AC, B i BC
C=O	1720	0,7653	0,6410	0,0007	A <sup>2</sup> , B <sup>2</sup>
C=C	1580	0,6691	0,4938	0,0084	A i A <sup>2</sup>
CH <sub>2</sub>	1420	0,9962	0,9942	<0,0001	A i A <sup>2</sup>
C-Cl	693	0,8106	0,7103	0,0001	A i A <sup>2</sup>

\*A - pH, B - m (Fe), C - V(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

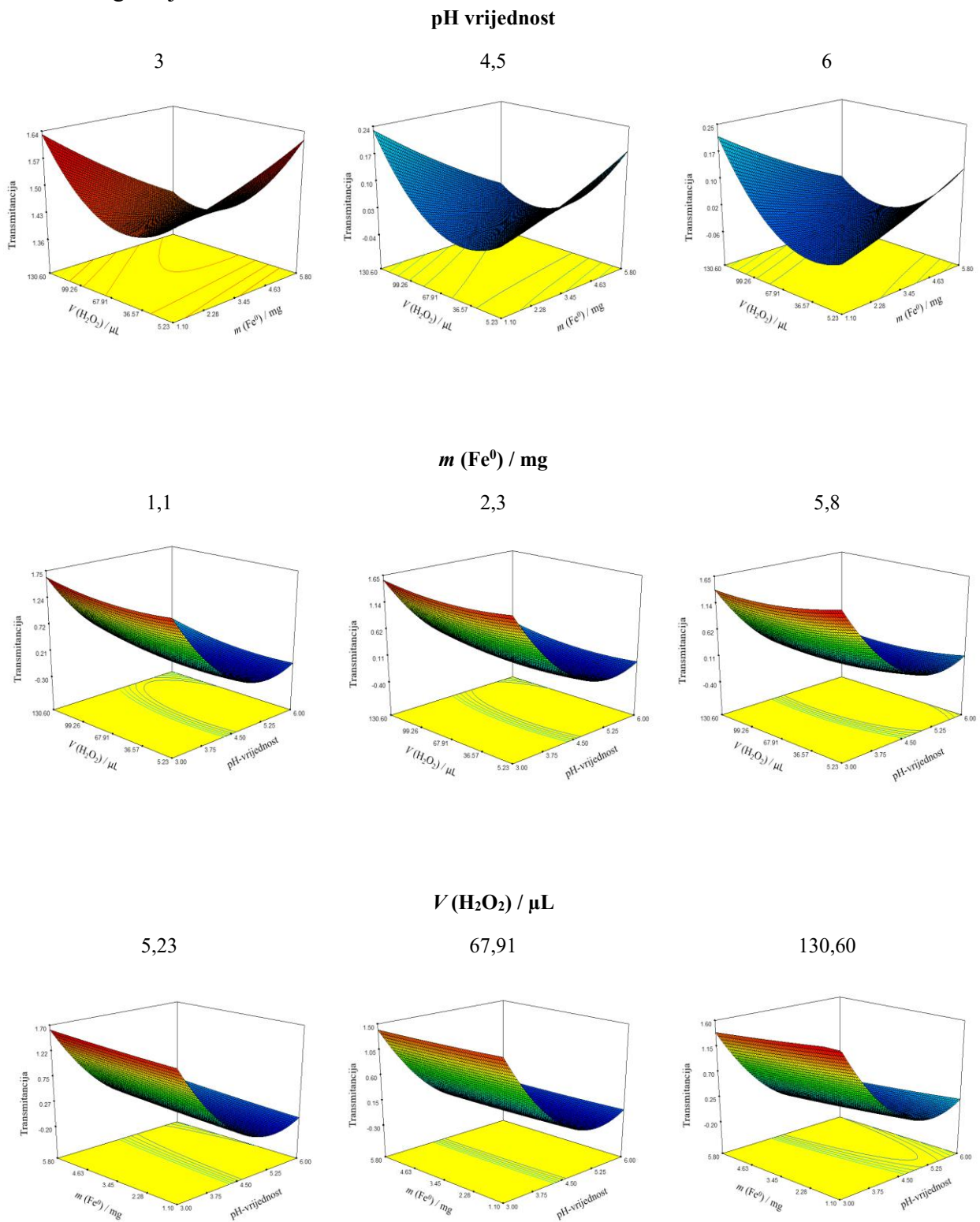
Promatrani kvadratični modeli su značajni budući da su dobivene *p*-vrijednosti manje od 0,050. Od promatranih procesnih parametara svi parametri značajno utječu na intenzitet razgradnje PVC MP-a bilo direktno ili indirektno u međudjelovanju s ostalim procesnim parametrima. Za CH<sub>2</sub> asimetrično istežanje pri 2920 cm<sup>-1</sup>, svi procesni parametri imaju značajan utjecaj. Za C=O vezu, značajan utjecaj ima volumen reagensa te pH vrijednost. Za sve kvadratične modele, značajan učinak ima pH vrijednost. R<sup>2</sup> vrijednosti za sve modele osim za CH<sub>2</sub> savijanje pri 1420 cm<sup>-1</sup>, imaju preniske vrijednosti te je za te veze potrebno pronaći model koji će bolje opisati slaganje eksperimentalnih vrijednosti odziva s onima predviđenima modelom. Model za CH<sub>2</sub> vezu pri 1420 cm<sup>-1</sup> je prihvatljiv budući da je R<sup>2</sup> vrijednost za taj model 99,62%.

U tablici 14 nalaze se trodimenzionalni prikazi odzivnih površina za razgradnju CH<sub>2</sub> veze pri 1420 cm<sup>-1</sup> u molekuli PVC-a. Na slikama se može uočiti utjecaj pojedinog procesnog parametra na razgradnju PVC MP-a. Kao i kod prethodnih vrsta MP-a, crvena boja označava područje vrijednosti procesnih parametara koji najviše pogoduju razgradnji PVC MP-a, a plavom bojom su označeni dijelovi koji najmanje pogoduju razgradnji PVC MP-a. Za CH<sub>2</sub> vezu u molekuli PVC-a, vidljivo je kako je razgradnja i najveće smanjenje intenziteta pika primijećeno pri najnižoj pH vrijednosti. Osim toga, kod srednje i najviše pH vrijednosti, grafovi ne pokazuju crvenu boju površine što pokazuje kako pri višim pH vrijednostima, provedba Fentonu sličnog procesa za PVC

MP nije učinkovita jer tamo dolazi do najmanjeg smanjenja intenziteta pika na  $1420\text{ cm}^{-1}$ . Nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri najnižoj pH vrijednosti, kod većine uzoraka je došlo do smanjenja intenziteta pika na toj valnoj duljini kao i na  $2920\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  asimetrično istežanje) i na  $1274\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH-Cl}$  rastežanje). To je u skladu s prethodnim radovima kao na primjer u radu *Ortiz-a i sur.*<sup>75</sup> gdje je provedbom Fentonu sličnog procesa, razgradnja PVC MP-a postignuta pri pH vrijednosti 3. Najveće smanjenje intenziteta pika na  $1420\text{ cm}^{-1}$ , postignuto je pri masi  $\text{Fe}^0$  koja je između srednje i najveće vrijednosti. Obzirom na volumen  $\text{H}_2\text{O}_2$ , bolja razgradnja, uočena je pri srednjoj vrijednosti. Navedeno potvrđuje i FTIR karakterizacija nakon provedbe Fentonu sličnog procesa. Kod većine uzoraka je do najvećeg smanjenja intenziteta pikova na  $2920\text{ cm}^{-1}$ , na  $1274\text{ cm}^{-1}$  i na  $871\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C-H}$  ljuljanje) došlo pri uvjetima gdje je dodani volumen peroksida iznosio  $78,38\text{ }\mu\text{L}$  što je blizu srednje vrijednosti.



**Tablica 14.** Trodimenzionalni grafički prikazi utjecaja pH vrijednosti, mase  $\text{Fe}^0$  te volumena  $\text{H}_2\text{O}_2$  na razgradnju  $\text{CH}_2$  veze PVC MP-a.



#### 4.2.3. Optimalni uvjeti Fentonu sličnog procesa u razgradnji LDPE, PP i PVC MP-a

Korištenjem programa *Design Expert 7.1.5.* određeni su optimalni uvjeti provedbe Fentonu sličnog procesa za razgradnju LDPE, PP i PVC MP-a. Iz dobivenih rezultata, izračunate su srednje vrijednosti procesnih parametara koje su uzete kao konačni optimalni uvjeti za razgradnju navedenih vrsta MP-a provođenjem Fentonu sličnog procesa. Optimalni uvjeti provedbe Fentonu sličnog procesa koji uzrokuju najznačajniju razgradnju LDPE MP-a, PP MP-a i PVC MP-a su prikazani u tablici 15.

**Tablica 15.** Optimalni uvjeti provedbe Fentonu sličnog procesa za LDPE, PP i PVC MP.

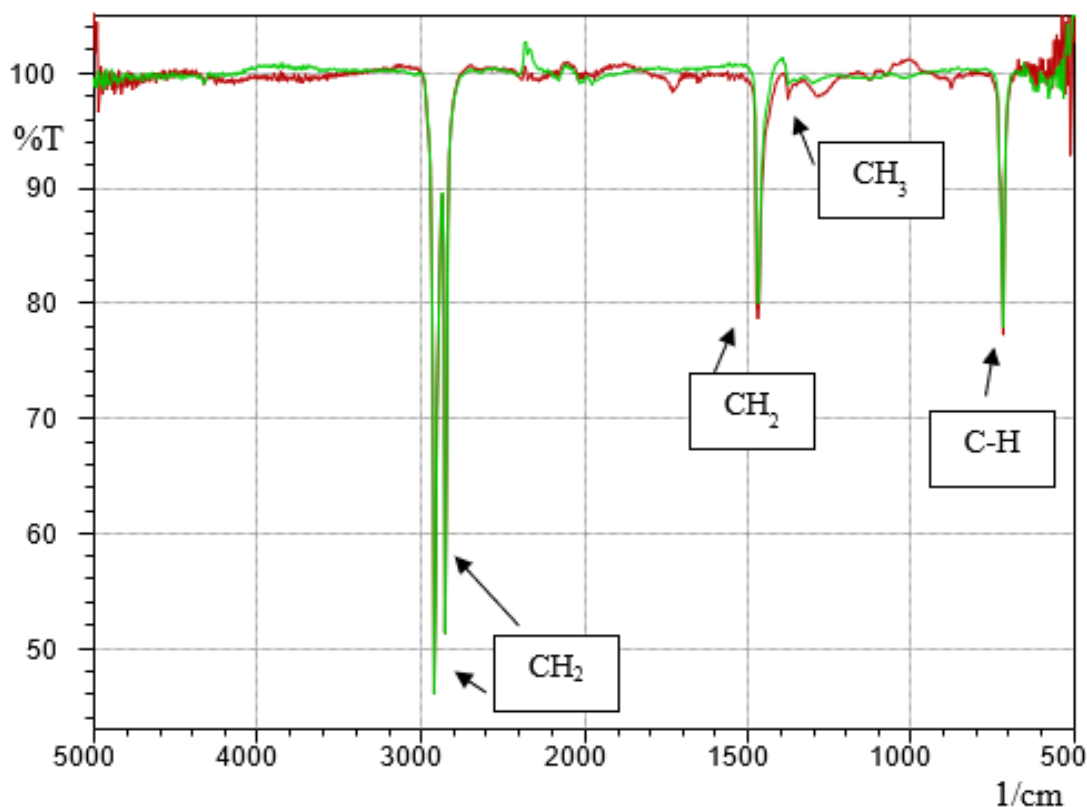
Vrsta plastike	pH vrijednost	$m(\text{Fe}^0)/\text{mg}$	$V(\text{H}_2\text{O}_2)/\mu\text{L}$
LDPE	5,09	1,77	74,57
PP	3,02	3,55	70,53
PVC	3,45	4,05	70,92

Prema literaturi, provođenje Fentonu sličnog procesa je najučinkovitije pri pH vrijednostima oko 3 što je u skladu s većinom dobivenih rezultata. Pri većim pH vrijednostima željezo može taložiti te dolazi do manjeg stvaranja radikala te samim time i do manje učinkovitije razgradnje ciljane tvari.<sup>58,105</sup> Za LDPE MP-a dobivena je nešto veća pH vrijednost, no prethodna istraživanja pokazuju kako Fenton sličan proces u kojem se koristi nula valentno željezo kao katalizator može biti učinkovit i u širem rasponu pH vrijednosti.<sup>66</sup> Potrebna masa nula valentnog željeza razlikuje se za razgradnju različitih vrsta MP-a jer potreban omjer mase željeza i ciljane tvari ovisi o svojstvima ciljanje tvari.<sup>58</sup> Općenito, porastom mase dodanog željeza do određene kritične vrijednosti, raste i stupanj učinkovitosti Fentonu sličnog procesa, no optimalnu vrijednost mase željeza je potrebno utvrditi za svaki pojedini proces odnosno, u ovome slučaju, za svaku MP. Iznad određene kritične vrijednosti dodanog željeza, proces može biti manje učinkovit.<sup>58</sup> Prema literaturi, volumen vodikovog peroksida je također potrebno odrediti za svaki pojedini proces jer optimalna vrijednost također može varirati od procesa do procesa. Porastom volumena vodikovog peroksida do neke kritične vrijednosti, raste i učinkovitost procesa, no pri prevelikom volumenu dodanog vodikovog peroksida, dolazi do rekombinacije hidroksilnih radikala i do njihovog gubitka.<sup>58,106</sup> Rezultati za sve tri vrste MP-a pokazuju optimalnu srednju vrijednost vodikovog peroksida što se načelno podudara s navedenim.

Nakon određivanja optimalnih uvjeta za razgradnju LDPE, PP i PVC MP-a primjenom Fentonu sličnog procesa ponovno su provedeni eksperimenti na isti način, ali prema tablici 15. Zatim je provedena karakterizacija MP-ova FTIR-ATR spektroskopijom i filtrata TOC analizom kako bi se potvrdila razgradnja. U daljnjem tekstu prikazani su dobiveni rezultati nakon provedbe optimalnih uvjeta Fentonu sličnog procesa za sve vrste MP-a.

### 4.3. Rezultati FTIR-ATR spektroskopije pri optimalnim uvjetima

Nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima prikazanima u tablici 15, provedla se karakterizacija LDPE MP-a. Na slici 15. prikazan je usporedni spektar LDPE MP-a slijepe probe i LDPE MP-a nakon provođenja ispitivanog procesa pri optimalnim uvjetima.



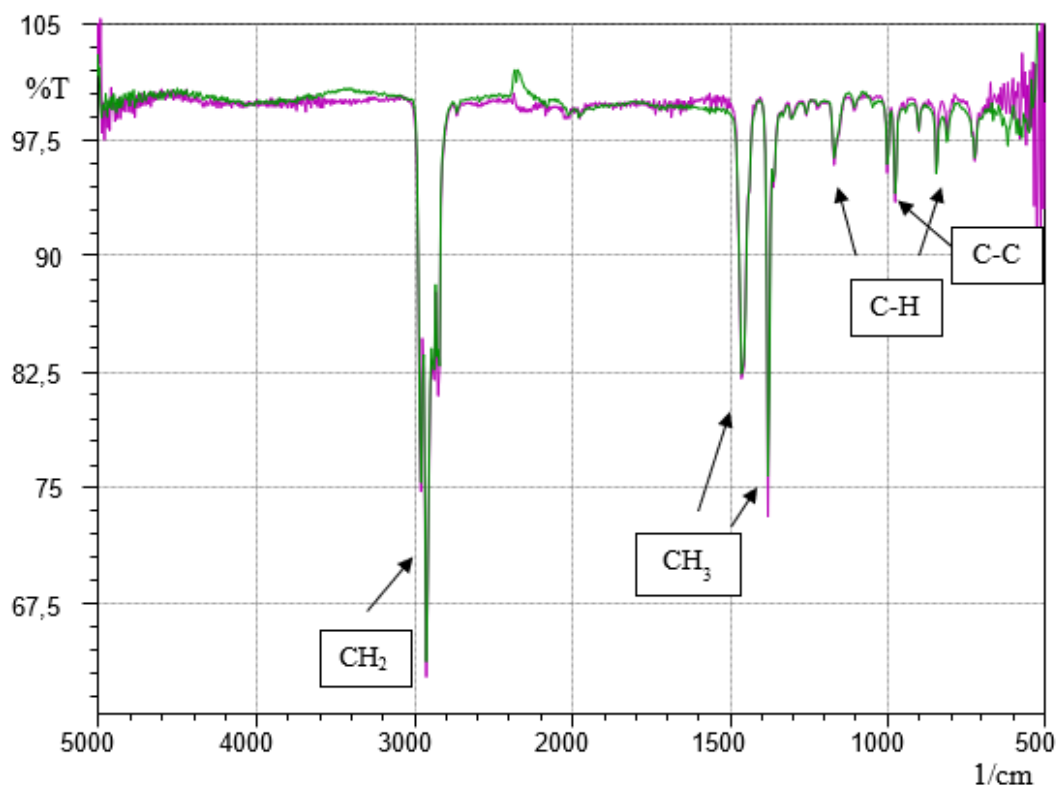
**Slika 15.** FTIR spektar slijepe probe LDPE-a (crvena krivulja) i LDPE-a nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima (zelena krivulja).

Nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima, većina promatranih pikova je ostala bez značajne promjene, odnosno nije došlo do očekivanog smanjenja intenziteta pikova što ukazuje na razgradnju LDPE MP-a<sup>78,88</sup>, već samo do blagog porasta intenziteta pikova. Na valnoj duljini 2918 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub> asimetrično istezanje) je došlo do najvećeg porasta intenziteta pika, a do blagog porasta intenziteta je došlo još i na valnim duljinama 2851 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub> simetrično istezanje), 718 cm<sup>-1</sup> (C-H ljuljanje) i 1471 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub> savijanje). Do porasta intenziteta pikova može doći kao posljedica razgradnje MP-a, a uzrok tome je zamjena atoma unutar strukture polimera. Prilikom razgradnje može doći do pucanja neke veze u strukturi MP-a, pri čemu se atom iz pocijepane veze može vezati za neki drugi atom u strukturi povećavajući tako signal za tu

novonastalu vezu.<sup>107</sup> Blago smanjenje intenziteta je pokazao samo pik na  $1377\text{ cm}^{-1}$  (simetrična deformacija  $\text{CH}_3$ ). Dokaz razgradnje MP-a je i pojava novih pikova u spektru. To su pikovi za karbonilnu ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) i hidroksilnu ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) skupinu.<sup>14</sup> Međutim, u uzrocima LDPE MP-a nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima, nije uočena pojava tih pikova.

S obzirom na navedene rezultate, smatra se kako je razgradnja LDPE MP-a Fentonu sličnim procesom minimalna, odnosno da je došlo tek do površinske razgradnje LDPE-a. Povećanje intenziteta pikova ukazuje na preraspodjelu atoma unutar polimernog lanca. Dakle, prilikom provođenja Fentonu sličnog procesa, došlo je do cijepanja nekih veza pri čemu se atom iz pocijepane veze vezao za neki drugi atom u lancu.

Karakterizacija FTIR spektroskopijom, provedena je i na uzorcima PP MP-a nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima. Na slici 16. prikazana je usporedba spektara PP MP-a slijepe probe te uzorka PP MP-a nakon provedbe pri optimalnim uvjetima.

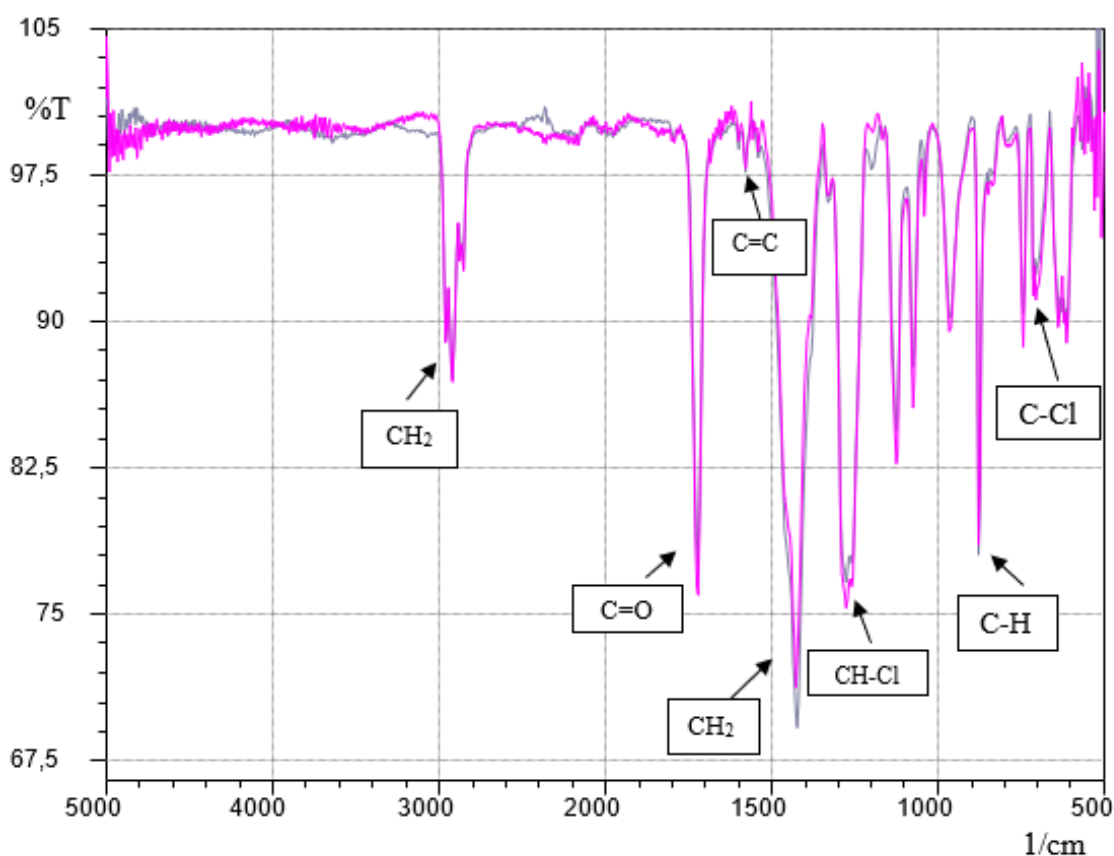


**Slika 16.** FTIR spektar slijepe probe PP-a (ljubičasta krivulja) i PP-a nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima (zelena krivulja).

Kod uzorka PP MP-a provedenog pri optimalnim uvjetima Fentonu sličnog procesa, dolazi do smanjenja intenziteta pojedinih pikova u FTIR spektru. Smanjenje intenziteta pikova ukazuje na razgradnju PP MP-a.<sup>78,88</sup> Kod pika na 2920 cm<sup>-1</sup> koji predstavlja CH<sub>2</sub> asimetrično istežanje, dolazi do najvećeg smanjenja intenziteta, a do istog efekta dolazi još i kod pikova na 1377 cm<sup>-1</sup> i 973 cm<sup>-1</sup>. Međutim, kod nekih pikova dolazi do povećanja intenziteta nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima. Najveće povećanje intenziteta, uočeno je kod pika na 1456 cm<sup>-1</sup> koji predstavlja CH<sub>3</sub> nesimetrično istežanje. Pojava novih pikova (za karbonilnu na 1720 cm<sup>-1</sup> i hidroksilnu na 3400 cm<sup>-1</sup>) nije uočena.

S obzirom na navedeno, smatra se kako je razgradnja PP MP-a Fentonu sličnim procesom također minimalna. Smanjenje intenziteta pikova pri optimalnim uvjetima pokazuje da je došlo do razgradnje u određenom stupnju. Međutim, budući da u spektru nema pojave novih pikova, smatra se kako razgradnja nije značajna. Kao i kod LDPE MP-a, povećanje intenziteta pikova ukazuju na preraspodjelu atoma u strukturi.

Kao i kod prethodne dvije vrste plastike, nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima, provedena je karakterizacija PVC MP-a FTIR spektroskopijom kako bi se dobio uvid u strukturne promjene. Usporedni spektar PVC MP-a slijepe probe i PVC MP-a nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima, prikazan je na slici .



**Slika 17.** FTIR spektar slijepe probe PVC MP-a (ljubičasta krivulja) i PVC MP-a nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima (siva krivulja).

Nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima iz tablice 15 za PVC MP-a, uočene su promjene u FTIR spektru. Uočeno je smanjenje intenziteta pikova na 2920 i 1274  $\text{cm}^{-1}$  koji predstavljaju  $\text{CH}_2$  asimetrično istežanje odnosno  $\text{CH-Cl}$  rastežanje. Ista promjena uočena je u radu *Tana i sur*<sup>108</sup> nakon toplinske razgradnje PVC MP-a. Kod pika na 1420  $\text{cm}^{-1}$  koji

predstavlja CH<sub>2</sub> savijanje, došlo je do značajnijeg porasta u intenzitetu, a do porasta intenziteta pika je došlo i na 871 cm<sup>-1</sup>. Pretpostavlja se da do porasta intenziteta pikova može doći uslijed zamjene atoma Cl s atomom H kao posljedica deklorinacije.<sup>107</sup> Deklorinacija se smatra glavnom reakcijom kod razgradnje PVC MP-a gdje kao produkti nastaju HCl te manja količina Cl<sub>2</sub>.<sup>108</sup> Nadalje, nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima, dolazi do nestanka pika na 693 cm<sup>-1</sup> koji predstavlja C-Cl rastezanje. Opisani fenomen uočen je u radovima *Wanga i sur.*<sup>83</sup> koji opisuje fotorazgradnju PVC-a, *Zhoua i sur.*<sup>107</sup> gdje je MP izložena električki nabijenoj plazmi te u radu *Park i sur.*<sup>91</sup> Do nestanka ovog pika može doći uslijed reakcije eliminacije i supstitucije gdje hidroksilni radikal cijepa C-Cl vezu.<sup>83,91</sup>

U FTIR spektru se nakon razgradnje mogu pojaviti i pikovi na 1580 cm<sup>-1</sup> koji odgovara C=C vezi te na 1720 cm<sup>-1</sup> koji ukazuje na karbonilnu skupinu.<sup>83,108</sup> Navedeni pikovi, uočeni su i prije provedbe ispitivanog procesa zbog moguće nepotpune ekstrakcije prilikom proizvodnje PVC-a ili zbog prisutnosti aditiva u PVC-u.<sup>102</sup> Međutim, navedenim pikovima, nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima, raste intenzitet. U radu *Wanga i sur.*<sup>83</sup> te u radu *Zhoua i sur.*<sup>107</sup> zaključeno je kako je rast intenziteta ovih pikova posljedica razgradnje PVC MP-a. Pojava pika za hidroksilnu skupinu (3400 cm<sup>-1</sup>) nije uočena.

Uslijed navedenih promjena u spektru PVC MP-a nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima, smatra se da je došlo do značajnije razgradnje PVC MP-a. Budući da nema pojave pika za hidroksilnu skupinu te da je porast intenziteta pika za karbonilnu skupinu malen, smatra se kako nije došlo do većeg stupnja razgradnje PVC-a. Pretpostavlja se da je glavni razlog svih navedenih promjena u spektru deklorinacija koja je prvi stupanj razgradnje PVC-a.<sup>108</sup>



#### 4.4. Rezultati TOC analize

Nakon provedbe Fentonu sličnog procesa prema potpunom faktorskom dizajnu prikazanom u tablici 8., provedena je TOC analiza filtrata za uzorke LDPE, PP i PVC MP-a. TOC vrijednosti dobivene su oduzimanjem TIC vrijednosti od TC vrijednosti. Kod uzoraka LDPE i PP MP-a, nije uočen trend porasta TOC vrijednosti nakon provedbe Fentonu sličnog procesa u odnosu na slijepu probu. Navedeno ukazuje da je kod uzoraka LDPE i PP MP-a došlo tek do razgradnje na spojeve niže molekularne mase, ali ne i do mineralizacije. Ipak, kod pojedinih uzoraka dolazi do porasta TOC vrijednosti nakon provedbe Fentonu sličnog procesa. Kod LDPE MP-a, TOC vrijednost raste kod nekih uzoraka gdje je Fentonu slični proces proveden pri pH vrijednostima 4,5 i 6 te gdje je korištena masa  $Fe^0$  iznosila između 1,1 i 2,3 mg. Navedeno ukazuje kako do porasta TOC vrijednosti dolazi kod uvjeta koji su blizu optimalnih uvjeta razgradnje dobivenima u *Design Expert* programu za LDPE MP. Kod PP MP-a, TOC vrijednosti četiriju uzoraka rastu nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri pH vrijednosti 3 što je ujedno i optimalna pH vrijednost dobivena u *Design Expert* programu za razgradnju PP MP-a. Iz svega navedenog, smatra se kako je razgradnja LDPE i PP MP-a Fentonu sličnim procesom minimalna. Kod uzoraka PVC MP-a, za većinu uzoraka je uočen trend porasta TOC vrijednosti nakon provedbe Fentonu sličnog procesa u odnosu na slijepu probu. Navedeno je u skladu s literaturom jer prilikom razgradnje PVC-a dolazi do cijepanja polimernog lanca i fragmentacije u polimerne molekule niže molekulske mase kao što su, na primjer monomeri, koji uzrokuju porast TOC vrijednosti u uzorcima.<sup>109</sup> Kod uzoraka gdje je Fentonu sličan proces proveden pri pH=3 uočen je najveći trend porasta TOC vrijednosti što je u skladu s dobivenim optimalnim uvjetima za provedbu Fenton sličnog procesa kod PVC MP-a. Iz navedenih rezultata TOC analize, potvrđuje se kako je kod uzoraka PVC MP-a došlo do djelomične razgradnje.

Nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima prikazanima u tablici 15, ponovno je provedena TOC analiza filtrata. Dobivene TOC vrijednosti, prikazane su u tablici 16. Kod sve tri vrste plastike, došlo je do porasta TOC vrijednosti nakon provedbe ispitivanog procesa pri optimalnim uvjetima. Navedeno potvrđuje kako je pri optimalnim uvjetima ipak došlo do razgradnje MP-a u određenom stupnju.

**Tablica 16.** TOC vrijednosti slijepe probe i uzoraka nakon provedbe Fentonu sličnog procesa pri optimalnim uvjetima

<b>Vrsta MP-a</b>	<b>TOC vrijednost slijepe probe / mg/L</b>	<b>TOC vrijednost nakon provedbe procesu pri optimalnim uvjetima / mg/L</b>
<b>LDPE</b>	1,47	2,09
<b>PP</b>	3,42	4,66
<b>PVC</b>	0,90	3,46

## 5. ZAKLJUČAK

Posljednjih godina sve je veća potražnja i proizvodnja plastičnih proizvoda zbog pogodnih svojstava plastike. Velik dio plastike završava u okolišu, a veliku pozornost privlači mikroplastika budući da ona predstavlja najveću prijetnju živim organizmima, a time i čovjeku. Zbog njenog štetnog učinka i lakog akumuliranja u ekosustav, traga se za učinkovitim metodama uklanjanja iz vodenog sustava. Sve veći broj istraživanja usmjeren je na napredne oksidacijske procese u kojima se stvaraju reaktivni radikali koji imaju mogućnost razgradnje čestica MP-a.

U ovome radu ispitana je učinkovitost Fentonu sličnog procesa koji koristi nula valentno željezo kao katalizator za razgradnju LDPE, PP i PVC MP-a. Cilj rada bio je odrediti optimalne uvjete razgradnje za svaku vrstu MP-a. Prema FTIR spektrima, zaključeno je kako je razgradnja LDPE i PP MP-a minimalna, odnosno da je došlo tek do male površinske razgradnje i pregrupacije atoma u strukturi navedenih vrsta MP-a. Pretpostavlja se kako je razlog tome stabilna i inertna struktura LDPE-a i PP-a. Uspoređujući ove dvije vrste MP-a, kod PP MP-a je došlo do značajnijih promjena u FTIR spektru u odnosu na LDPE. Najznačajnija razgradnja primjenom Fentonu sličnog procesa uočena je za PVC MP-a. U FTIR spektru PVC MP-a nakon provedbe procesa pri optimalnim uvjetima osim smanjenja nekih od karakterističnih pikova uočen je i nestanak pika za C-Cl vezu što je direktan dokaz da je došlo do deklorinacije odnosno razgradnje PVC-a. TOC analizom potvrđeno je kako razgradnja LDPE i PP MP-a nije značajna budući da nije uočen trend porasta koncentracije ugljika nakon provedbe ispitivanog procesa. Za uzorke PVC MP-a, TOC analiza je pokazala blagi porast koncentracije ugljika što potvrđuje djelomičnu razgradnju PVC MP-a. Pri određivanju optimalnih uvjeta razgradnje navedenih vrsta MP-a, uspoređujući utjecaj procesnih parametara, najveći utjecaj na učinkovitost procesa je imala pH vrijednost. Optimalni uvjeti dobiveni za razgradnju LDPE MP-a su pH vrijednost 5,09, masa nula valentnog željeza 1,77 mg te volumen dodanog vodikovog peroksida 74,57  $\mu$ L. Nadalje, optimalni uvjeti za razgradnju PP MP-a su pH vrijednost 3,02, masa željeza 3,55 mg i volumen vodikovog peroksida 70,53  $\mu$ L. Za PVC MP-a, dobivena je optimalna pH vrijednost 3,45, masa nula valentnog željeza 4,05 mg te volumen vodikovog peroksida 70,92  $\mu$ L.

Provedba Fentonu sličnog procesa nije dovela do mineralizacije niti jedne vrste MP-a te se može zaključiti kako Fentonu sličan proces koji koristi nula valentno željezo nije pogodan za potpuno uklanjanje LDPE, PP i PVC MP-a iz vodenog sustava. Međutim, FTIR spektroskopija pokazala je kako je ipak došlo do površinske razgradnje LDPE i PP MP-a te do djelomične razgradnje PVC MP-a. Zbog toga, smatra se kako Fentonu sličan proces ima potencijala za

korištenje u kombinaciji s nekom drugom metodom razgradnje kako bi se poboljšala učinkovitost uklanjanja. Također, budući da je Fentonu sličan proces najviše utjecao na razgradnju PVC MP-a, potrebno je provesti dodatna istraživanja (npr. širi raspon ispitivanih parametara) kako bi se taj proces mogao primijeniti za potpuno uklanjanje PVC MP-a.

## 6. LITERATURA

1. Guzzetti E., Sureda A., Tejada S., Faggio C., Microplastic in marine organism: Environmental and toxicological effects, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **64** (2018) 164-171.
2. Du, H., Xie, Y., Wang J., Microplastic degradation methods and corresponding degradation mechanism: Research status and future perspectives, *J. Hazard. Mater.*, **418** (2021) 2-8.
3. Phonsy P. D., Yesodharan S., Investigations on Advanced Oxidation Processes as potential environment friendly techniques for the degradation of plastic pollutants, Kochi, 2018., str. 32.
4. Wang, J. L., Xu, L. J., Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **42** (2012) 251-325.
5. Ilyas, M., Ahmad, W., Khan, H., Yousaf, S., Khan, K., Nazir, S., Plastic waste as a significant threat to environment – a systematic literature review, *Rev. Environ. Health*, **33** (2018), 383-406.
6. <https://www.nde-ed.org/Physics/Materials/Structure/ceramic.xhtml> (pristup 10.6.2023.)
7. Rodriguez F., "plastic", *Encyclopedia Britannica*, <https://www.britannica.com/science/plastic> (pristup 23.3.2023.)
8. <https://www.sciencehistory.org/the-history-and-future-of-plastics> (pristup 23.3.2023.)
9. Tiseo, I., Distribution of plastic production worldwide in 2018, by type, <https://www.statista.com/statistics/968808/distribution-of-global-plastic-production-by-type/> (pristup 10.6.2023.)
10. The Editors of Encyclopaedia. "polyethylene", *Encyclopedia Britannica*, <https://www.britannica.com/science/polyethylene>. (Pristup 4.4.2023.)
11. Hu E, Yuan H, Du Y, Chen X. LDPE and HDPE Microplastics Differently Affect the Transport of Tetracycline in Saturated Porous Media, *Materials (Basel)*, **14**(7) (2021) 1757. 1-10.
12. Sen, Sudip & Raut, Sangeeta, Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3** (2015) 462-473.

13. A. Emblem, *Plastics properties for packaging materials*, u: Anne Emblem, Henry Emblem, Packaging Technology, London, Woodhead Publishing, (2012.) 287-309.
14. P. K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, Surface Oxidation of Low-Density Polyethylene Films to Improve Their Susceptibility Toward Environmental Degradation, *Journal of Applied Polymer Science*, **122** (2011) 2765–2773.
15. The Editors of Encyclopaedia, "polypropylene", *Encyclopedia Britannica*, <https://www.britannica.com/science/polypropylene> (Pristup 4.4.2023.)
16. Majid Abdouss , Nasser Sharifi-Sanjani & Pierre Bataille OXIDATION OF POLYPROPYLENE HOMOPOLYMER IN THE MOLTEN STATE IN PRESENCE OF AIR, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **36** (1999) 1521-1535.
17. Alsabri Amzan, Tahir Furqan i Al-Ghamd, Sami G., Environmental impacts of polypropylene (PP) production and prospects of its recycling in the GCC region, *Materials Today: Proceedings*, **56** (2022) 2245-2251.
18. Preston, J. , Kauffman, George B. , Rodriguez, Ferdinand , Bierwagen, Gordon P. , Gent, Alan N. and Stevens, Malcolm P., "major industrial polymers", *Encyclopedia Britannica*, <https://www.britannica.com/topic/industrial-polymers-468698> (pristup 14.4.2023.)
19. <https://www.products.pcc.eu/en/blog/polyvinyl-chloride-uses-and-properties/> (pristup 14.4.2023)
20. The European Council of Vinyl Manufacturers, PVC's Physical Properties, <https://pvc.org/about-pvc/%20pvcs-physical-properties/> (pristup 14.4.2023)
21. <https://www.greenmatters.com/p/why-is-pvc-bad-for-the-environment> (pristup 20.6.2023.)
22. Sofia Barili, Alessandro Bernetti, Ciro Sannino, Nicolò Montegiove, Eleonora Calzoni, Alessio Cesaretti, Irina Pinchuk, Daniela Pezzolla, Benedetta Turchetti, Pietro Buzzini, Carla Emiliani, Giovanni Gigliotti, Impact of PVC microplastics on soil chemical and microbiological parameters, *Environmental Research*, **229** (2023) 115891.
23. Zhang, S., Wang, J., Liu, X., Qu, F., Wang, X., Wang, X., ... Sun, Y., Microplastics in the environment: A review of analytical methods, distribution, and biological effects, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **111** (2019) 62-72.

24. H. Westphalen, A. Abdelrasoul, Challenges and Treatment of Microplastics in Water, u: Matjaž Glavan, Water Challenges of an Urbanizing World, Ljubljana, IntechOpen, 10 (2018) 72-83.
25. An, L., Liu, Q., Deng, Y., Wu, W., Gao, Y., Ling, W., Sources of Microplastic in the Environment, u: He, D., Luo, Y., Microplastics in Terrestrial Environments, Springer, Cham, 2020, 143-159.
26. Zhang, K., Hamidian, A. H., Tubić, A., Zhang, Y., Fang, J. K. H., Wu, C., Lam, P. K. S., Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review, Environ. Pollut., **274** (2020) 1-14.
27. Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T. S., Microplastics as contaminants in the marine environment: A review, Mar. Pollut. Bull., **62** (2011) 2588-2597.
28. Lehtiniemi, M., Hartikainen, S., Näkki, P., Engström-Öst, J., Koistinen, A., Setälä, O., Size matters more than shape: Ingestion of primary and secondary microplastics by small predators, Food Webs, 17 (2018), 2-6.
29. Waldschläger, K., Lechthaler, S., Stauch, G., Schüttrumpf, H., The way of microplastic through the environment – Application of the source-pathway-receptor model (review), Sci. Total Environ., **713** (2020), 1-20.
30. Pirsahab, M., Hossini, H., Makhdoumi, P., Review of microplastic occurrence and toxicological effects in marine environment: Experimental evidence of inflammation, Process Saf. Environ. Prot., **142** (2020), 1-14.
31. Yee MS-L, Hii L-W, Looi CK, Lim W-M, Wong S-F, Kok Y-Y, Tan B-K, Wong C-Y, Leong C-O, Impact of Microplastics and Nanoplastics on Human Health, Nanomaterials, **11**(2) (2021.) 1-23.
32. Carbery M, O'Connor W, Palanisami T., Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health, Environ Int. **115** (2018) 400-409.
33. Pico Y., Alfarhan A., Barcelo D., Nano- and microplastic analysis: Focus on their occurrence in freshwater ecosystems and remediation technologies, TrAC - Trends Anal. Chem., **113** (2019) 409-425.

34. Park H, Park B., Review of Microplastic Distribution, Toxicity, Analysis Methods, and Removal Technologies, *Water*, **13**(19) (2021) 2736.
35. Ricardo I. A., Alberto E. A., Silva Júnior A. H., i ostali, A critical review on microplastics, interaction with organic and inorganic pollutants, impacts and effectiveness of advanced oxidation processes applied for their removal from aqueous matrices, *Chem. Eng. J.*, **424** (2021) 1-15.
36. Padervand, M., Lichtfouse, E., Robert, D., & Wang, C., Removal of microplastics from the environment. A review, *Environmental Chemistry Letters*, **18** (2020)
37. Alrbaihat MR, Abu-Afi feh Q., Eco-friendly microplastic removal through physical and chemical techniques: a review., *Ann Adv Chem.*, **7** (2023) 14-24.
38. Lapointe M., Farner J.M., Hernandez L.M., Tufenkji N., Understanding and Improving Microplastic Removal during Water Treatment: Impact of Coagulation and Flocculation, *Environ. Sci. Technol.* **54** (2020) 8719–8727.
39. Perren, W. Wojtasik, A. Cai Q., Removal of Microbeads from Wastewater Using Electrocoagulation, *ACS Omega*, **3** (2018) 3357–3364.
40. Ma B., Xue W., Hu C., Liu H., Qu J., Li L., Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment, *Chem. Eng. J.* **359** (2019) 159–167.
41. Kim K.T., Park S.H., Enhancing Microplastics Removal from Wastewater Using Electro-Coagulation and Granule-Activated Carbon with Thermal Regeneration, *Processes* **9** (2021) 617.
42. Jeyavani J., Sibiy A., Shanthini S., Ravi C., Vijayakumar S., Rajan D. K., Vaseeharan, B., A Review on Aquatic Impacts of Microplastics and Its Bioremediation Aspects, *Curr. Pollut. Rep.*, **7** (2021) 286-299.
43. Arossa S, Martin C, Rossbach S, Duarte CM, Microplastic removal by red sea giant clam (*Tridacna maxima*), *Environ Pollut*, **252** (2019) 1257–1266.
44. Oturan M. A., Aaron J. J., Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **44** (2014) 2577-2641.



45. Kumar, V., Singh, K., Shah, M. P., Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment, u: Shah, M. P., *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants*, London, Elsevier, (2021) 1-31.
46. Lobo, V., Patil, A., Phatak, A., Chandra N., Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health, *Pharmacognosy reviews*, **4**(8) (2010) 118–126.
47. H.-G. Kuball, T. Höfer, S. Kiese-walter, *Chiroptical Spectroscopy, General Theory*, u: John C. Lindon, George E. Tranter and David W. Koppenaal, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, Academic Press, Elsevier, (2017) 217-231.
48. Amra Serdarević, Primjena naprednih oksidacijskih procesa na prečišćavanje otpadnih voda - Fenton proces, *Vodoprivreda*, **50** (2018) 129-135.
49. Biń A. K., Sobera-Madej S. , Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment, *Ozone: Sci. Eng.*, **34** (2012) 136-139.
50. Amor, C., Marchao, L., Lucas, M. S., Peres, J. A., Application of Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Recalcitrant Agro-Industrial Wastewater: A Review, *Water*, **11** (2019), 1-29.
51. Kaviya, S., Progression in Fenton Process for the Wastewater Treatment, u: Mu. Naushad, Saravanan Rajendran, Eric Lichtfouse, *Green Methods for Wastewater Treatment*, Springer, Cham., **35** (2020) 87-120.
52. F. Miao, Y. Liu, M. Gao, X. Yu, P. Xiao, M. Wang, S. Wang, X. Wang, Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a TiO<sub>2</sub>/ graphite cathode, *J. Hazard. Mater.*, **399** (2020) 123023.
53. F. Miao, Y. Liu, M. Gao, X. Yu, P. Xiao, M. Wang, S. Wang, X. Wang, Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a TiO<sub>2</sub>/ graphite cathode, *J. Hazard. Mater.*, **399** (2020) 123023.
54. Thomas Easton, Vasileios Koutsos, Efthalia Chatzisyneon, Removal of polyester fibre microplastics from wastewater using a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation process, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11** (2023) 109057.

55. Zhuozhi Ouyang, Shuxing Li, Manyi Zhao, Quzong Wangmu, Rui Ding, Chuanqi Xiao, Xuetao Guo, The aging behavior of polyvinyl chloride microplastics promoted by UV-activated persulfate process, *Journal of Hazardous Materials*, **424** (2022) 127461.
56. T. Mackuľak, A. Takáčová, M. Gál, M. Marton, J. Ryba, PVC degradation by Fenton reaction and biological decomposition, *Polym. Degrad. Stab.*, **120** (2015) 226-231.
57. Vrushali Pawar, Sagar Gawande, An overview of the Fenton Process for Industrial Wastewater, *Journal of Mechanical and Civil Engineering*, **12** (2015) 127-136.
58. Arjunan Babuponnusami, Karuppan Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2** (2014) 557-572.
59. Dhanjai, Ankita Sinha, Huimin Zhao, Jiping Chen, Samuel M. Mugo, *Water Analysis | Determination of Chemical Oxygen Demand*, u: Paul Worsfold, Colin Poole, Alan Townshend, Manuel Miró, *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*, Elsevier, (2019) 258-270.
60. <https://www.h2o2.com/pages.aspx?pid=143&name=General-Chemistry-of-Fenton-s-Reagent> (pristup 2.5.2023.)
61. M. Xu, C. Wu, and Y. Zhou, *Advancements in the Fenton Process for Wastewater Treatment*, u: Bustillo-Lecompte C, *Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects*, London, IntechOpen, (2020) 1-17.
62. Son, H.-S., Im, J.-K., & Zoh, K.-D., A Fenton-like degradation mechanism for 1,4-dioxane using zero-valent iron (Fe<sup>0</sup>) and UV light, *Water Research*, **43**(5) (2009) 1457–1463.
63. William A., Arnold and A., Lynn Roberts, Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles, *Environmental Science & Technology*, **34** (9) (2000) 1794-1805.
64. Rezaei, F., Vione, D, Effect of pH on Zero Valent Iron Performance in Heterogeneous Fenton and Fenton-Like Processes: A Review, *Molecules*, **23** (2018) 1-18.
65. Liping Lang, Liubiao Cheng, Yuting Zhang, Qian W., Qian Wu, Yuanyuan Xuea, Xu Meng, Efficiency and mechanisms of rhodamine B degradation in Fenton-like systems based on zero-valent iron, *RSC Adv.*, **10** (2020) 28509–28515.

66. Bo Yang, Peng Zhou, Xin Cheng, Haishen Li, Xiaowei Huo, Yongli Zhang, Simultaneous removal of methylene blue and total dissolved copper in zero-valent iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton system: Kinetics, mechanism and degradation pathway, *Journal of Colloid and Interface Science* **555** (2019) 383–393.
67. Yeonsoo Jeong, Gyeongtaek Gong, Hye-Jin Lee, Jihye Seong, Seok Won Hong, Changha Lee, Transformation of microplastics by oxidative water and wastewater treatment processes: A critical review, *Journal of Hazardous Materials*, **443** (2023) 1-15.
68. Naiara de Oliveira Dos Santos, Rosa Busquets, Luiza C. Campos, Insights into the removal of microplastics and microfibrils by Advanced Oxidation Processes, *Science of The Total Environment*, Volume **861** (2023) 160665.
69. Mackul'ak, T., Tak' a'cova, A., G' al, M., Marton, M., Ryba, J., PVC degradation by Fenton reaction and biological decomposition, *Polym. Degrad. Stab.*, **120** (2015) 226–231.
70. Luo H., Zeng Y., Zhao Y., Xiang Y., Li Y., Pan X., Effects of advanced oxidation processes on leachates and properties of microplastics, *J. Hazard. Mater.*, **413** (2021) 125342.
71. P. Liu, K. Lu, J. Li, X. Wu, L. Qian, M. Wang, S. Gao, Effect of aging on adsorption behavior of polystyrene microplastics for pharmaceuticals: adsorption mechanism and role of aging intermediates, *J. Hazard. Mater.*, **384** (2020) 121193.
72. Hüffer T., Weniger A. K, Hofmann T., Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles, *Environ. Pollut.*, **236** (2018) 218-225.
73. V. Piazza, A. Uheida, C. Gambardella, F. Garaventa, M. Faimali, J. Dutta, Ecosafety screening of photo-Fenton process for the degradation of microplastics in water, *Front. Mar. Sci.*, **8** (2022) 1-15.
74. B. Liu, Q. Jiang, Z. Qiu, L. Liu, R. Wei, X. Zhang, Process analysis of microplastic degradation using activated PMS and Fenton reagents, *Chemosphere*, **298** (2022) 134220.
75. David Ortiz, Macarena Munoz, Julia Nieto-Sandoval, Cristina Romera-Castillo, Zahara M. de Pedro, Jose A. Casas, Insights into the degradation of microplastics by Fenton oxidation: From surface modification to mineralization, *Chemosphere*, **309** (2022) 136809.
76. Huang Z., Hu B., Wang, H., Analytical methods for microplastics in the environment: a review. *Environmental chemistry letters*, **21**(1) (2023) 383–401.

77. Titus, D., Samuel, E. J. J., Roopan, S. M., Nanoparticle characterization techniques, u: Shukla, A. K., Iravani, S., Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles, London, Elsevier, (2019) 303-319.
78. Kaczmarek H., Świątek M., Kamińska A., Modification of polystyrene and poly(vinyl chloride) for the purpose of obtaining packaging materials degradable in the natural environment, Polym Degrad Stab., **83** (2004) 35-45.
79. Xu J. L, Thomas K. V., Luo Z., Gowen A. A., FTIR and Raman imaging for microplastics analysis: State of the art, challenges and prospects, TrAC - Trends Anal. Chem., **119** (2019) 1-11.
80. Shim, W. J., Hong, S. H., Eo, S., Identification methods in microplastic analysis: A review, Anal. Methods, **9** (2016), 1384-1391.
81. Kaczmarek H., Świątek M., Kamińska A., Modification of polystyrene and poly(vinyl-chloride) for the purpose of obtaining packaging materials degradable in the natural environment, Polym Degrad Stab., **83** (2004) 35-45.
82. Pages P., Characterization of polymer materials using FT-IR and DSC techniques, u: Ramón Artiaga Díaz, Thermal analysis: Fundamentals and applications to material characterization, Universidade da Coruña, A Coruna, (2005) 121-140.
83. Wang, C., Xian, Z., Jin, X., Liang, S., Chen, Z., Pan, B., Wu, B., Ok, Y. S., Gu, C., Photo-aging of polyvinyl chloride microplastic in the presence of natural organic acids, Water Res., **183** (2020) 1-30.
84. Chihhao Fan, Ya-Zhen Huang, Jhen-Nan Lin, Junwei Li, Microplastic constituent identification from admixtures by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy: The use of polyethylene terephthalate (PET), polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC) and nylon (NY) as the model constituents, Environmental Technology & Innovation **23** (2021) 1-10.
85. Sam, S.T., Ismail, H. and Khalil, H.P.S. Abdul, Degradation of epoxidized natural rubber compatibilized linear low density polyethylene/ soya powder blends: the effect of natural weathering, Journal of Polymer Engineering, **33** (2013) 579-588.

86. Doğan, Özkan & Karadagli, Ilknur, Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene, Part II: Analysis of Liquid Products Using FTIR and NMR Spectroscopy, Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects, **30** (2008) 392-400.
87. Farideh Khabbaz, Ann-Christine Albertsson, Sigbritt Karlsson, Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation, Polymer Degradation and Stability **63** (1999) 127-138.
88. Heera Rajandas, Sivachandran Parimannan, Kathiresan Sathasivam, Manickam Ravichandran, Lee Su Yin, A novel FTIR-ATR spectroscopy based technique for the estimation of low-density polyethylene biodegradation, Polymer Testing, **31** (2012) 1094–1099.
89. S. Aslanzadeh and M. Haghghat Kish, Photo-oxidation of Polypropylene Fibers Exposed to Short Wavelength UV Radiations, Fibers and Polymers **11** (2010) 710-718.
90. Noor Zalikha, Mohamed Islam, Nadras Othman, Zulkifli Ahmad, Hanafi Ismail, Effect of Pro-Degradant Additive on Photo-Oxidative Aging of Polypropylene Film, Sains Malaysiana **40**(7) (2011) 803–808.
91. Park, E. J., Park, B. C., Kim, Y. J., Canlier, A., Hwang, T. S., Elimination and Substitution Compete During Amination of Poly(vinyl chloride) with 52 Ehtylenediamine: XPS Analysis and Approach of Active Site Indeks, Macromol. Res., **26** (2018) 913-923.
92. G. Orellana, C. Cano-Raya, J. López-Gejo, A.R. Santos, 3.10 - Online Monitoring Sensors, u: Peter Wilderer, Treatise on Water Science, London, Elsevier, **3** (2011) 221-261.
93. Isabella Bisutti, Ines Hilke, Michael Raessler, Determination of total organic carbon – an overview of current methods, Trends in Analytical Chemistry, **23** (2004) 716-726.
94. Hong, Y., Oh, J., Lee, I., Fan, C., Pan, S. Y., Jang, M., Park, Y. K., Kim, H., Total organic-carbon-based quantitative estimation of microplastics in sewage, Chem. Eng. J., **423** (2021) 130182.
95. Yuri Park, Mika Sillanpää, Lindsay Anderson, Graham A. Gagnon, Anu Matilainen, Chapter 3 - Characterization of natural organic matter, u: Mika Sillanpää, Yuri Park, Natural Organic Matter in Water (Second Edition), London, Elsevier, (2023) 43-92.
96. Anderson, V.L., Design of Experiments : a realistic approach, New York, M.Dekker, 1974. str. 363.

97. M. Cavazzuti, Design of Experiments, Optimization Methods, 2012., str. 13-42.
98. Paul M. Murray, Fiona Bellany, Laure Benhamou, Dejan-Krešimir Bučar, Alethea B. Tabor, Tom D. Sheppard, The application of design of experiments (DoE) reaction optimisation and solvent selection in the development of new synthetic chemistry, *Org. Biomol. Chem.*, **14** (2016) 2373-2384.
99. Aghasadeghi, K., Csordas, M., Peldszus, S., & Latulippe, Combining LC-OCD analysis with design-of-experiments methods to optimize an advanced oxidation process for the treatment of industrial wastewater, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **95**(10) (2017) 1-10.
100. [https://www.jmp.com/en\\_in/statistics-knowledge-portal/what-is-design-of-experiments/types-of-design-of-experiments.html](https://www.jmp.com/en_in/statistics-knowledge-portal/what-is-design-of-experiments/types-of-design-of-experiments.html) (pristup 14.6.2023.)
101. <https://www.edinst.com/blog/the-beer-lambert-law/> (pristup 14.6.2023.)
102. GAFTI Analytical Method, Determination of Polyvinyl Chloride (PVC) by FTIR, <http://www.gafti.org/File/GAFTI%20PVC%20SOP.pdf> (pristup 31.5.2023.)
103. Myer R. H., Montgomery D. C., Response Surface Methodology, Process and Product Optimization using Designed Experiments, John Wiley and Sons, New York, 2002., str. 1-12.
104. <https://www.definebusinessterms.com/hr/koefficient-determinacije-r-na-kvadrat/> (pristup 14.5.2023.)
105. Huan-Jung Fanb, Shiuh-Tsuen Huanga, Wen-Hsin Chungc, Jeng-Lyan Janb, Wan-Yu Linc, Chiing-Chang Chen, Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification, *Journal of Hazardous Materials* **171** (2009) 1032–1044.
106. Saeedeh Hashemian, Fenton-Like Oxidation of Malachite Green Solutions: Kinetic and Thermodynamic Study, *Journal of Chemistry*, **2013** (2013) 1-7.
107. Zhou L., Wang T., Qu G., Jia H., Zhu L., Probing the aging processes and mechanisms of microplastic under simulated multiple actions generated by discharge plasma, *J. Hazard Mater.*, **398** (2020) 1-41.

108. Tan, H., Zheng, X., Chen, L., Liu, K., Zhu, W., Xia, B., The Self-Degradation Mechanism of Polyvinyl Chloride-Modified Slag/Fly Ash Binder for Geothermal Wells, *Energies*, **12** (2019) 2-16.
109. Zhu, L., Zhao, S., Bittar, T. B., Stubbins, A., Li, D., Photochemical dissolution of buoyant microplastics to dissolved organic carbon: Rates and microbial impacts, *J. Hazard. Mater.*, **383** (2020) 121065.

## ŽIVOTOPIS

Dora Skender [REDACTED] Pohađala je Osnovnu školu Brezovica, a 2013. upisuje XI. gimnaziju u Zagrebu. Maturirala je 2017. nakon čega upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, studij Primijenjena kemija. Po završetku druge godine studija odrađuje stručnu praksu u farmaceutskoj tvrtki „Dechra“ koja se bavi razvojem i proizvodnjom veterinarskih proizvoda. Po završetku prediplomskog studija 2021. godine stekla je akademski naziv sveučilišne prvostupnice (baccalaurea) primijenjene kemije (univ. bacc. appl. chem.). Iste godine upisuje diplomski studij Primijenjena kemija na matičnom Fakultetu.