Fotooksidativna razgradnja pesticida u vodi

Vurovec, Monika

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:575899

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Monika Vurovec

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Monika Vurovec

FOTOOKSIDATIVNA RAZGRADNJA PESTICIDA U VODI

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:
prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

Članovi ispitnog povjerenstva:
prof. dr. sc. Tomislav Bolanča
doc. dr. sc. Šime Ukić
doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

Zagreb, srpanj 2016.

Ovaj rad je izrađen u sklopu projekta „*Modeliranje okolišnih aspekata napredne obrade voda za razgradnju prioritetnih onečišćivala*“ Hrvatske zaklade za znanost na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvala

Zahvaljujem mentoru, prof. dr. sc. Tomislavu Bolanči na strpljenju, pomoći i vodstvu pri izradi ovog diplomskog rada.
Zahvaljujem svim djelatnicima Zavoda za analitičku kemiju i tvrtke Comprehensive Water Technology d.o.o., a posebno mag. ing. cheming. Matiji Cvetnić, na nesebičnom trudu i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.
Zahvaljujem majci i očuhu na razumijevanju, podršci i velikoj pomoći tijekom svih godina mog školovanja.
Zahvaljujem ocu i žalim što mu životne okolnosti nisu dopustile da bude pokraj mene pri stjecanju ove važne akademske titule. Vjerujem da bi sad bio ponosan na mene.
Zahvaljujem Milanu na podršci i riječima koje bi me uvijek potaknule na učenje.

SAŽETAK

Zbog sve veće primjene, različiti pesticidi su otkriveni u vodenom okolišu diljem svijeta; u podzemnim, površinskim i pitkim vodama. Svrstavaju se u tzv. nova onečišćivala koja pokazuju veliku toksičnost, kako za ljude, tako i za cijeli vodeni ekosustav. Neki pesticidi nalaze se na listi prioritetnih tvari *Direktive 2013/39/EU,* pa se njihova koncentracija u vodenom okolišu kontinuirano prati. Osim toga, razvijaju se različite metode njihovog uklanjanja iz otpadnih voda. Primarne i sekundarne metode obrade otpadnih voda nisu učinkovite u uklanjanju pesticida, pa se sve više koriste napredni oksidacijski procesi koji pokazuju bolju učinkovitost. Cilj ovog istraživanja bio je procijeniti mogućnost fotooksidativnog UV-C/H_2O_2 naprednog oksidacijskog procesa u obradi modelnih voda različitih pesticida (alaklor, atrazin, diuron, irgarol, izoproturon, klorfenvinfos i simazin). Ispitan je utjecaj pH i koncentracije oksidansa H_2O_2 na brzinu razgradnje navedenih pesticida, korištenjem punog faktorskog plana i metode odzivnih površina. Kinetika razgradnje navedenih pesticida opisana je modelom prvog reda i razvijenim RSM modelom.

Ključne riječi: pesticidi, alaklor, atrazin, diuron, irgarol, izoproturon, klorfenvinfos, simazin, fotooksidacijski procesi, metoda odzivnih površina

SUMMARY

Photooxidative degradation of pesticides in water

Due to increasing application, different pesticides were found in the aquatic environment around the world; in underground, surface and drinking water. They belong to a group of new pollutants that shows high toxicity, both for people and for the whole aquatic ecosystem. Some pesticides are mentioned in *Directive 2013/39/EU* on the list of priority substances, so their concentration in the aquatic environment is continuously monitored. Moreover, various methods for removal pesticides from wastewater are developed. Primary and secondary wastewater treatment methods are not effective in removal of pesticides, but using advanced oxidation processes shows a better performance. The aim of this study was to evaluate the possibilities of photooxidative UV-C/H_2O_2 advanced oxidation processes for treating model wastewater containing different pesticides (alachlor, atrazine, diuron, irgarol, chlorfenvinphos and simazine). The influence of pH and concentration of H_2O_2 on the kinetics of mentioned pesticides degradation were experimentally evaluated using full factorial plan and response surface method. Degradation of all mentioned pesticides obeys first-order kinetics, which was accurately modelled by the developed RSM model.

Keywords: pesticides, alachlor, atrazine, diuron, irgarol, chlorfenvinphos, simazine, photooxidation process, response surface method

Sadržaj

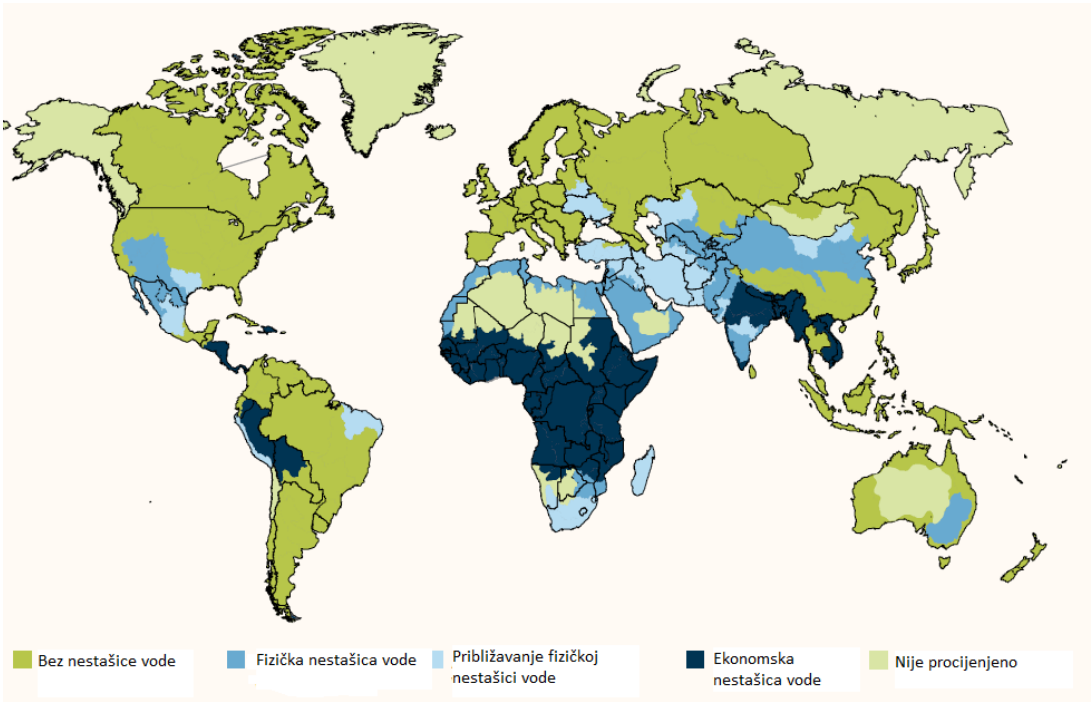
1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 3
2.1. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA 3
2.2. IZVORI ONEČIŠĆENJA U VODENOM OKOLIŠU 4
2.3. PRIJENOS I SUDBINA ONEČIŠĆIVALA U VODENOM OKOLIŠU 5
2.4. NOVA ONEČIŠĆIVALA VODENOG OKOLIŠA 6
2.4.1. Pesticidi 9
2.4.1.1. Alaklor 10
2.4.1.2. Atrazin 11
2.4.1.3. Diuron 12
2.4.1.4. Irgarol 13
2.4.1.5. Izoproturon 14
2.4.1.6. Klorfenvinfos 15
2.4.1.7. Simazin 16
2.5. OTPADNE VODE 17
2.5.1. Tehnološke (industrijske) otpadne vode 17
2.5.2. Oborinske (atmosferske) otpadne vode 18
2.5.3. Procjedne otpadne vode 18
2.6. METODE OBRADE OTPADNIH VODA 19
2.7. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI 20
2.7.1. UV zračenje 22
2.7.2. UV/H_2O_2 proces 23
2.8. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA 25
2.8.1. Puni faktorski plan 25
2.8.2. Metoda odzivnih površina 26
3. EKSPERIMENTALNI DIO 28
3.1. KEMIKALIJE 28
3.2. INSTRUMENTI 28
3.3. ANALITIČKE METODE 29
3.3.1. HPLC analiza 29

3.4. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA 31
3.5. DIZAJN EKSPERIMENATA 33
4. REZULTATI I RASPRAVA 34
4.1. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA MODELNE OTPADNE VODE ALAKLORA 34
4.2. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA MODELNE OTPADNE VODE ATRAZINA 38
4.3. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA MODELNE OTPADNE VODE DIURONA 42
4.4. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA MODELNE OTPADNE VODE IRGAROLA 46
4.5. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA MODELNE OTPADNE VODE IZOPROTURONA 50
4.6. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA MODELNE OTPADNE VODE KLORFENVINFOSA 54
4.7. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA MODELNE OTPADNE VODE SIMAZINA 58
5. ZAKLJUČAK 62
6. POPIS SIMBOLA 64
7. LITERATURA 66

1. UVOD

Bez mirisa, bez okusa i u tolikoj količini koja nas okružuje, odnosimo se prema vodi rastrošno i bez poštovanja. Voda podržava sve funkcije tijela, podmazuje sve organe i tkiva, regulira tjelesnu temperaturu, razgrađuje otpadne tvari u organizmu i ispire otrove. Voda je transportni medij, voda je lijek, prostor za rekreaciju, a često i granica između država, kultura i religija. Vodu koristimo za pranje, čišćenje, navodnjavanje, „proizvodnju“ el. energije te grijanje i hlađenje unutarnjih prostorija. Jedna od najvažnijih karakteristika vode je njezina potreba da se stalno kreće i da bude čista.

U vodu odbacujemo različiti otpad (mehanički, biološki i kemijski) i očekujemo da će se očistiti sama od sebe. Dok su onečišćenja vodenih sustava u porastu, predviđa se da će globalna potražnja za čistom vodom nastaviti rasti tijekom slijedećih desetljeća zbog povećanja populacije, rasta ekonomije i promjene životnog stila. Uz sve veću nestašicu vode (slika 1), teško ćemo zadovoljiti potražnju za čistom vodom bez upotrebe procesa za njenu obradu. Dio potreba za pitkom čistom vodom dobiva se procesom desalinizacije, kojim se dnevno obradi oko 70 milijuna m^3 vode na dan. [1]



Slika 1.Globalna fizička i ekonomska nestašica površinskih voda.[1]

Prema UN-u, oko 3,5 milijardi ljudi još uvijek nema zadovoljeno osnovno pravo na vodu.[1]

Kvaliteta vode je ključna odrednica dostupne pitke vode, iako nije pitka voda potrebna za sve svrhe. Onečišćena voda se ne može koristiti za neke svrhe, poput vode za piće i higijenu, ali može imati svrhu u poljoprivredi i raznim industrijama; tamo slabo onečišćena voda ili obrađena otpadna voda dolazi u obzir. Time bi se smanjila upotreba čiste vode u poljoprivredi, koja je i onako najveći potrošač vode na globalnoj razini; 70 % ukupne potrošnje vode je u poljoprivredi.[1]

Razvijanjem novih tehnologija i općim napretkom društva, vodeni okoliš postaje onečišćen različitim novo razvijenim kemijskim tvarima, tzv. novim onečišćivalima koja pokazuju veliku toksičnost, kao i njihovi metaboliti i razgradni produkti. Takva onečišćivala, uključujući pesticide, su većinom organskog podrijetla i postojana su u vodenom okolišu, a s obzirom na to da je 71 % površine Zemlje prekriveno vodom, to predstavlja veliki problem i izazov za njihovo uklanjanje. Tradicionalne fizikalne, biološke i kemijske metode obrade voda nisu učinkovite u uklanjanju novih onečišćivala, već se razvijaju nove, poput naprednih oksidacijskih procesa (engl. ***A**dvanced **O**xidation **P**rocesses,* AOPs). Kombinacija direktne fotolize i reakcije sa HO• radikalima osigurava učinkovito uklanjanje velikog broja novih onečišćivala. Zbog varijacija u strukturi, za svako onečišćivalo je potrebno naći optimalne uvijete za njegovo uklanjanje. Određivanje kinetike razgradnje novih onečišćivala omogućava predviđanje njihovog ponašanja u vodenom okolišu i doprinosi poboljšanju kontrole onečišćavanja. [2]

2. OPĆI DIO

2.1. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA

Onečišćenje vodenog okoliša predstavlja smanjenje kakvoće voda uslijed naknadno primljenih primjesa i ozbiljan je svjetski problem koji zahtjeva koncepte za praćenje onečišćivala i planiranje provedbe njihova uklanjanja iz okoliša. Svaki dan se oko 2 milijuna tona kanalizacije, industrijskog i poljoprivrednog otpada ispusti u svjetske vode. Nedostatak adekvatne kanalizacije uzrokuje onečišćenje izvora vode diljem svijeta bez koje je oko 2,5 milijarde ljudi diljem svijeta, prema procjeni UN-a.[3]

Postoje različiti načini onečišćenja vodenog okoliša:

- Organskim tvarima i hranjivima (spojevima dušika i fosfora) koji uzrokuju pojačani rast aerobnih algi i iscrpljuju kisik iz vode
- Mineralnim solima (kloridi, sulfati) i metalima otrovnima za vodeni svijet, poput riba i školjkaša, preko kojih mogu utjecati na ostatak hranidbenog lanca
- Organskim mikro onečišćivalima, otrovnim spojevima koji su opasni za vodenu faunu i one koji se njome hrane (neka zagađivala mogu utjecati na razmnožavanje morskog svijeta i stoga poremetiti strukturu žive zajednice u vodenome okolišu)
- Mikroorganizmima iz otpada koji često uzrokuju zarazne bolesti vodenih i kopnenih bića
- Radioaktivnim tvarima
- Suspendiranim česticama u vodi, koje mogu smanjiti prodiranje svijetla u vodu i time poremetiti rast biljaka i mikroorganizama koji fotosintetiziraju
- Fizikalno-kemijskim promjenama, poput toplinskog onečišćenja, promjene kiselosti ili boje vode.

Neke industrije, poput kemijske, tekstilne, prehrambene i papirne su već 1970-tih počele smanjivati ispuštanje organskih tvari u okoliš. Do danas je postignuto drastično smanjenje ispuštanja postojanih organskih onečišćivala, ali su se pojavila tzv. nova onečišćivala čija koncentracija u vodenom okolišu raste. U tijeku su istraživanja koja za cilj imaju određivanje izvora i mjesta ispuštanja novih onečišćivala, načine njihove detekcije i uklanjanja. [4]

2.2. IZVORI ONEČIŠĆENJA U VODENOM OKOLIŠU

Izvori onečišćenja u vodenom okolišu dijele se prema načinu dospijevanja u okoliš na prirodne i androgene, a prema načinu ispuštanja u vodu onečišćenje može biti točkasto ili difuzno.

Točkasto onečišćenje se ispušta u prirodu na određenom mjestu. Njegovi mogući izvori su istjecanje iz uređaja za obradu otpadnih voda, elektrana, odlagališta otpada, ribogojilišta te istjecanje nafte iz cjevovoda. Nakon određivanja mjesta izvora točkastog onečišćenja, potrebno je spriječiti daljnje ispuštanje ulaganjem u nadzor i obradu otpadnih ispusta.

Difuzno onečišćivanje javlja se tamo gdje se štetna tvar upotrebljava u velikim količinama pa se raspršri na većem području. Izvore ovakvog onečišćivanja je mnogo teže odrediti, a sprječavanje daljnjeg onečišćivanja zahtjeva promjene načina upotrebe i upravljanja zemljištem. Primjeri izvora onečišćenja i mogućih onečišćivala nalaze se u tablici 1.[4]

Tablica 1. Izvori zagađenja.[4]

Primjeri izvora onečišćenja	Vrste izvora	Moguća onečišćivala
Ispust iz postrojenja za obradu kanalizacijskih voda	Točkasti	Dušik, fosfor, postojana organska onečišćivala, nova onečišćivala, patogeni organizmi, otpad, tvari koje smanjuju udio kisika, suspendirane i istaložene čestice
Obrada industrijskih ispusta	Točkasti	Dušik, suspendirane čestice, različite kemikalije
Industrijski procesi	Točkasti	Širok raspon kemikalija
Odlagališta otpada	Točkasti	Dušik, amonijak, različite kemikalije
Uporaba pesticida	Difuzni	Širok raspon kemijskih spojeva
Otpad s farma i silaža	Točkasti/difuzni	Dušik, fosfor, tvari koje smanjuju udio kisika, patogeni organizmi, suspendirane i istaložene čestice, nova onečišćivala
Obrađivanje tla	Difuzni	Tlo, dušik, fosfor
Poljoprivredna gnojiva	Difuzni	Dušik, fosfor
Elektrane	Difuzni	Dušik, sumpor, živa, toplinsko onečišćenje
Istjecanje iz septičkih jama	Točkasti	Fosfor, tvari koje smanjuju udio kisika, patogeni organizmi, suspendirane i istaložene čestice

2.3. PRIJENOS I SUDBINA ONEČIŠĆIVALA U VODENOM OKOLIŠU

Nakon što dospije u vodeni okoliš, na sudbinu i prijenos onečišćivala utječu brojni procesi, koji ovise o strukturi i svojstvima samog onečišćivala. Procesi kojima se onečišćivala razgrađuju i transformiraju u vodenom okolišu mogu biti abiotički (fotoliza, hidroliza) i biotički (biorazgradnja i bioakumulacija).

Razgradnja pod utjecajem svijetlosti naziva se fotoliza. Svjetlost, posebno u UV dijelu elektromagnetskog spektra, može raskinuti kemijske veze i tako razgraditi onečišćivalo. Transformacija i razgradnja onečišćivala zbog apsorpcije Sunčeva fotona je izravna fotoliza. Neizravna fotoliza uključuje transformaciju onečišćivala zbog prijenosa energije s prirodnih fotoosjetljivih spojeva ili uslijed reakcije s nepostojanim oksidansima, poput hidroksidnog radikala, molekularnog kisika u singletnom elektronskom stanju i peroksidnih radikala. Produkti fotolize onečišćivala mogu biti toksičniji od samog onečišćivala, zadržati svojstva jednaka svojstvima onečišćivala i izgubiti aktivnost ili toksičnost.

Procesom hidrolize u molekulu onečišćivala ulazi kisikov atom, uz istovremeni gubitak nekog dijela molekule onečišćivala. Voda tako, u kombinaciji s svjetlosnom energijom ili toplinom, može raskinuti kemijske veze unutar molekule onečišćivala.

Djelovanjem različitih mikroorganizama (bakterije, gljivice) može doći do razgradnje onečišćivala. Takvi procesi nazivaju se biorazgradni procesi. Odvijaju se preko enzima, pa su brži od abiotičke razgradnje. Biorazgradnja može biti :

- primarna (promjena kemijske strukture onečišćivala, čime se gubi njezino svojstvo)
- okolišno prihvatljiva (provodi se do uklanjanja nepoželjnih svojstva onečišćivala)
- potpuna (razlaganje onečišćivala u potpuno oksidirane ili potpuno reducirane jednostavne molekule).

Produkti biorazgradnje onečišćivala mogu biti toksičniji od samog onečišćivala.

Proces kojim organizmi nakupljaju onečišćivalo izravno iz abiotičkog okoliša (vode) te iz izvora hrane naziva se bioakumulacija. Onečišćivala ulaze u vodene organizme pasivnom difuzijom, a primarna mjesta unosa su membrane pluća, škrge i probavni trakt.[4]

2.4. NOVA ONEČIŠĆIVALA VODENOG OKOLIŠA

Nova onečišćivala se definiraju kao sintetske ili prirodne kemijske tvari koje se obično ne pojavljuju u okolišu, ali imaju mogućnost ulaska u okoliš čime mogu, poznato ili nepoznato, utjecati na ekologiju i/ili ljudsko zdravlje. Trenutno postoji više od 700 novih onečišćivala, njihovih metabolita i razgradnih produkata prisutnih u europskom vodenom okolišu.[3]

Nova onečišćivala su prema svom podrijetlu kategorizirana u 20 razreda, a istaknuti su farmaceutici (uključujući steroide i hormone, veterinarske lijekove, parabene, repelente i mirise), sredstva za osobnu njegu, pesticidi, surfaktanti, perfluorirani spojevi, industrijski aditivi, omekšivala, aditivi za goriva, usporavala gorenja, nanomaterijali i nusprodukti dezinfekcije bazena.[5]

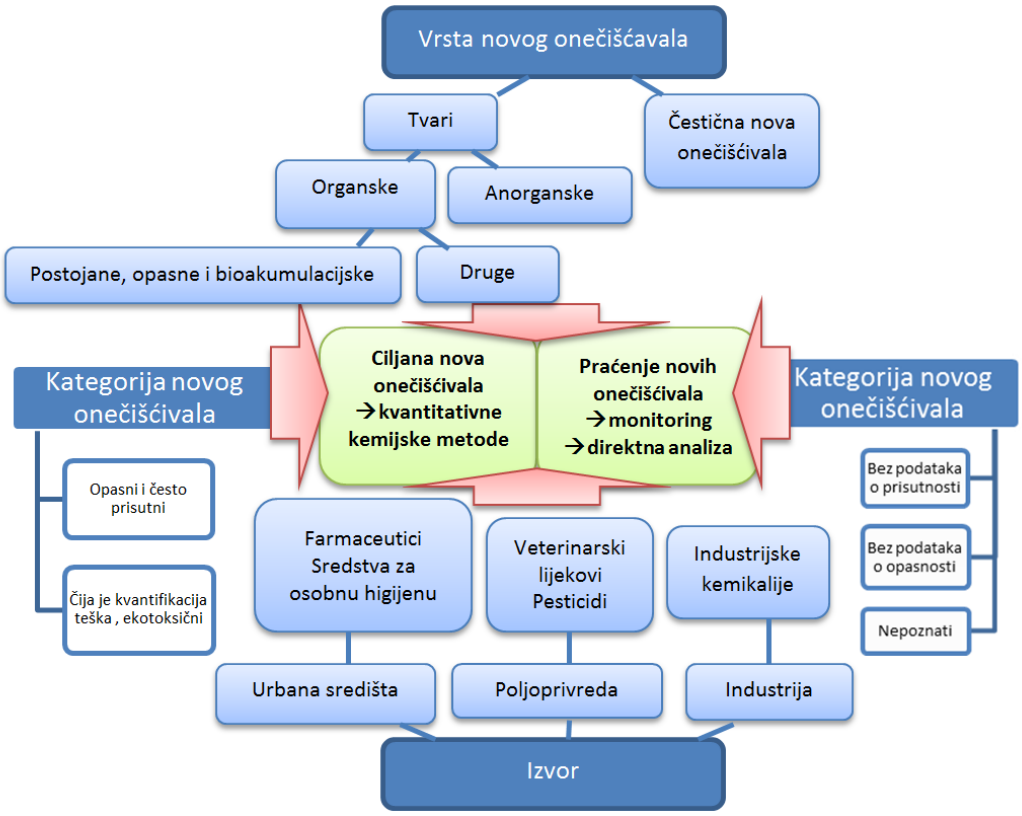
Način na koji nova onečišćivala ulaze u vodeni okoliš ovisi o načinu njihove primjene i odlaganja. Ulaze u okoliš zbog neadekvatnog odlaganja industrijskog i poljoprivrednog otpada, curenjem iz farmaceutskih tvrtki i slučajnim prolijevanjem.[5] Sintezom novih kemijskih tvari ili promjenom u njihovu korištenju i raspolaganju se mogu stvoriti novi izvori novih onečišćivala. Ispuštanje novih onečišćivala u vodeni okoliš može trajati dugi vremenski period jer su metode njihove detekcije još uvijek u razvoju. Većina novih onečišćivala nije uključena u program stalnog praćenja, pa je njihova sudbina, ponašanje i ekotoksičnost još uvijek nepoznata. [3]

Jednom kada dođu u vodeni okoliš, nova onečišćivala mogu biti široko rasprostranjena i akumulirati se u ljudskom i životinjskom tkivu ugrožavajući zdravlje.[5] Europski parlament je u kolovozu 2013. usvojio *Direktivu 2013/39/EU* o izmjenama i dopunama *Direktiva 2000/60/EC* i *2008/105/EC* o prioritetnim tvarima u području vodne politike. Uz *Direktivu 2009/90/EC*, koja utvrđuje tehničke specifikacije za kemijske analize i praćenje stanja vode, tako su određeni osnovni zahtjevi o kvaliteti okoliša i voda na području Europske Unije. Na listi *Direktive* iz 2013. nalazi se 45 prioritetnih tvari, a njih 21 označeno je kao prioritetno opasne tvari (tablica 2).[6]

Tablica 2. Popis prioritetnih tvari iz područja vodne politike Europske Unije.[6]

Broj	CAS broj	EU broj	Naziv prioritetne tvari	Utvrđena kao prioritetno opasna tvar
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alaklor	
(2)	120-12-7	204-371-1	Antracen	X
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazin	
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzen	
(5)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Bromirani difenil-eteri	X
(6)	7440-43-9	231-152-8	Kadmij i njegovi spojevi	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	Kloroalkani, C_{10}-C_{13}	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Klorfenvinfos	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Klorpirifos	
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-dikloroetan	
(11)	75-09-2	200-838-9	Diklorometan	
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-etilheksil)ftalat	X
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron	
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	X
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoroanten	
(16)	118-74-1	204-273-9	Heksaklorobenzen	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Heksaklorobutadien	X
(18)	608-73-1	210-168-9	Heksaklorocikloheksan	X
(19)	34123-59-6	251-835-4	Izoproturon	
(20)	7439-92-1	231-100-4	Olovo i njegovi spojevi	
(21)	7439-97-6	231-106-7	Živa i njezini spojevi	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naftalen	
(23)	7440-02-0	231-111-4	Nikal i njegovi spojevi	
(24)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Nonilfenoli	X
(25)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Oktilfenoli	
(26)	608-93-5	210-172-0	Pentaklorobenzen	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentaklorofenol	
(28)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Poliaromatski ugljikovodici	X
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazin	
(30)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Tributilkositreni spojevi	X
(31)	12002-48-1	234-413-4	Triklorobenzeni	

(32)	67-66-3	200-663-8	Triklorometan	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluralin	X
(34)	115-32-2	204-082-0	Dikofol	X
(35)	1763-23-1	217-179-8	Perfluorooktan sulfonička kiselina i njezini drivati	X
(36)	124495-18-7	Ne primjenjuje se	Kinoksifen	X
(37)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Dioksini i spojevi poput dioksina	X
(38)	74070-46-5	277-704-1	Aklonifen	
(39)	42576-02-3	255-894-7	Bifenoks	
(40)	28159-98-0	248-872-3	Cibutrin	
(41)	52315-07-8	257-842-9	Cipermetrin	
(42)	62-73-7	200-547-7	Diklorvos	
(43)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Heksabromociklododekan	X
(44)	76-44-8/1024-57-3	200-962-3/213-831-0	Heptaklor i heptaklor epoksid	X
(45)	886-50-0	212-950-5	Terbutrin	



Slika 2. Vrste, izvori i načini tretiranja novih onečišćivala s obzirom u koju kategoriju pripadaju.[3]

2.4.1. Pesticidi

Pesticidi su proizvodi kemijskog ili biološkog podrijetla koji se koriste za zaštitu ekonomski značajnih biljaka i životinja od korova, bolesti, štetnih insekata, grinja i drugih štetnih organizama da bi se izbjeglo smanjenje prinosa i kvalitete proizvedene hrane. Prema namjeni, pesticide dijelimo na:

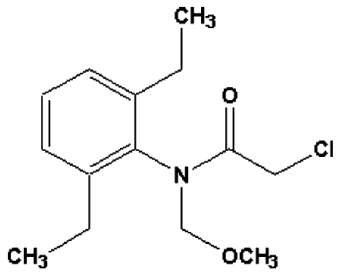
- Akaricide – sredstva za suzbijanje štetnih grinja
- Algicide – sredstva za suzbijanje algi
- Avicide – sredstva za suzbijanje ptica
- Baktericide – sredstva za suzbijanje bakterija
- Fungicide – sredstva za suzbijanje gljiva
- Herbicide – sredstva za suzbijanje korova
- Insekticide – sredstva za suzbijanje štetnih insekata
- Limacide – sredstva za suzbijanje puževa
- Nematocide – sredstva za suzbijanje štetnih nematoda
- Okvašivače – sredstva za poboljšanje kvašljivosti i ljepljivosti
- Rodenticide – sredstva za suzbijanje štetnih glodara
- Repelente – sredstava za odbijanje divljači
- Regulatore rasta – sredstva za regulaciju rasta biljaka.[7]

Nakon primjene, pesticidi lako odlaze u podzemne i površinske vode jer se teško adsorbiraju na čestice tla. U vodama su relativno postojani, pa predstavljaju zdravstveni rizik za ljude i životinje. Zagađenje vode pesticidima, njihovim metabolitima i razgradnim produktima jedan je od većih izazova u zaštiti i održivosti okoliša. Na listi prioritetnih tvari *Direktive 2013/39/EU* nalaze se i slijedeći pesticidi: alaklor, atrazin, klorfenvinfos, diuron, izoproturon, simazin, cibutrin i drugi. *Direktivom 98/83* Europske komisije propisuje se koncentracija pojedinog pesticida u vodenim uzorcima na 0,1 μg/L, a ukupna koncentracija svih pesticida na 0,5 μg/L.[4]

Smanjena i odgovorna upotreba pesticida temelji su održive poljoprivrede i ideje održivog razvoja. U skladu s tim, Ministarstvo poljoprivrede Republike Hrvatske usvojilo je *Zakon o održivoj uporabi pesticida* (NN 14/2014) i *Pravilnik o uspostavi akcijskog okvira za postizanje održive uporabe pesticida* (NN 142/2012). Prema njima, svatko tko upotrebljava bilo kakav pesticid u bilo kojoj količini mora obavezno odslušati i položiti izobrazbu o sigurnom rukovanju pesticidima i njihovoj pravilnoj primjeni.[8]

2.4.1.1. Alaklor

Alaklor ($C_{14}H_{20}ClNO_2$) ili prema IUPAC-u 2-kloro-2',6'-dietil-N-metoksi metil acetanilid je pesticid koji pripada u skupinu acetanilidnih herbicida. Kemijska struktura alaklora prikazana je na slici 3, a njegova topivost u vodenom mediju iznosi 242 mg/L pri 25 °C. Alaklor je bijela kristalinična tvar bez mirisa s točkom tališta 39,5-41,5 °C i molekulskom masom 269,77 g/mol. Log K_{ow} za alaklor iznosi 3,52.[9]



Slika 3. Kemijska struktura alaklora.[9]

Alaklor je registriran 1969. kao herbicid i jedan je od najčešće korištenih herbicida diljem svijeta koji se primjenjuje prije izbijanja mnogih širokolisnih korova u usjevima, najčešće kukuruzu i soji. Komercijalno je dostupan u obliku emulzije, granula, peleta i otopine.[10]

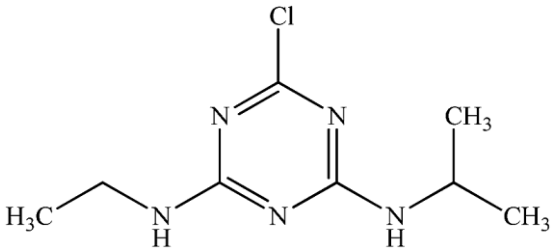
Ne apsorbira se čvrsto na čestice tla, pa iz tla nestaje isparavanjem, fotolizom ili biorazgradnjom. Fotoliza i biorazgradnja su vrlo važni procesi razgradnje alaklora u površinskim vodama dok se isparavanje većinom ne događa. Kada uđe u podzemne vode, njegova razgradnja je vrlo spora.[11]

Prema EPA-i (engl. ***E**nviromental **P**rotection **A**gency,* EPA) alaklor je klasificiran kao karcinogen, a poznat je i kao visoko toksični disregulator endokrinih žlijezda. Osim toga, može uzrokovati oštećenje jetra, a pripisuju mu se mutagenost i teratogenost. [10]

Kada se alaklor prvi put pojavi u vodenom okruženju, moraju se primijeniti odgovarajući procesi obrade vode da bi se zadovoljili standardi kvalitete pitke vode. Konvencionalni procesi obrade voda kao što su koagulacija, filtracija i kloriranje pokazuju slabu učinkovitost uklanjanja alaklora, ispod 10 %, dok procesi ozonizacije pokazuju bolju učinkovitost, oko 63 %, ali ipak ne omogućavaju potpuno uklanjanje alaklora. Najbolji rezultati dobivaju se primjenom naprednih oksidacijskih procesa kojima se stvaraju HO• radikali. Alaklor je uvršten na listu prioritetnih tvari koje predstavljaju rizik onečišćenja europskih voda. [12]

2.4.1.2. Atrazin

Atrazin ($C_8H_{14}ClN_5$) ili prema IUPAC-u 2-kloro-4-etilamino-6-izopropilamino-s-triazin je pesticid koji pripada u skupinu triazinskih herbicida. Kemijska struktura atrazina prikazana je na slici 4, a njegova topivost u vodenom mediju iznosi 33 mg/L pri 25° C. Atrazin je bijela kristalinična tvar bez mirisa s točkom tališta 172-175 °C i molekulskom masom 215,70 g/mol. Log K_{ow} za atrazin iznosi 2,76.[13]



Slika 4. Kemijska struktura atrazina.[13]

Atrazin je herbicid registriran 1958., a koristi se za suzbijanje širokolisnih i travnatih korova na poljima kukuruza i žitarica, a primjenjuje se i u šumarstvu. Atrazin ulazi u biljku kroz korijenje i lišće te inhibira fotosintezu tako da blokira procese prijenosa elektrona. Nakon primjene, atrazin se teško razgrađuje zbog čega ostaje u zemlji i vodi do 12 mjeseci nakon primjene. Prema tome, atrazin je relativno postojano zagađivalo vode, iako mu je topivost u vodi mala.[14]

Zbog velike učinkovitosti i niske cijene, atrazin je često upotrebljavani pesticid diljem svijeta. Zbog velike mobilnosti, dolazi u površinske i podzemne vode i jedan je od najznačajnijih njihovih zagađivala. Unutar Europske Unije detektirana je njegova koncentracija u vodenim sustavima oko maksimalnog stupnja kontaminacije koji iznosi 0,1 μg/L. Uvršten je na listu prioritetnih tvari koje predstavljaju rizik onečišćenja europskih voda te se kontinuirano prati.[15]

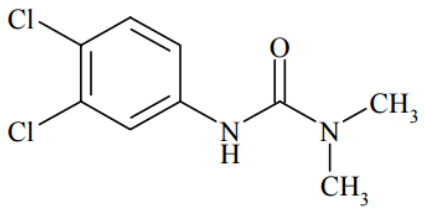
Atrazin je, kao i alaklor, prema EPA-i klasificiran kao kancerogen i endokrini disregulator. Osim toga, izaziva srčani udar, kolaps pluća, otkazivanje bubrega, nisi krvni tlak, gubitak težine i oštećenja nadbubrežne žlijezde.[14]

Postoje različite metode uklanjanja atrazina i njegovih kloriranih metabolita (deizopropil atrazin i diaminoklorotriazin) iz vode, poput naprednih oksidacijskih procesa, katalitičke oksidacije, fotolize te adsorpcije. Oksidacijom atrazina ili bilo kojih drugih pesticida nastaju

njihovi manji razgradni produkti ili se potpuno razgrađuju do CO_2 i H_2O. Za obradu pitke vode najčešće se koristi UV svijetlo čime dolazi do fotolitičke oksidacije atrazina. [14]

2.4.1.3. Diuron

Diuron ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$) ili prema IUPAC-u 3-(3,4-diklorofenil)-1,1-dimetilurea je pesticid koji pripada u skupinu supstituiranih fenilurea herbicida. Kemijska struktura diurona prikazana je na slici 5, a njegova topivost u vodenom mediju iznosi 36,4 mg/L pri 25 °C. Diuron je bijela kristalinična tvar bez mirisa s točkom tališta oko 158 °C i molekulskom masom 233,10 g/mol. Log K_{ow} za diuron iznosi 2,68.[16]



Slika 5. Kemijska struktura diurona.[16]

Diuron je 1967. registriran kao herbicid, algicid i fungicid. Koristi se za kontrolu jednogodišnjih i višegodišnjih širokolisnih i travnatih korova na poljoprivrednim prehrambenim i neprehrambenim usjevima. Komercijalno je dostupan u obliku pudera, emulzije, granula, peleta i otopine.[17]

Lako se prenosi iz tla u korijen biljaka iz kojeg se brzo premješta u listove. Herbicidno djelovanje diurona se temelji na inhibiciji fotosinteze; ograničava proizvodnju visokoenergetskih molekula poput ATP-a koje su neophodne za provođenje različitih metaboličkih procesa, pa tako i za rast biljaka.[16]

Relativno niski log K_{ow} diurona ukazuje na slabu sklonost adsorpcije na čestice tla, pa lako odlazi u podzemne i površinske vode u kojima je vrlo postojan. Razgradnja diurona u vodenim sustavima je vrlo teška i spora, a odvija se hidrolizom, fotolizom i biorazgradnjom, a nastali produkti su 3,4-diklorofenilurea i 3-(3,4-diklorofenil)-1-metilurea.[17]

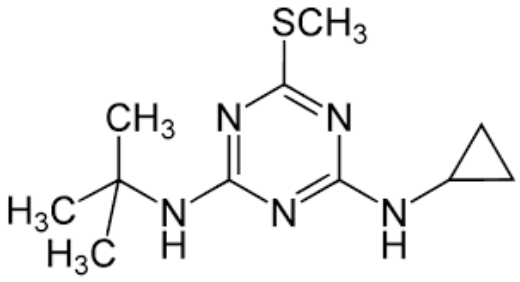
Prema EPA-i, diuron je karakteriziran kao potencijalno opasan za ljude, a posebno za dojenčad i djecu. Kancerogen je, kao i njegovi razgradni produkti, ali njihova mutagenost i

teratogenost nije dokazana. Nalazi se na listi Europske Unije kao prioritetno opasni endokrini disregulator.[17]

Zbog niske topivosti i kemijske stabilnosti, diuron prodire u dublje slojeve zemlje i zagađuje podzemne izvore pitke vode, pa se razvijaju metode njegova uklanjanja, a jedna od najučinkovitijih je primjenom naprednih oksidacijskih procesa.[18]

2.4.1.4. Irgarol

Irgarol ($C_{11}H_{19}N_5S$) ili prema IUPAC-u 2-metiltio-4-(terc-butilamino)-6-ciklopropilamino-s-triazin je pesticid koji pripada u skupinu triazinskih herbicida. Kemijska struktura irgarola prikazana je na slici 6, a njegova topivost u vodenom mediju iznosi 7,5 mg/L pri 25 °C. Irgarol je bijela kristalinična tvar bez mirisa s točkom tališta 128-130 °C i molekulskom masom 253,37 g/mol. Log K_{ow} za irgarol iznosi 3,95.[19]



Slika 6. Kemijska struktura irgarola.[20]

Irgarol je herbicid koji se koristi kao biocidna tvar u antivegetativnim premazima za brodove i ostala plovila. Ove boje se primjenjuju za sprječavanje rasta bakterija, makroalga, dagnja i drugih beskralježnjaka na trupovima brodova i brodica. Irgarol se tijekom vremena oslobađa u vodeni sustav te su pronađene visoke koncentracije irgarola u području jedrenja i u lukama.[21]

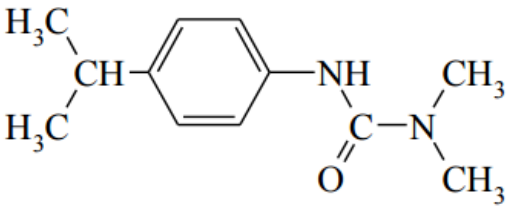
Irgarol je toksičan za 49 vrsta iz porodica algi, koralja, mekušaca, cijanobakterija, rakova, bodljikaša i riba, a njegov metabolit 2-metiltio-4-(terc-butilamino)-6-amino-s-triazin je toksičan za vodene biljke i alge. Djeluje tako da sprječava fotosintezu inhibirajući fotosustav II.[19]

Irgarol je slabo podložan biorazgradnji, dok su hidroliza i fotoliza bolje učinkovite. Najčešći razgradni produkt irgarola je 2-metiltio-4-(terc-butilamino)-6-amino-s-triazin, dok nove

studije potvrđuju i nastajanje drugih s-triazinskih vrsta. Uvršten je na listu prioritetnih tvari koje predstavljaju rizik onečišćenja europskih voda.[22]

2.4.1.5. Izoproturon

Izoproturon ($C_{12}H_{18}N_2O$) ili prema IUPAC-u 3-(4-izopropilfenil)-1,1-dimetilurea je pesticid koji pripada u skupinu supstituiranih fenilurea herbicida. Kemijska struktura izoproturona prikazana je na slici 7, a njegova topivost u vodenom mediju iznosi 72 mg/L pri 20 °C. Izoproturon je bijela kristalinična tvar bez mirisa s točkom tališta 155-156 °C i molekulskom masom 206,28 g/mol. Log K_{ow} za izoproturon iznosi 2,87.[23]



Slika 7. Kemijska struktura izoproturona.[24]

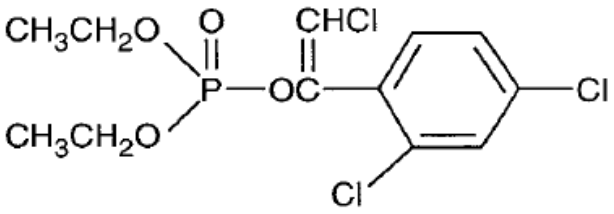
Izoproturon je herbicid koji se koristi za kontrolu jednogodišnjih trava i širokolisnih korova u žitaricama. Ima relativno niski log K_{ow} što znači da se ne adsorbira na čestice tla nego odlazi u površinske i podzemne vode. U vodi je postojan, uz odvijanje slabe hidrolize i fotokemijske razgradnje (oko 10 %) i nastajanje 3-(4-izopropilfenil)-1-metiluree, 3-(4-izopropilfenill)uree i 4,4'-diizopropilazobenzena. Izoproturon nije biorazgradiv.[23]

Neobrađena voda može biti onečišćena izoproturonom koji dolazi iz otpadnih voda postrojenja za uzgajanje biljaka ili difuzijom s poljoprivrednih zemljišta. Uvršten je na listu prioritetnih tvari koje predstavljaju značajan rizik onečišćenja europskih voda.[25]

Postoje razni dostupni postupci i tehnologije obrade vode onečišćene izoproturonom, a mogu se podijeliti na fizikalne, kemijske i biološke. Primjenom fizikalnih i bioloških procesa se ne mogu zadovoljiti standardi kvalitete pitke vode, pa se najčešće primjenjuju kemijski procesi kao što su napredni oksidacijski procesi upotrebom O_3, O_2 ili H_2O_2 kao oksidansa.[24]

2.4.1.6. Klorfenvinfos

Klorfenvinfos ($C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$) ili prema IUPAC-u 2-kloro-1-(2,4-diklorofenil)etenil dietilfostat je pesticid koji pripada u skupinu organofosfornih insekticida. Kemijska struktura klorfenvinfosa prikazana je na slici 8, a njegova topivost u vodenom mediju iznosi 124 mg/L pri 25 °C. Klorfenvinfos je bezbojna nezapaljiva tekućina s blagim mirisom molekulske mase 359,56 g/mol. Log K_{ow} za klorfenvinfos iznosi 3,81.[26]



Slika 8. Kemijska struktura klorfenvninfosa.[27]

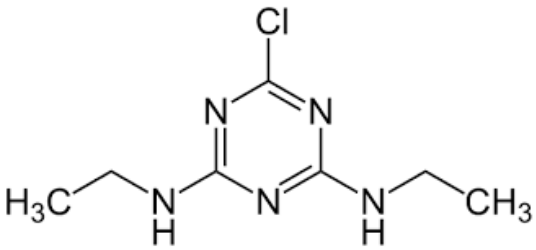
Klorfenvinfos je 1963. registriran kao insekticid i akaricid. Djeluje tako da inhibira kolinesterazu, pa je onemogućen prijenos novih impulsa sa živca na mišić; djeluje na centralni i periferni živčani sustav. Široko se koristi za kontrolu kućnih štetočina kao što su muhe, buhe i miševi. Većina komercijalno dostupnog klorfenvinfosa je u tekućem obliku, a njegova upotreba je od 1991. zabranjena u SAD-u.[26]

Klorfenvinfos ulazi u okoliš otjecanjem s mjesta odlaganja otpada ili ispiranjem pomoću oborina. Nakon toga, ostaje postojan u tlu i podzemnoj vodi, a može biti prisutan i u površinskim vodama. Iz tla može ispariti, biti adsorbiran od strane biljaka ili biti biorazgrađen. Iz voda može nestati biorazgradnjom ili hidrolizom koja ovisi o pH i temperaturi, a nastali produkti su trikloroacetofenon, dietilfosforna kiselina i 2,4-diklorofenilglikolna kiselina i jednako su toksični kao i klorfenvinfos.[27]

Kancerogenost klorfenvinfosa nije dokazana. Toksičan je za neurološki sustav, a primijenjen oralno u velikim dozama izaziva smrt. Ne akumulira se u tijelu već se izlučuje urinom. Uvršten je na listu prioritetnih tvari koje predstavljaju značajan rizik onečišćenja europskih voda. Iz voda se uklanja naprednim oksidacijskim procesima.[27]

2.4.1.7. Simazin

Simazin ($C_7H_{12}ClN_5$) ili prema IUPAC-u 2-kloro-4,6-dietilamino-s-trazin je pesticid koji pripada u skupinu triazinskih herbicida. Kemijska struktura simazina prikazana je na slici 9, a njegova topivost u vodenom mediju iznosi 6,2 mg/L pri 20 °C. Simazin je bijela kristalinična tvar bez mirisa s točkom tališta 225-227 °C i molekulskom masom 201,66 g/mol. Log K_{ow} za simazin iznosi 2,18.[28]



Slika 9. Kemijska struktura simazina.[29]

Simazin je 1984. registriran kao klorirani triazinski herbicid, a koristi se za kontrolu jednogodišnjih trava i širokolisnih korova prije nego oni niknu ili nakon njihova uklanjanja na poljima žitarica i voćnjacima. Također ima primjenu kao algicid. Nanosi se na tlo, adsorbira se u biljke kroz korijen pa se transportira do lišća gdje inhibira fotosintezu tako da sprječava tok elektrona s fotosustava II na fotosustav I u kloroplastima. Komercijalno je dostupan u obliku granula, peleta, emulzija, koncentriranih i razrijeđenih otopina.[29]

Zbog niskog log K_{ow}, simazin se ne adsorbira na čestice tla i odlazi u površinske i podzemne vode gdje je, zbog niske topivosti, postojan i teško se razgrađuje hidrolizom ili fotolizom. Razgradni produkti simazina su 2,4-dietilamino-hidroksi-s-triazin, 2-amino-4-kloro-6-metilamino-s-triazin, 2-etilamino-4-metilamino-s-triazin i 2-amino-4-metilamino-s-triazin. Oslobađanje simazina u okoliš događa se i u blizini tvornica gdje se proizvodi putem otpadnih voda. Iz voda se može ukloniti naprednim oksidacijskim procesima.[29]

Simazin je prema EPA-i karakteriziran kao slabo toksičan, ne iritira oči ni kožu, ali je endokrini disregulator. Ne akumulira se u ribama, ali je toksičan za vodene beskralježnjake. Uvršten je na listu prioritetnih tvari koje predstavljaju rizik onečišćenja europskih voda. [28]

2.5. OTPADNE VODE

Bez adekvatne kanalizacije je oko 1/3 svjetske populacije, što znači da se velike količine otpadne vode ispuštaju u svjetski vodeni okoliš bez ikakve obrade. To uzrokuje širenje bolesti i djeluje nepovoljno na sve ekosustave, ponajviše na vodene, jer ima sve više mrtvih zona bez kisika. Otpadne vode su definirane kao:

- Vode iz kućanstva koje se sastoje od „crne vode“ (izlučevine, urin, stolica) i „sive vode“ (voda korištena za kuhanje i pranje)
- Vode iz komercijalnih objekata i institucija, uključujući bolnice
- Industrijske i oborinske vode te ispusne vode iz urbanih središta
- Poljoprivredne, hortikulturalne i ribogojilišne otpadne vode (Corcoran i sur. 2010.)[30]

Otpadna voda sadrži mnoga onečišćivala, poput biljnih hranjiva, patogenih mikroorganizama, teških metala, organskih spojeva (poliklorirani bifenili, pesticidi) i mikroonečišćivala.[30] Prema hrvatskom *Zakonu o vodama*, otpadne vode su sve potencijalno onečišćene tehnološke, sanitarne, oborinske i druge vode.[31]

2.5.1. Tehnološke (industrijske) otpadne vode

Tehnološke otpadne vode su sve otpadne vode koje nastaju u tehnološkim postupcima i ispuštaju se iz industrijskih objekata za obavljanje bilo kakve gospodarske djelatnosti, osim sanitarnih otpadnih voda i oborinskih onečišćenih voda.[31] Ispuštanje otpadnih tehnoloških voda može biti:

- Nekontrolirano otpuštanje u okoliš
- Kontrolirano ispuštanje u okoliš eventualno nakon predobrade
- Ilegalno ispuštanje, većinom u kanalizacijski sustav
- Kontrolirano ispuštanje u kanalizacijski sustav nakon predobrade
- Odlaganje u tankere za obradu.[30]

Tehnološke otpadne vode sadrže različite toksične tvari, organske i anorganske, ovisno iz koje grane industrije dolaze.

Važno je napomenuti da u mnogim slučajevima, velike količine tehnoloških otpadnih voda koje se legalno ispuštaju da propadaju ili se ispuštaju u lošu kanalizacijsku mrežu, zapravo nikad doći do uređaja za pročišćavanje. Procijenjeno je da industrija čini 5-20 % ukupne potrošnje vode, a kontrola njihovih otpadnih voda kreće se od visoko učinkovitih do nepostojećih. Primjena visoko učinkovitih sustava za kontrolu ispuštanja otpadnih voda je u porastu, a i zakonom je regulirana.[30]

2.5.2. Oborinske (atmosferske) otpadne vode

Oborinske otpadne vode su otpadne vode koje nastaju ispiranjem oborinama s površina prometnica, parkirališta ili drugih manipulativnih površina, postupno otapajući onečišćenja na navedenim površinama te otječu u sustave javne odvodnje ili izravno u površinske vode.[31] Ispiranjem poljoprivrednih površina oborinama nastaju poljoprivredne otpadne vode, a sadrže znatnije količine neutrošenih fosfornih i dušičnih gnojiva, te nerazgrađenih herbicida i pesticida. Prodiranje nepročišćenih otpadnih voda u podzemlje onečišćuje podzemne vode, koje su osnovna zaliha pitke vode naselja i gradova. Poljoprivreda je važan izvor točkastog i difuznog onečišćenja vodenog okoliša. Najvažniji problemi uključuju:

- Otjecanje sedimenta- može dovesti do zamuljivanja voda i povećava rizik od poplava
- Otjecanje hranjiva- dušik i fosfor koji se primjenjuju kao gnojiva su ključni onečišćivači pronađeni u poljoprivrednim otpadnim vodama
- Mikrobno otjecanje- domaće životinje, kao što su perad, goveda, ovce i svinje, proizvode 85 % ukupnog životinjskog izmeta
- Kemijsko otjecanje- pesticidi, herbicidi i druge agrokemikalije mogu dovesti do kontaminacije površinskih i podzemnih voda.[30]

2.5.3. Procjedne otpadne vode

Procjedne otpadne vode nastaju kada voda (kišnica, otopljeni snijeg) prolazi kroz otpad u odlagalištu. Protjecanjem kroz odlagalište, u nju ulaze brojne toksične tvari. Ako se nekontrolirano ispuštaju u okoliš, mogu izazvati štetne posljedice u podzemnim i površinskim vodama u blizini odlagališta otpada.[4]

2.6. METODE OBRADE OTPADNIH VODA

Proizvodnja otpadne vode je jedini izvor vode koji će rasti s porastom populacije. Zbog toga se razvijaju različiti sustavi za oporavak otpadnih voda da bi se ona mogla ponovno upotrijebiti. Otpadne vode se obrađuju da bi se uklonile toksične tvari, patogeni mikroorganizmi i da bi se povećala biorazgradnja prisutnog organskog opterećenja. Način obrade otpadnih voda ovisi o količini i sastavu otpadne vode, mogućnosti ponovne upotrebe ili otpuštanju u vodotoke te ekonomskoj isplativosti. Metode obrade otpadne vode mogu se podijeliti na primarne, sekundarne i tercijarne.[32]

Prije obrade, otpada voda može biti podvrgnuta procesu predobrade kojim se pomoću hvatača mehaničkih nečistoća, poput rešetka i mreže, otklanjanju komadne, krute i netopive tvari (poput komada drveća, plastike, smeća i papira), čime se sprječavaju oštećenja i začepljenja sustava obrade voda.[33]

Primarnom obradom otpadne vode uklanjaju se organske i anorganske taložne i plutajuće tvari pomoću fizikalno-kemijskih procesa sedimentacije i flotacije. Njima se ukloni 50-70 % ukupnih suspendiranih tvari i 65 % ulja i masti. Dio organskog dušika i fosfora te teških metala vezanih na krute tvari se ukloni tijekom primarne obrade voda, ali koloidni i otopljeni sastojci zaostaju..[34]

Sekundarna obrada otpadnih voda odvija se primjenom bioloških procesa u aerobnim ili anaerobnim uvjetima. Kontroliranim dodavanjem i rastom posebnih mikroorganizama, uz dodavanje potrebnoga kisika za oksidaciju, smanjuju se organska onečišćenja na prihvatljivu razinu. U tu svrhu koriste se filtri sa nasađenim mikroorganizmima, rotirajući biološki reaktori i procesi s aktivnim muljem. Ovi procesi imaju široku upotrebu i ekonomski su prihvatljivi, ali su relativno spori i ne uklanjaju toksične organske spojeve.[33]

Tercijarna obrada otpadnih voda uključuje različite procese obrade koji se izvode nakon sekundarne obrade da bi se ispunili specifični zahtjevi kvalitete izlazne vode (efluenta). Tercijarna obrada otpadnih voda uključuje primjenu kemijskih procesa kojima se uklanjaju suspendirane tvari, otopljene organske i anorganske tvari te bakterije i virusi. Ti kemijski procesi mogu biti klasični procesi kemijske oksidacije (dodatak oksidacijskog sredstva u otpadnu vodu kako bi se prisutno onečišćivalo oksidiralo, odn. razgradilo) i napredni oksidacijski procesi (engl. ***A**dvanced **O**xiation **P**rocesses,* AOPs).[34]

2.7. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

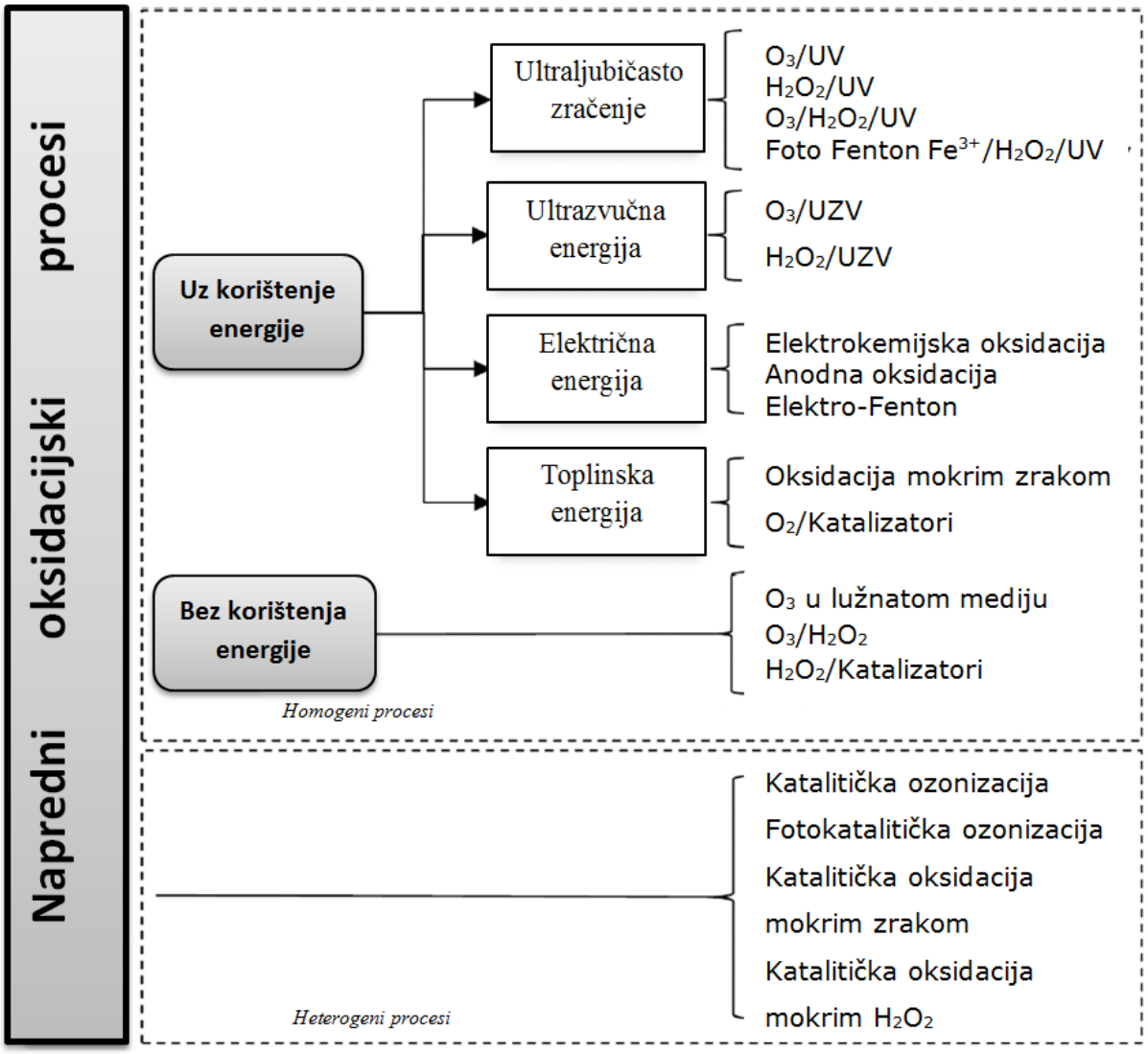
Razne organske tvari iz otpadnih voda su prepoznate kao potencijalna prijetnja za vodeni ekosustav i ljudsko zdravlje. Iako su prisutni u niskim koncentracijama, lako se akumuliraju i nisu biorazgradivi. Upotreba naprednih oksidacijskih procesa za uklanjanje raznih onečišćivala se široko proučava i industrijski je primjenjiva, ali je još uvijek u području aktivnog razvoja.[35]

Napredni oksidacijski procesi su zbirka različitih tehnologija koje se temelje na upotrebi različitih oksidacijskih tvari koje mogu u potpunosti mineralizirati (razgraditi do CO_2) većinu organskih tvari. Zajednički aspekt ovih tehnologija je na stvaranju HO• (hidroksilni) radikala i njihovoj reakciji s organskim tvarima. Ovi radikali su bolje reaktivni nego druge oksidirajuće vrste (tablica 3) koje se koriste u oksidativnom smanjenju onečišćivala u vodi za piće i otpadnim vodama, a mogu oksidirati različite organske spojeve poput kiselina, alkohola, aldehida, ketona, aromata, amina, etera i dr.[35]

Tablica 3. Redoks potencijali nekih oksidacijskih sredstva.[36]

Oksidans	**Standardni redoks potencijal**
Fluor, F_2	3,03
Hidroksilni radikal, HO•	2,80
Atomski kisik, O	2,42
Ozon, O_3	2,07
Vodikov peroksid, H_2O_2	1,78
Perhidroksilni radikal, HO_2•	1,70
Permanganat, MnO_4^-	1,68
Klorov dioksid, ClO_2	1,57
Hipoklorna kiselina, HClO	1,49
Klor, Cl_2	1,36
Brom, Br_2	1,09
Jod, I_2	0,54

Prvo po čemu se AOP razlikuju je vrsta procesa koji se odvija: fotokemijski degradacijski proces (UV/O_3, UV/H_2O_2), fotokataliza (TiO_2/UV, foto-Fenton) ili kemijski oksidacijski proces (O_3, O_3/H_2O_2, H_2O_2/Fe^{2+}). Daljnja razlika se temelji na prisutnosti homogenih ili heterogenih reakcija, a homogeni procesi mogu dalje biti podijeljeni na one koji koriste vanjski izvor energije ili ne (slika 10).[35]



Slika 10. Klasifikacija naprednih oksidacijskih procesa.[35]

Nedostaci naprednih oksidacijskih procesa su visoka cijena i specijalni zahtjevi s obzirom na sigurnost zbog upotrebe vrlo reaktivnih kemikalija (O_3, H_2O_2) i jakih izvora energije (UV lampe).[35]

2.7.1. UV zračenje

Ultraljubičasto zračenje ima veliku primjenu u fotokemijskim naprednim oksidacijskim procesima. Dio je elektromagnetskog spektra koji obuhvaća valne duljine 100-400 nm, a zbog svoje visoke energije, ima mogućnost raskidanja kemijskih veza unutar molekule. Dijeli se na UV-A (dugovalno), UV-B (srednjevalno), UV-C (kratkovalno) i V-UV (vakuum). U tablici 4 nalaze se različite vrste UV zračenja, njihove valne duljine i energije.

Tablica 4. Vrste UV zračenja, pripadajuće valne duljine, energije i primjena.

Zračenje	**Valna duljina/nm**	**Energija/kJmol^{-1}**	**Primjena**
UV-A	400-315	299-380	Svi fotokemijski AOPs
UV-B	315-280	380-427	Neki AOPs
UV-C	280-190	427-629	Dezinfekcija, sterilizacija
V-UV	190-100	629-1196	Različite primjene

Mehanizam razgradnje organskih tvari UV zračenjem može biti direktan ili indirektan.

Direktnim mehanizmom molekula apsorbira energiju UV zračenja, čime prelazi iz osnovnog u pobuđeno stanje. Razlika energija između osnovnog i pobuđenog stanja ovisi o apsorbiranoj energiji hv, gdje je h Planckova konstanta, a v frekvencija apsorbiranog zračenja. Molekula se u pobuđenom stanju zadržava vrlo kratko te se vraća u osnovno stanje ili se razgrađuje, čime nastaju radikali (1):

$$\text{R-R} + hv \rightarrow \text{R-R*} \rightarrow 2\text{R}\bullet \qquad (1)$$

Nastali radikali su jako reaktivni i podliježu različitim reakcijama kojima na kraju nastaju razgradni produkti niske molekulske mase.

Indirektan mehanizam fotolize podrazumijeva postojanje fotoosjetljivih spojeva (fotosenzibilizatora, bojila) koji apsorbiraju energiju UV zračenja, prelaze iz osnovnog u pobuđeno stanje, a nastali pobuđeni elektron se dalje prenosi na druge molekule prisutne u sustavu dok fotoosjetljivi spoj ostaje pozitivno nabijen (2-3):

$$\text{S} + hv \rightarrow \text{S*} \qquad (2)$$

$$\text{S*} \rightarrow \text{S}^{+} + \text{e}^{-}(\text{R}) \qquad (3)$$

U obradi voda, više se koristi direktna fotoliza (dezinfekcija vode) jer se za indirektnu fotolizu upotrebljavaju boje koje je nakon završetka procesa teško ukloniti iz sustava.

2.7.2. UV/H_2O_2 proces

UV/H_2O_2 napredni oksidacijski proces uključuje dodatak vodikovog peroksida u otopinu koja se nalazi u reaktoru opremljenom sa izvorom UV zračenja. Temelji na direktnoj fotolizi vodikovog peroksida (kida se O-O veza u H_2O_2) čime nastaju dva hidroksilna radikala (4):

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO\bullet \quad (4)$$

Nastali hidroksilni radikali su jako reaktivne vrste i reagiraju s organskim tvarima oksidirajući ih do produkata male molekulske mase poput CO_2.[37]

Teoretski, korištenjem otopine vodikovog peroksida veće početne koncentracije, fotolizom bi nastala veća koncentracija hidroksilnih radikala koji bi dalje mogli razgraditi više onečišćivala. No, ipak postoji optimalna koncentracija vodikovog peroksida jer prevelika vodi do reakcije vodikovog peroksida sa nastalim hidroksilnim radikalima stvarajući perhidroksilne radikale (5-9):

$$H_2O_2 + HO\bullet \rightarrow HO_2\bullet + H_2O \quad (5)$$

$$H_2O_2 + HO_2\bullet \rightarrow HO\bullet + H_2O + O_2 \quad (6)$$

$$2HO\bullet \rightarrow H_2O_2 \quad (7)$$

$$2HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (8)$$

$$HO\bullet + HO_2\bullet \rightarrow H_2O + O_2 \quad (9)$$

Reakcije 5-9 su nepovoljne iz više razloga. Prvo, reakcije 5 i 9 troše hidroksilne radikale nastale reakcijom 4 i tako smanjuju njihovu mogućnost razgradnje organskih tvari. Dalje, reakcija 7 je povratna reakcija, dolazi do rekombinacije vodikovog peroksida koji ima puno slabiju mogućnost razgradnje organskih tvari nego hidroksilni radikali. Osim toga, reakcijom 5 nastaju perhidroksilni radikali koji su manje reaktivni nego hidroksilni što opet smanjuje mogućnost razgradnje onečišćivala. Zbog toga je bitno optimizirati koncentraciju vodikovog peroksida potrebnu za odvijanje ovog procesa.[37]

Osim koncentracije vodikovog peroksida, na UV/H_2O_2 proces utječe početna koncentracija ciljane organske tvari, prisutnost karbonata, reakcijsko vrijeme i pH tretirane vode. Kinetička konstanta razgradnog procesa je obrnuto proporcijalna početnoj koncentraciji organske tvari (onečišćivala), pa se tretirana voda treba razrijediti na optimalnu razinu. Niža pH vrijednost tretirane vode obično daje bolje rezultate, no ipak ovisi o pK_a ciljane organske tvari.[37]

Ukupna brzina procesa razgradnje organske tvari R kombinacijom oksidacije uz UV zračenje i vodikovim peroksidom može se prikazati izrazom (10):

$$r_T = -\frac{dc_R}{dt} = r_{UV} + r_{H_2O_2} + r_R \tag{10}$$

gdje je:

- r_R ukupna brzina razgradnje organske tvari potaknuta UV/H_2O_2 procesom, dana je izrazom:

$$r_R = k_1 \cdot c_R \cdot c_{OH} \tag{11}$$

- r_{UV} je brzina reakcije razgradnje organske tvari UV zračenjem
- $r_{H_2O_2}$ je brzina razgradnje vodikovog peroksida

Prednosti UV/H_2O_2 procesa su brojne. Oksidans (vodikov peroksid) je komercijalno dostupan, termički stabilan i pripremljen se može čuvati dulje vrijeme (uz zadovoljavanje uvjeta čuvanja). Potpuno se otapa u vodi i učinkovit je izvor hidroksilnih radikala. Njegovim korištenjem izbjegavaju se problemi prijenosa mase. Upotrebom ove vrste procesa moguće je razgrađivanje različitih organskih onečišćivala, a uspoređujući ga s oksidansima ostalih vrsta naprednih oksidacijskih procesa, on je najjeftiniji.[36]

Glavni nedostatak ovih procesa je slaba apsorpcija UV zračenja od strane vodikovog peroksida. Učinkovitost procesa se može povećati sniženjem pH tretirane vode; u lužnatim uvjetima, disocijacijom vodikovog peroksida nastaje peroksidni anion koji ima manju spsobnost razgradnje organskih tvari nego vodikov peroksid. Osim toga, moguća je kombinacija ovih procesa sa ultrazvukom što dovodi po povećanja učinkovitosti ovih procesa, kao i predobrada tretirane vode ozonom.[36]

UV/H_2O_2 procesi su jedni od najstarijih naprednih oksidacijskih procesa koji se još uvijek uspješno koriste za uklanjanje onečišćivala iz tehnoloških otpadnih voda, uključujući organoklorirane alifatske molekule, aromate, fenole (klorirane i supstituirane) i pesticide. Smatraju se kao dobri tretmani za oporabu otpadnih voda ispuštenih iz industrije bojila.[36]

2.8. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA

Eksperimentiranje podrazumijeva promjenu nezavisne varijable kako bi se procijenio utjecaj tih promjena na zavisnu varijablu. Eksperimentiranje zahtjeva izradu plana eksperimenta i statističku obradu podataka. U tu svrhu se koriste metode statističkog planiranja eksperimenta (engl. ***D**esign **o**f **E**xperiments*, DOE). Eksperimentalnim dizajnom se smanjuje broj eksperimenata, jer se predviđa ponašanje povezanih faktora u širokom rasponu vrijednosti i nije potrebno ispitivati sve moguće kombinacije. Prema tome, iz malog broja eksperimentalnih podataka dobiva se maksimalno moguća količina informacija. Dobro dizajnirani eksperiment će imati dobro definiran cilj, mogućnost procjene pogreške, dovoljnu preciznost i mogućnost da raspoznaje različite utjecaje korištenjem različitih matematičkih modela poput nasumičnih blokova (engl. *Randomized Blocks*), latinskih kvadrata (engl. *Latin Squares*), punog faktorskog plana (engl. *Full Factorial Plan*), frakcijskog faktorskog plana (engl. *Fractional Factorial Plan*), središnjih kompozitna (engl. *Central Composite*) i drugih.[38]

Prvi korak dizajniranja eksperimenta je odabir veličine ili više njih koje najbolje opisuju djelovanje sustava kao cjeline. Ta veličina je rezultat rada cijelog sustava i ona se naziva zavisna varijabla. Također treba odrediti i one veličine čije promjene imaju utjecaj na zavisnu varijablu i te veličine se nazivaju nezavisne varijable ili faktori, *k*. Broj vrijednosti koje faktor može poprimiti je ograničena i većinom mala. Faktori mogu biti kvalitativni (kategorički) ili kvantitativni (numerički), ali moraju biti diskretni. Broj različitih vrijednosti koje faktor može poprimiti naziva se nivo, *L*. Broj i složenost eksperimenata ovisi o broju faktora i broju različitih vrijednosti koje može primiti svaki od faktora. Broj nivoa je obično jednak za sve faktore, ali postoje DOE metode koje omogućavaju različit broj nivoa za svaku varijablu.[39]

2.8.1. Puni faktorski plan

Puni faktorski plan je najčešće korištena metoda eksperimentalnog dizajna. Najjednostavnija forma, puni faktorski plan s dva nivoa, sastoji se od *k* faktora i dva nivoa za svaki faktor. Korištenjem izraza za računanje veličine uzoraka $N\ (L,k) = L^k$, za puni faktorski plan s dva nivoa vrijedi $N=2^k$, odn. dobije se matrica s 2^k različitih eksperimenata. Ova dva nivoa nazivaju se gornji i donji i obično se označavaju sa +1 i -1. Vrijednost 0 pripisuje se središnjoj točki u kojoj svi faktori imaju vrijednost između njihovog gornjeg i donjeg nivoa.

Nakon utvrđivanja broja potrebnih eksperimenata i njihovog provođenja, dobivene rezultate je potrebno obraditi i prikazati. Za to se često koristi metoda odzivnih površina (engl. ***R**esponse **S**urface **M**ethodology*, RSM). U tu svrhu mogu se koristiti samo neke metode eksperimentalnog dizajna, a jedna od njih je i puni faktorski plan.[38]

2.8.2. Metoda odzivnih površina

Metoda odzivnih površina sastoji se od grupe matematičkih i statističkih tehnika korištenih za razvoj funkcionalne ovisnosti između odgovora od interesa, *y* i broja pridruženih varijabli $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Funkcionalna ovisnost je polinom, obično nižeg stupnja, koji se najčešće određuje korištenjem punog faktorskog plana:

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \tag{12}$$

gdje ε predstavlja šum ili pogrešku uočenu u odgovoru *y*. Površina dobivena iz $f(x_1,x_2)$ naziva se odzivna površina i može se prikazati grafički, kao trodimenzionalni graf ili kao graf kontura. Dva različita modela se obično koriste u metodi odzivnih površina, model prvog stupnja i model drugog stupnja. Model drugog stupnja može znatno poboljšati optimizacijski proces dok model prvog stupnja ne, zbog nedostatka interakcije varijabla i zakrivljenosti površine. Za slaganje modela drugog stupnja može se koristiti puni faktorski plan koji uključuje sve glavne utjecaje i međudjelovanja prema izrazu (13):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{k} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} {x_i}^2 + \varepsilon' \tag{13}$$

gdje je:

- *y* odabrani odziv procesa (zavisna varijabla)
- *k* broj nezavisnih varijabli
- $x_i \ldots x_k$ kodirane nezavisne varijable
- *i* i *j* indeks podataka u uzorku
- β_0 nulti član
- β_i koeficijent linearnog utjecaja (prvog reda)
- β_{ii} koeficijent kvadratnog utjecaja (drugog reda)
- β_{ij} koeficijent interakcije
- ε' nasumična pogreška koja dozvoljava odstupanja između predviđene i mjerene vrijednosti

Nakon utvrđivanja odnosa između zavisnih i nezavisnih varijabli, primjenjuje se analiza varijance za formalno testiranje značaja glavnih utjecaja i međudjelovanja. Kada se jednom ustanovi zakonitost ili odnos nezavisnih varijabli preko matematičkog modela za određenu pojavu, moguće je donositi konkretne zaključke o prirodi te pojave.

Metoda odzivnih površina ima široku primjenu. Najviše se koristi za optimiranje procesa, odn. određivanje vrijednosti faktora pri kojima se ostvaruje najbolja ili tražena vrijednost odziva. Osim toga, primjenjuje se za utvrđivanje vrijednosti faktora procesa koji zadovoljavaju određene procesne uvjete rada s obzirom na ciljani raspon vrijednosti.[40]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

Pri izvođenju eksperimenta korištene su slijedeće kemikalije:

- Modelna onečišćivala:
  - alaklor, 99,8 %, Sigma-Aldrich, p.a.
  - atrazin, 99,1 %, Sigma-Aldrich, p.a.
  - diuron, 99,6 %, Sigma-Aldrich, p.a.
  - irgarol, 98,4 %, Sigma-Aldrich, p.a.
  - izoproturon, 99,8 %, Sigma-Aldrich, p.a
  - klorfenvinfos, 97,1 %, Sigma-Aldrich, p.a.
  - simazin, 99,9 %, Sigma-Aldrich, p.a.
- Oksidans:
  - vodikov peroksid, H_2O_2, 30,0 %, Kemika
- Pomoćne kemikalije:
  - podešavanje pH vrijednosti:
    - 0,1 M natrijeva lužina, NaOH, Kemika, p.a.
    - 0,1 M sulfatna kiselina, H_2SO_4, Kemika, p.a.
    - amonijev acetat, CH_3COONH_4, 98,0 %, Lach-Ner, p.a.
- Mobilna faza za HPLC:
  - acetonitril, C_2H_3N, HPLC kakvoće, J. T. Baker
  - metanol, CH_3OH, HPLC kakvoće, J. T. Baker

3.2. INSTRUMENTI

- Modularan tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti (SCL-10A VP kontroler, SIL-10F jedinica za automatsko uzorkovanje, SPD-M10A UV/DAD detektor, LC-10AD VP pumpa), Shimadzu

- Modularan tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti (SIL-10F jedinica za automatsko uzorkovanje, SPD-M10A UV/DAD detektor, LC-20AD VP pumpa), Shimadzu
- Prenosivi pH metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments.

3.3. ANALITIČKE METODE

3.3.1. HPLC analiza

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. ***H**igh **P**reformance **L**iquid **C**hromatography*, HPLC) je vrsta analitičke metode u kojoj se razdvajanje tvari temelji na različitom afinitetu analita prema pokretnoj (mobilnoj) i nepokretnoj (stacionarnoj) fazi. Pokretna faza je tekućina male viskoznosti dok je nepokretna najčešće fino usitnjena krutina s veličinom čestica 2-5 μm. S obzirom na polarnost nepokretne faze, razlikujemo kromatografiju normalnih i obratnih faza. Kromatografija normalnih faza koristi polarnu nepokretnu fazu (silika gel, alumijev oksid) dok je pokretna faza organsko otapalo. Kromatografija obratnih faza koristi nepokretna faza je modificirani hidrofobni silika gel (nepolarni) dok je pokretna faza polarna.

Osnovni konstrukcijski dijelovi tekućinskog kromatografa visoke djelotvornosti su spremnici za otapala pokretne faze, crpka, injektor, kolona i detektor.

Kod analize uzorka važan je razvoj HPLC metode. On uključuje odabir mobilne faze, kolone, temperature i protoka kroz kolonu te detektora. Kod mobilne faze važan je udio vode i organske tvari, a pH mora biti stalan, što se postiže upotrebom pufera. Kod odabira kolone, potrebno je u obzir uzeti njenu duljinu, ukupnu širinu i promjer čestica punila. Što je kolona uža, to je osjetljivost manja, a spoj brže izlazi iz kolone, kod istog protoka. Za bolje razdvajanje koriste se veće kolone sa manjim česticama, ali tada spoj sporije izlazi. Odabir temperature kolone je bitan jer ona utječe ne viskoznost pokretne faze. Povišena temperatura (30-45 °C) poboljšava difuznost uzorka i smanjuje viskoznost pokretne faze, čime se poboljšavaju kinetički parametri i selektivnost. Brzina protoka pokretne faze kroz kolonu je također bitna jer utječe na vrijeme zadržavanja spoja u koloni. Što je protok pokretne faze veći, spoj brže izlazi, ali dobiveni pikovi su zbijeniji, što znači da je razdvajanje lošije i

identifikacija je teža. Odabir detektora ovisi o prirodi uzorka koji se analizira. Važni su detektori spektrometar masa, spektrofotometrijski detektori u UV-VIS području elektromagnetskog zračenja, detektori na osnovi molekulske fluorescencije i indeksa loma te elektrokemijski detektori. Najčešće se koristi spektrofotometrijski UV/DAD detektori koji omogućavaju snimanje apsorpcijskih spektra u širokom rasponu valnih duljina.

Tablica 5. Parametri HPLC analize otopina modelnih onečišćivala.

Parametar	**Modelna onečišćivala**						
	Alaklor	**Atrazin**	**Diuron**	**Irgarol**	**Izoproturon**	**Klorfenvinfos**	**Simazin**
Instrument	LC-20AD	LC-10AD	LC-10AD	LC-20AD	LC-20AD	LC-10AD	LC-20AD
Protok, mL/min	0,7	0,7	0,5	0,5	0,5	1,5	0,5
Mobilna faza	50 % ACN	70 % MeOH	40 % MeOH	50 % ACN	30 % ACN	70 % MeOH	40 % ACN
Dodaci mobilnoj fazi	-	20 mM NH_4Ac	-	-	-	20 mM NH_4Ac	-
Trajanje analize	8	10	10	6	10	15	5
Tlak sustava, bar	223	75	173	205	230	175	215
Temperatura kolone, °C	40	40	40	40	40	40	40
Retencijsko vrijeme, min	4,5	7,5	2,1	3,8	6,6	7,5	2,1
Valna duljina, nm	225	220	248	225	240	215	220
Volumen injektiranja	50	100	100	50	50	100	50
Pikovi onečišćenja Y/N	N	N	N	Y	N	Y	Y
Pikovi onečišćenja, min	-	-	-	1,9	-	2,5	2,5
Pikovi onečišćenja, %	-	-	-	1,3	-	4,7	4,7

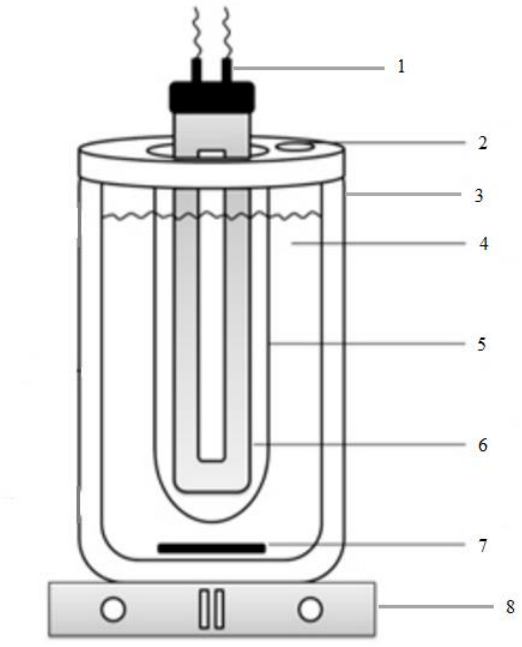
3.4. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA

U ovom radu bilo je potrebno odrediti procesne uvjete pri kojima dolazi do maksimalne razgradnje modelnih onečišćivala UV-C/H_2O_2 procesom. Korištene su vodene otopine modelnih onečišćivala slijedećih početnih koncentracija: c_0(alaklor)=0,1 mM, c_0(atrazin)=0,025 mM, c_0(diuron)=0,05 mM, c_0(irgarol)=0,025 mM, c_0(izoproturon)=0,1 mM, c_0(klorfenvinfos)=0,1 mM i c_0(simazin)=0,02 mM.

Plan rada bio je slijedeći:

1. Ispitati utjecaj koncentracije H_2O_2 i pH vrijednosti na djelotvornost UV-C/H_2O_2 procesa za obradu 7 različitih modelnih otpadnih voda od kojih svaka sadrži jedno od 7 modelnih onečišćivala
2. Odrediti kinetiku procesa, razviti matematički model za opisivanje ponašanja sustava.

Eksperimenti su provođeni u reaktoru (slika 11) ukupnog volumena 100 mL, a volumen ispitivane otopine iznosio je 80 mL.



Legenda:

1- priključak za izvor napajanja

2- otvor za uzimanje uzorka

3- stakleni reaktor

4- modelna voda

5- kvarcna kiveta

6- UV lampa

7- magnetna pločica

8- magnetna miješalica

Slika 11. Shema reaktora.

Okomito postavljena kvarcna kiveta prolazi kroz geometrijsku sredinu reaktora. U kiveti je smještena niskotlačna živina lampa (UV-C, 254 nm) UVP-Ultra Violet Products, Cambridge, UK. UV lampa je spojena na izvor napajanja UVP-Ultra Violet Products, Upland, CA, USA, s frekvencijom ν=50 Hz, naponom U=230 V i jačinom struje I=0,21 A. Inducirani protok fotona UV zračenja, $I_0=1{,}642\cdot10^{-6}$ mol/s određen je pomoću aktinometrijskih mjerenja, odn. mjerenjem aktinometrije vodikovog peroksida. Reaktor je zatvoren poklopcem koji sadrži otvor za uzimanje uzorka. Homogenost ispitivane modelne vode osigurana je stalnim miješanjem pomoću magnetne miješalice.

Provedba eksperimenta je tekla na slijedeći način:

1. Priprema otopine

- Dodavanje određenog volumena oksidansa H_2O_2, prema omjeru koncentracije modelnog onečišćivala i oksidansa: [M]:[H_2O_2]=1:10, [M]:[H_2O_2]=1:105 i [M]:[H_2O_2]=1:200.
- Podešavanje pH modelne vode na željenu vrijednost dodatkom 0,1 M NaOH Ili 0,1 M H_2SO_4. Početne pH vrijednosti su bile 4, 7 i 10.

2. Početak reakcije

- Istovremenim uranjanjem zagrijane živine lampe u kivetu i početkom mjerenja vremena, reakcija razgradnje modelnog onečišćivala je započela.

3. Tijek i završetak reakcije

- Tijekom reakcije, uzorci se uzimaju u točno određeno vrijeme i injekcijom prenose u vijale u kojima se nalazi metanol, čime se reakcija prekida.

Provedene su dvije grupe eksperimenata:

i. Prva grupa uključivala je procese razgradnje pomoću UV lampe, bez oksidansa H_2O_2 i bez podešavanja pH modelne vode u trajanju obrade od 8 minuta pri čemu su se uzorci periodički uzimali iz reaktora (30 s, 60 s, 120 s, 240 s, 480 s).
ii. Druga grupa uključivala je provedbu UV/H_2O_2 procesa u trajanju obrade od 90 s pri čemu su se uzorci uzimali iz reaktora svakih 15 sekundi (15 s, 30 s, 45 s, 60 s, 75 s, 90 s).

3.5. DIZAJN EKSPERIMENATA

Procjena ključnih procesnih parametara istraživanih sustava (početni pH, koncentracija oksidansa) za obradu modelnih otpadnih voda 7 različitih pesticida provedena je primjenom kombinacije empirijskog i statističkog pristupa. Za proces razgradnje svakog modelnog onečišćivala (pesticida) razvijen je eksperimentalni plan metodom punog faktorskog plana s dvije numeričke varijable na tri razine (tablica 5) u kombinaciji s metodom odzivnih površina. Za sve eksperimente korištene su jednake numeričke varijable (pH, koncentracija oksidansa) na tri jednake razine.

Tablica 6. Puni faktorski plan eksperimenta za proces razgradnje modelnih onečišćivala (M).

Procesni parametar	**Kodirana vrijednost**	**Razina/raspon/vrsta**		
Numerički		-1	0	1
pH	x_1	4	7	10
[M]: [H_2O_2], mM	x_2	1:10	1:105	1:200

Za vrijeme razvoja modela bilo je potrebno prirodne (nekodirane) nezavisne varijable prevesti u kodirane vrijednosti na razine odgovarajuće odabranom eksperimentalnom dizajnu, u ovom slučaju tri razine (-1, 0 i 1) za numeričke varijable. Odabrani utjecaji na razgradnju 7 različitih modelnih otpadnih voda UV-C/H_2O_2 procesom koji se prate su početna pH vrijednost (x_1) i koncentracija oksidansa (x_2) izražena kao omjer koncentracije modelnog onečišćivala (M) i oksidansa H_2O_2.

Na temelju koeficijenta determinacije (R^2) te analize varijance (ANOVA) procijenjena je točnost modela. Razvoj plana, statistička analiza, te ANOVA provedeni su korištenjem programskih paketa *Design Expert* 10.0, StatEase, SAD, i *STATISTICA* 12.7, StatSoft Inc., SAD. Optimalne vrijednosti procesnih parametara predviđene RSM modelom izračunate su pomoću programskog paketa *Mathematica* 10.0, Wolfram Research, SAD.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1.FOTOOKSIDATIVNA OBRADA MODELNE OTPADNE VODE ALAKLORA

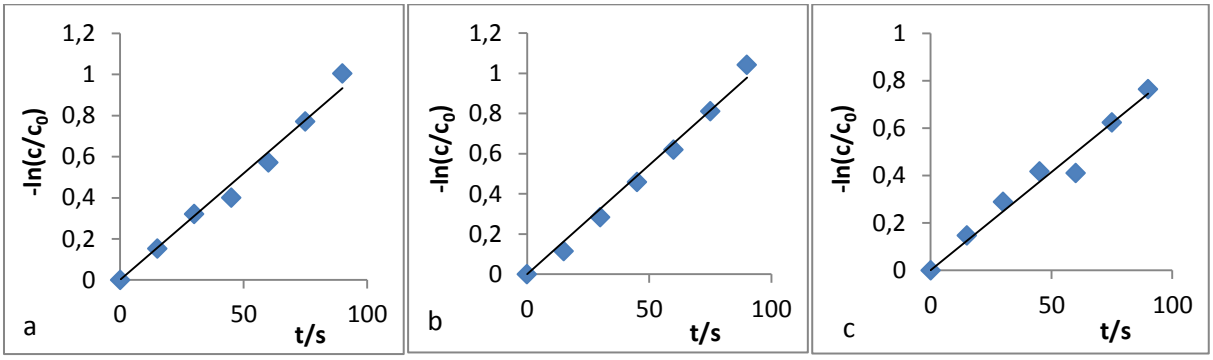
Cilj rada bio je obraditi modelnu otpadnu vodu alaklora fotooksidacijskim procesom UV-C/H_2O_2 te pritom utvrditi utjecaj procesnih parametara na učinkovitost obrade. U tu svrhu izrađen je puni faktorski plan eksperimenta na tri razine. Promatran je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti koja je varirana od 4 do 10 i koncentracije oksidansa H_2O_2 koja je izražena kao omjer koncentracije modelnog onečišćivala (M) i oksidansa, a varirana je od 1:10 do 1:200. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara nalaze se u tablici 7.

Tablica 7. Puni faktorski plan eksperimenata s dvije neovisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima i izračunate vrijednosti konverzije alaklora prvog reda (k_{obs}, s^{-1}).

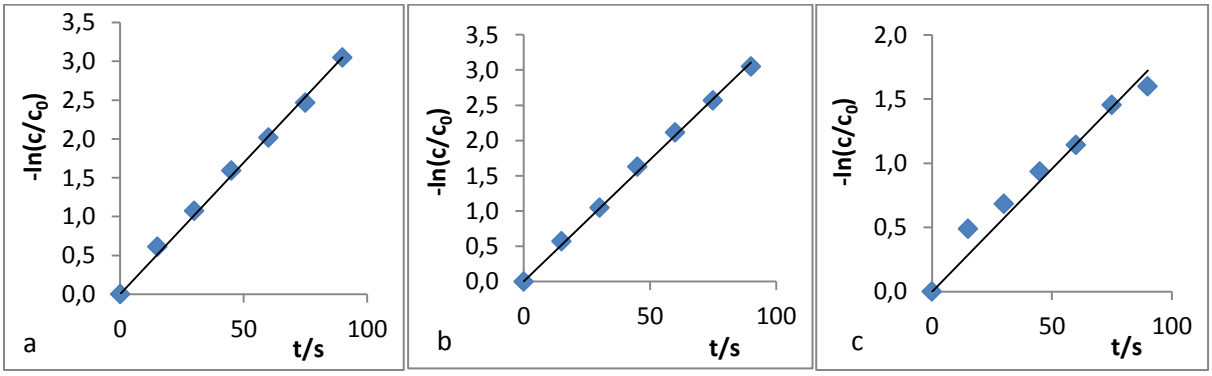
Eksperimenti	Varijable				Konverzija alaklora	
	Varijabla 1, x_1		Varijabla 2, x_2			
	kôd	pH	kôd	[M]:[H_2O_2] (mM)	$k_{obs} \cdot 10^{-3}$ (s^{-1})	R_{LR}^2
1	-1	4	-1	1:10	10,4	0,9834
2	0	7	-1	1:10	10,9	0,9880
3	1	10	-1	1:10	8,3	0,9716
4	-1	4	0	1:105	33,9	0,9966
5	0	7	0	1:105	34,5	0,9981
6	1	10	0	1:105	19,1	0,9608
7	-1	4	1	1:200	41,5	0,9971
8	0	7	1	1:200	43,6	0,9957
9	1	10	1	1:200	14,4	0,9848

Treći promatrani parametar (vrijeme obrade) indirektno je uveden u korišteni eksperimentalni dizajn preko brzine konverzije, odn. razgradnje modelne otopine alaklora. Usporedba reakcija i njihovih konstanti brzine razgradnje moguće je jedino ako se sve mogu svesti na isti red reakcije. Stoga je dobiveni eksperimentalni rezultat za razgradnju modelne otopine alaklora

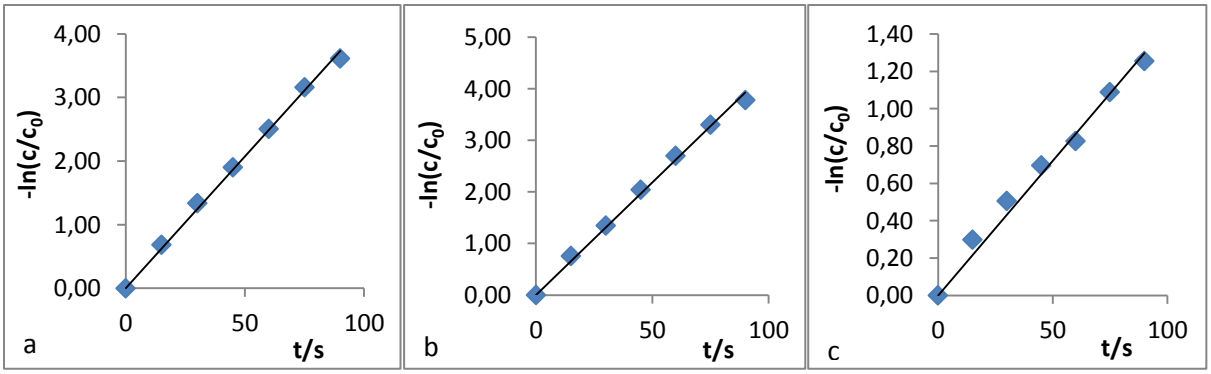
UV-C/H_2O_2 procesom kroz period obrade od 90 sekundi testiran na pripadajući red reakcije korištenjem integralnih jednadžbi za određivanje reda reakcije koje su prikazane različitim funkcijskim ovisnostima koncentracije i vremena preko linearne regresije (slike 12, 13 i 14).



Slika 12. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju alaklora u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:10 i a) pH=4, b) pH=7, c) pH=10.



Slika 13. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju alaklora u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:105 i a) pH=4, b) pH=7, c) pH=10.



Slika 14. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju alaklora u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:200 i a) pH=4, b) pH=7, c) pH=10.

Utvrđeno je da kinetika razgradnje modelne otopine alaklora prati kinetiku prvog reda (slike 12, 13 i 14). Vrijednosti koeficijenata determinacije linearne regresije (R_{LR}^2) kreću se između 0,9608 i 0,9981, a vrijednosti konstanti brzine razgradnje (k_{obs}) alaklora kreću se između $8{,}3 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} i $43{,}6 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

Višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odgovarajući odziv (tablica 7) rezultirala je polinomom, odn. jednadžbom drugog reda (model M1) za predviđanje ponašanja promatranog sustava (14):

$$Y' = \frac{1}{\sqrt{Y}} = 34{,}77 - 7{,}33 \cdot x_1 - 8{,}40 \cdot {x_1}^2 + 11{,}65 \cdot x_2 - 7{,}65 \cdot {x_2}^2 - 6{,}25 \cdot x_1 \cdot x_2 \qquad (14)$$

Prema modelu, optimalni uvjeti razgradnje modelne vode alaklora su pri pH 4,58 i [M]:[H_2O_2]=1:200, a konstanta brzine razgradnje tada je najveća i iznosi $44{,}26 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

Analiza varijance (ANOVA) važan je test za procjenu sposobnosti razvijenog modela za opisivanje varijabilnosti podataka, odn. njihove značajnosti (signifikantnosti). Stoga je u ovom radu provedena analiza varijance RSM modela. Rezultati analize varijance nalaze se u tablici 8.

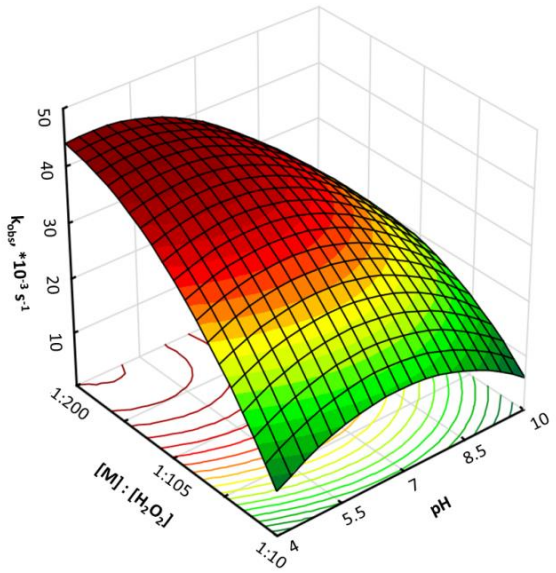
Tablica 8. Analiza varijance RSM modela M1 za predviđanje konstante razgradnje alaklora istraživanim UV-C/H_2O_2 procesom.

Faktori (kodirano)	**Statistička analiza**				
	SS	df	MSS	*F*	*p*
Model	1551,42	5	310,28	14,01	0,0272
x_1	322,67	1	322,67	14,57	0,0316
${x_1}^2$	141,12	1	141,12	6,37	0,0859
x_2	814,34	1	814,34	36,77	0,0090
${x_2}^2$	117,05	1	117,05	5,28	0,1051
$x_1 \cdot x_2$	156,25	1	156,25	7,05	0,0766
Ostatak	66,44	3	22,15		
Ukupno	1617,86	8			

*p<0,05 se smatraju signifikantnima

Na temelju izračunate vrijednosti Fisher *F*-testa, te vrlo niske *p* vrijednosti vjerojatnosti za model, p=0,0272, može se zaključiti da je model M1 vrlo značajan. Kad je p<0,05, model ili članovi modela (linearni, kvadratni ili interakcija) se mogu smatrati značajnima za opis

promatranoga sustava. Izračunavanjem regresijskog koeficijenta testirano je slaganje modela s empirijski dobivenim vrijednostima. Visoki regresijski koeficijent, R^2=0,9589, u kombinaciji s visokom vrijednosti korigiranog regresijskog koeficijenta, R_{adj}^2=0,8905, koji je blizak vrijednosti R^2, ukazuje na sposobnost razvijenog modela M1 da valjano opiše ponašanje sustava u ispitivanom rasponu promatranih parametara. Prema tome, model opisuje 95,9 % prikazanih podataka, dok 4,1 % može biti posljedica pogreške modela. Prema niskim *p* vrijednostima linearnih članova modela x_1 i x_2, može se zaključiti da pH i koncentracija H_2O_2 utječu na fotooksidativni proces razgradnje modelne vode alaklora. Kombinirani utjecaj promatranih parametara može se vidjeti na trodimenzionalnom (3D) prikazu na slici 15.



Slika 15. 3D dijagram utjecaja pH vrijednosti i koncentracije H_2O_2 na brzinu razgradnje modelnog onečišćivala alaklora.

Iz slike 15 vidi se da koncentracija H_2O_2 ima velik utjecaj na učinkovitost procesa, dok odmicanjem pH vrijednosti od neutralne brzina razgradnje modelnog onečišćivala alaklora opada kod nižih koncentracija H_2O_2. Nastajanje HO• radikala u direktnoj je vezi s koncentracijom H_2O_2 (prema reakciji 4). Prema tome, pri nižim koncentracijama H_2O_2 nastaje manje HO• radikala koji imaju moć razgrađivanja modelnog onečišćivala alaklora što za posljedicu ima i nižu vrijednost konstante brzine razgradnje. Povećanjem koncentracije H_2O_2 nastaje više HO• radikala pa konstanta brzine razgradnje raste. Utjecaj pH vrijednosti značajniji je kod visokih koncentracija H_2O_2 i proces je učinkovitiji što je pH niži; pri lužnatim uvjetima dolazi do neželjene disocijacije H_2O_2 i nastaje manje fotoaktivni HO_2^- ioni, te na taj način opada i sama učinkovitost procesa. Prema slici 15, područje optimalnih uvjeta razgradnje alaklora pokriva područje visokih koncentracija H_2O_2 i niskih pH vrijednosti.

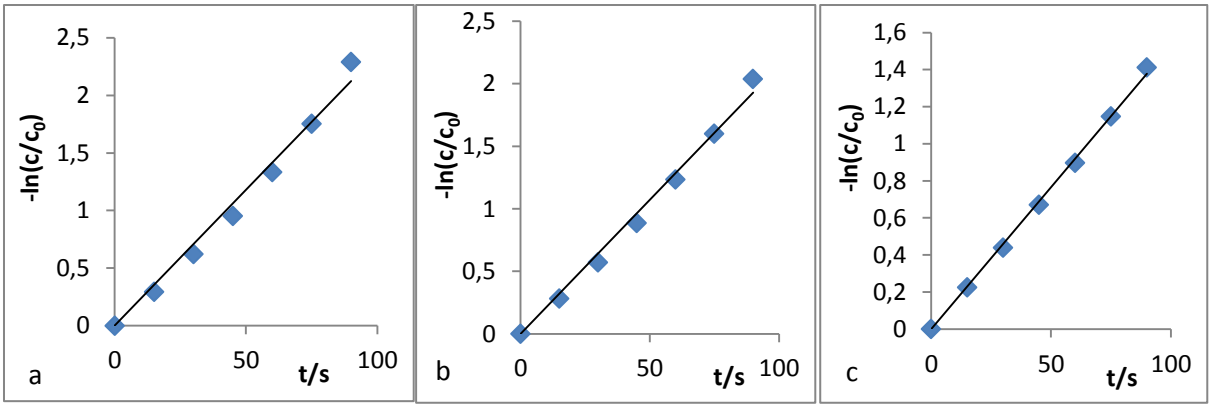
4.2. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA MODELNE OTPADNE VODE ATRAZINA

Cilj rada bio je obraditi modelnu otpadnu vodu atrazina fotooksidacijskim procesom UV-C/H_2O_2 te pritom utvrditi utjecaj procesnih parametara na učinkovitost obrade. U tu svrhu izrađen je puni faktorski plan eksperimenta na tri razine. Promatran je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti koja je varirana od 4 do 10 i koncentracije oksidansa H_2O_2 koja je izražena kao omjer koncentracije onečišćivala (M) i oksidansa, a varirana je od 1:10 do 1:200. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara nalaze se u tablici 9.

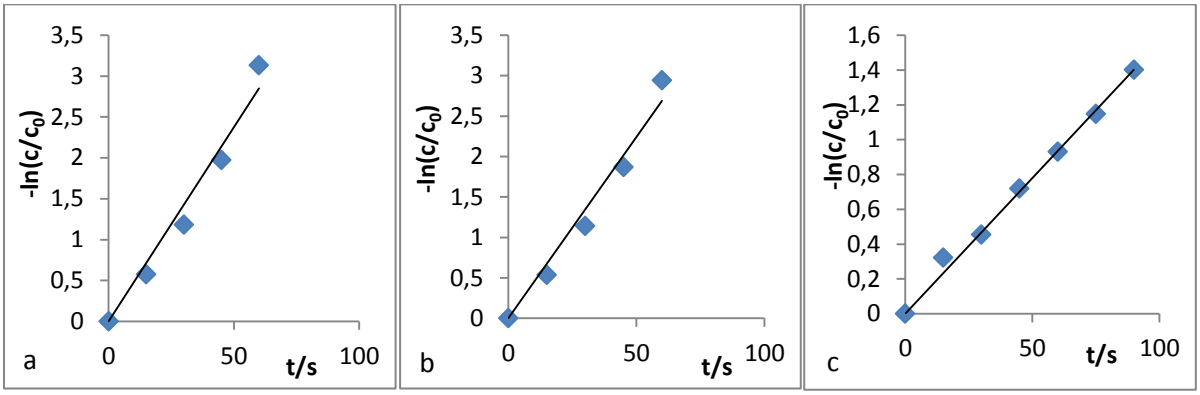
Tablica 9. Puni faktorski plan eksperimenata s dvije neovisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima i izračunate vrijednosti konverzije atrazina prvog reda (k_{obs}, s^{-1}).

Eksperimenti	Varijable				Konverzija atrazina	
	Varijabla 1, x_1		Varijabla 2, x_2			
	kôd	pH_0	kôd	[M]:[H_2O_2] (mM)	$k_{obs} \cdot 10^{-3}$ (s^{-1})	R_{LR}^2
1	-1	4	-1	1:10	23,6	0,9856
2	0	7	-1	1:10	21,4	0,9914
3	1	10	-1	1:10	15,3	0,9984
4	-1	4	0	1:105	47,5	0,9693
5	0	7	0	1:105	44,8	0,9722
6	1	10	0	1:105	15,6	0,9940
7	-1	4	1	1:200	50,5	0,9768
8	0	7	1	1:200	48,9	0,9680
9	1	10	1	1:200	16,9	0,9121

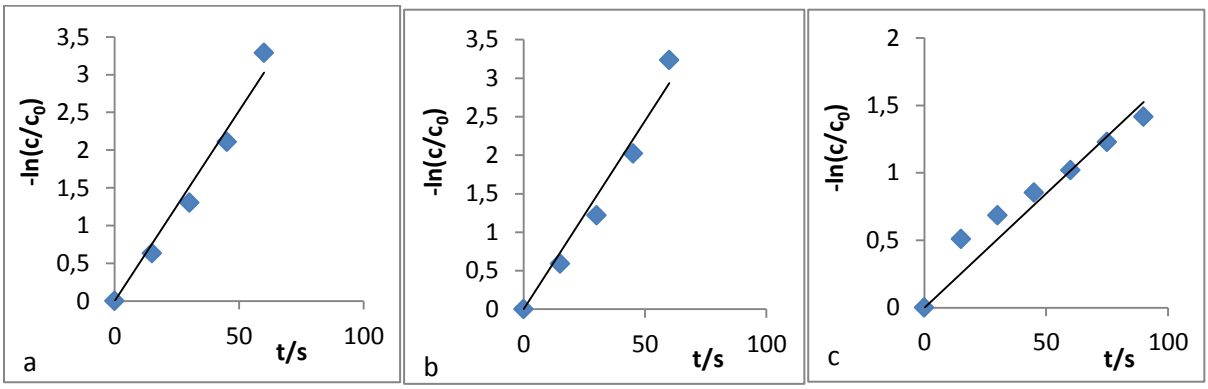
Treći promatrani parametar (vrijeme obrade) indirektno je uveden u korišteni eksperimentalni dizajn preko brzine konverzije, odn. razgradnje modelne otopine atrazina. Usporedba reakcija i njihovih konstanti brzine razgradnje moguće je jedino ako se sve mogu svesti na isti red reakcije. Stoga je dobiveni eksperimentalni rezultat za razgradnju modelne otopine atrazina UV-C/H_2O_2 procesom kroz period obrade od 90 sekundi testiran na pripadajući red reakcije korištenjem integralnih jednadžbi za određivanje reda reakcije koje su prikazane različitim funkcijskim ovisnostima koncentracije i vremena preko linearne regresije.



Slika 16. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju atrazina u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:10 i a) pH=4, b) pH=7 i c) pH=10.



Slika 17. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju atrazina u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:105 i a) pH=4, b) pH=7 i c) pH=10.



Slika 18. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju atrazina u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:200 i a) pH=4, b) pH=7 i c) pH=10.

Prema slikama 16, 17 i 18 utvrđeno je da kinetika razgradnje modelne otopine atrazina prati kinetiku prvog reda. Vrijednosti koeficijenata determinacije linearne regresije (R_{LR}^2) kreću se između 0,9121 i 0,9984, a vrijednosti konstanti brzine razgradnje (k_{obs}) atrazina kreću se $15{,}3 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} do $50{,}5 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

Višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odgovarajući odziv (tablica 9) rezultirala je polinomom, odn. jednadžbom drugog reda (model M1) za predviđanje ponašanja promatranog sustava (15):

$$Y' = \frac{1}{\sqrt{Y}} = 42{,}72 - 12{,}30 \cdot x_1 - 10{,}13 \cdot {x_1}^2 + 9{,}33 \cdot x_2 - 6{,}53 \cdot {x_2}^2 - 6{,}32 \cdot x_1 \cdot x_2 \qquad (15)$$

Prema modelu, optimalni uvjeti razgradnje modelne vode atrazina su pri pH 4,24 i [M]:[H_2O_2]=1:200, a konstanta brzine razgradnje tada je najveća i iznosi $54{,}08 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

Provedena je analiza varijance RSM modela. Rezultati ANOVA testa nalaze se u tablici 10.

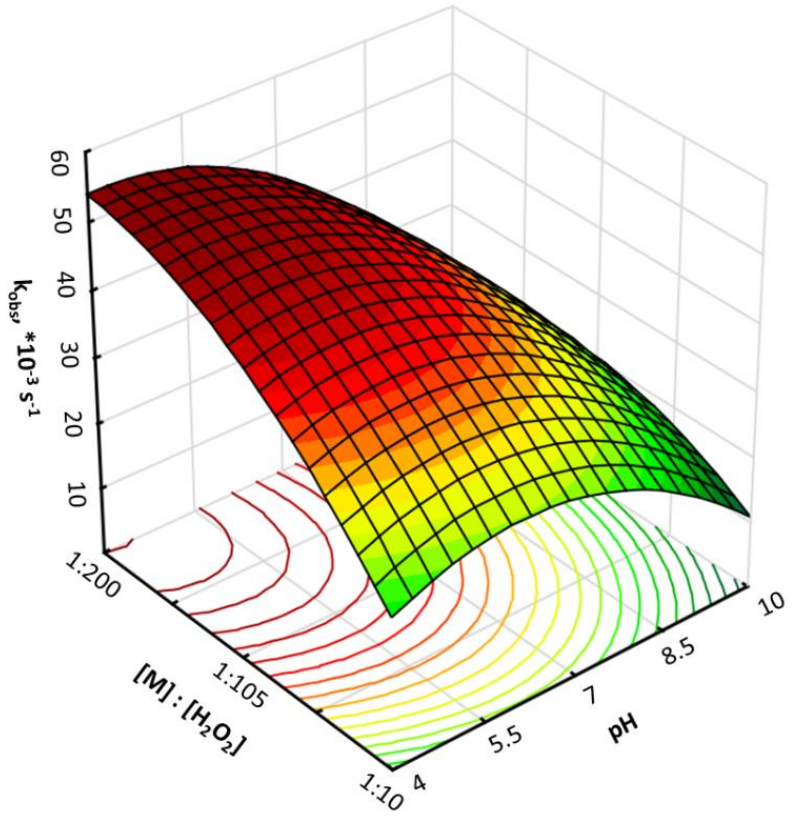
Tablica 10. Analiza varijance RSM modela M1 za predviđanje konstante razgradnje atrazina istraživanim UV-C/H_2O_2 procesom.

Faktori (kodirano)	**Statistička analiza**				
	SS	df	MSS	*F*	*p*
Model	1881,17	5	376,23	10,43	0,0409
x_1	907,74	1	907,74	25,17	0,0153
${x_1}^2$	205,37	1	205,37	5,69	0,0971
x_2	522,67	1	522,67	14,49	0,0319
${x_2}^2$	85,37	1	85,37	2,37	0,2215
$x_1 \cdot x_2$	160,02	1	160,02	4,44	0,1258
Ostatak	108,21	3	36,07		
Ukupno	1989,37	8			

*p<0,05 se smatraju signifikantnima

Na temelju izračunate vrijednosti Fisher *F*-testa, te *p* vrijednosti vjerojatnosti za model koja je niža od 0,05 i iznosi p=0,0409, može se zaključiti da je M1 vrlo značajan. Visoki regresijski koeficijent, R^2=0,9456, u kombinaciji s visokom vrijednosti korigiranog regresijskog koeficijenta, R_{adj}^2=0,8549, koji je blizak vrijednosti R^2, ukazuje na sposobnost modela da opisuje 94,6 % prikazanih podataka, dok 5,4 % može biti posljedica pogreške modela. Prema niskim *p* vrijednostima linearnih članova modela x_1 i x_2, može se zaključiti da pH i

koncentracija H_2O_2 utječu na fotooksidativni proces razgradnje modelne vode atrazina. Kombinirani utjecaj promatranih parametara može se vidjeti na trodimenzionalnom (3D) prikazu na slici 19.



Slika 19. 3D dijagram utjecaja pH vrijednosti i koncentracije H_2O_2 na brzinu razgradnje modelne otopine atrazina.

Iz slike 19 vidi se da koncentracija H_2O_2 ima velik utjecaj na učinkovitost procesa. Kod nižih koncentracija H_2O_2, odmicanjem pH vrijednosti od neutralne, konstanta brzine razgradnje modelnog onečišćivala atrazina opada. Povećanjem koncentracije H_2O_2 konstanta brzine razgradnje raste s opadanjem pH vrijednosti; u tom području je utjecaj pH značajan. Povećanjem koncentracije H_2O_2 nastaje više HO• radikala koji imaju moć razgradnje modelnog onečišćivala atrazina, a smanjenjem pH ne dolazi do neželjene disocijacije H_2O_2, pa konstanta brzine razgradnje modelnog onečišćivala atrazina raste u tim uvjetima. Područje optimalnih uvjeta za razgradnju atrazina, prema slici 19, relativno je veliko. Obuhvaća područje visokih koncentracija H_2O_2 i niskih pH vrijednosti, oko 4.

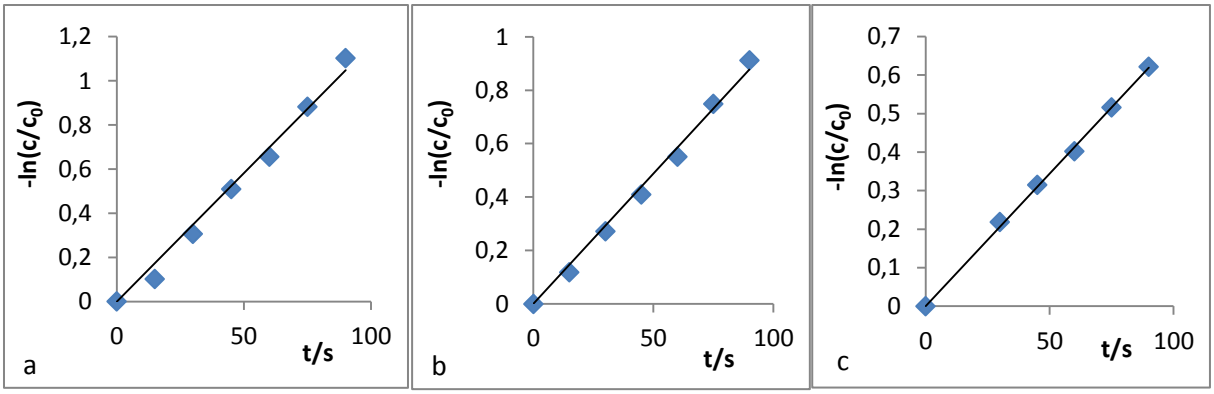
4.3. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA MODELNE OTPADNE VODE DIURONA

Cilj rada bio je obraditi modelnu otpadnu vodu diurona fotooksidacijskim procesom UV-C/H_2O_2 te pritom utvrditi utjecaj procesnih parametara na učinkovitost obrade. U tu svrhu izrađen je puni faktorski plan eksperimenta na tri razine. Promatran je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti koja je varirana od 4 do 10 i koncentracije oksidansa H_2O_2 koja je izražena kao omjer koncentracije modelnog onečišćivala (M) i oksidansa, a varirana je od 1:10 do 1:200. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara nalaze se u tablici 11.

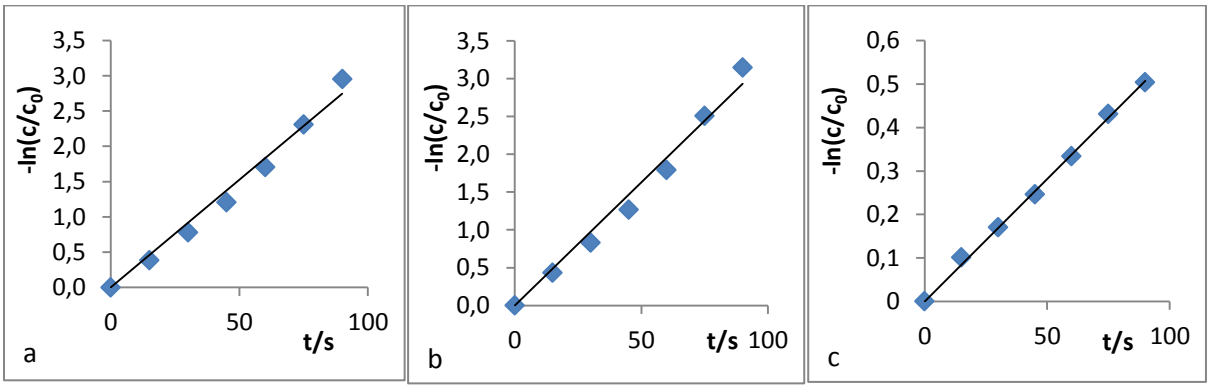
Tablica 11. Puni faktorski plan eksperimenata s dvije neovisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima i izračunate vrijednosti konverzije diurona prvog reda (k_{obs}, s^{-1}).

Eksperimenti	Varijable				Konverzija diurona	
	Varijabla 1, x_1		Varijabla 2, x_2			
	kôd	pH_0	kôd	[M]:[H_2O_2] (mM)	$k_{obs} \cdot 10^{-3}$ (s^{-1})	R_{LR}^2
1	-1	4	-1	1:10	11,6	0,9876
2	0	7	-1	1:10	9,7	0,9927
3	1	10	-1	1:10	6,9	0,9988
4	-1	4	0	1:105	30,5	0,9833
5	0	7	0	1:105	32,6	0,9816
6	1	10	0	1:105	5,6	0,9978
7	-1	4	1	1:200	45,1	0,9712
8	0	7	1	1:200	44,5	0,9687
9	1	10	1	1:200	4,7	0,9959

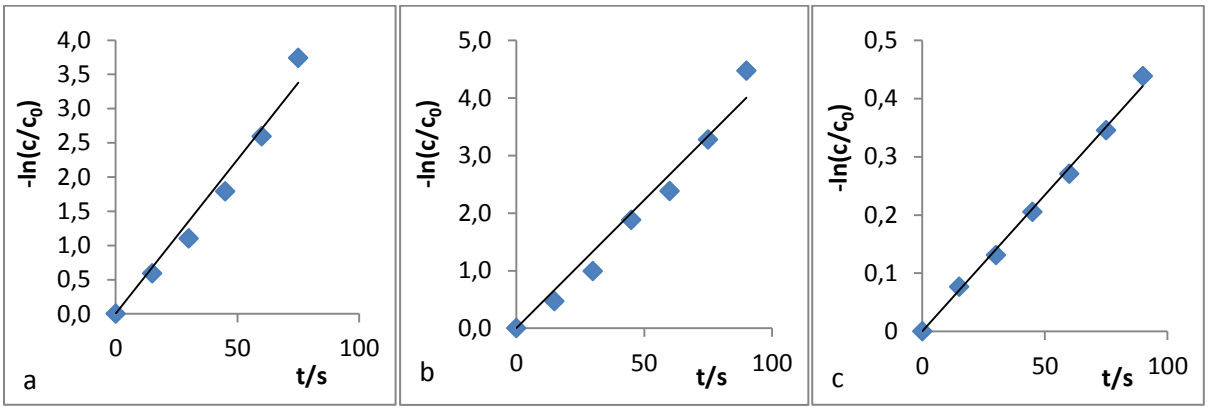
Treći promatrani parametar (vrijeme obrade) indirektno je uveden u korišteni eksperimentalni dizajn preko brzine konverzije, odn. razgradnje modelne otopine diurona. Usporedba reakcija i njihovih konstanti brzine razgradnje moguće je jedino ako se sve mogu svesti na isti red reakcije. Stoga je dobiveni eksperimentalni rezultat za razgradnju modelne otopine diurona UV-C/H_2O_2 procesom kroz period obrade od 90 sekundi testiran na pripadajući red reakcije korištenjem integralnih jednadžbi za određivanje reda reakcije koje su prikazane različitim funkcijskim ovisnostima koncentracije i vremena preko linearne regresije.



Slika 20. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju diurona u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:10 i a) pH=4, b) pH=7 i c) pH=10.



Slika 21. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju diurona u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:105 i a) pH=4, b) pH=7 i c) pH=10.



Slika 22. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju diurona u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:200 i a) pH=4, b) pH=7 i c) pH=10.

Prema slikama 20, 21 i 22 utvrđeno je da kinetika razgradnje modelne otopine diurona prati kinetiku prvog reda. Vrijednosti koeficijenata determinacije linearne regresije (R_{LR}^2) kreću se između 0,9687 i 0,9988, a vrijednosti konstanti brzine razgradnje (k_{obs}) diurona kreću se od $5{,}6 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} do $45{,}1 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

Višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odgovarajući odziv (tablica 11) rezultirala je polinomom, odn. jednadžbom drugog reda (model M1) za predviđanje ponašanja promatranog sustava (16):

$$Y' = \frac{1}{\sqrt{Y}} = 30{,}59 - 11{,}67 \cdot x_1 - 11{,}53 \cdot {x_1}^2 + 11{,}02 \cdot x_2 - 2{,}48 \cdot {x_2}^2 - 8{,}93 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (16)$$

Prema modelu, optimalni uvjeti za razgradnju modelne vode diurona su pri pH 4,32 i [M]:[H_2O_2]=1:200, konstanta brzine razgradnje diurona tada je najviša i iznosi $48{,}33 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

Provedena je analiza varijance RSM modela. Rezultati analize varijance nalaze se u tablici 12.

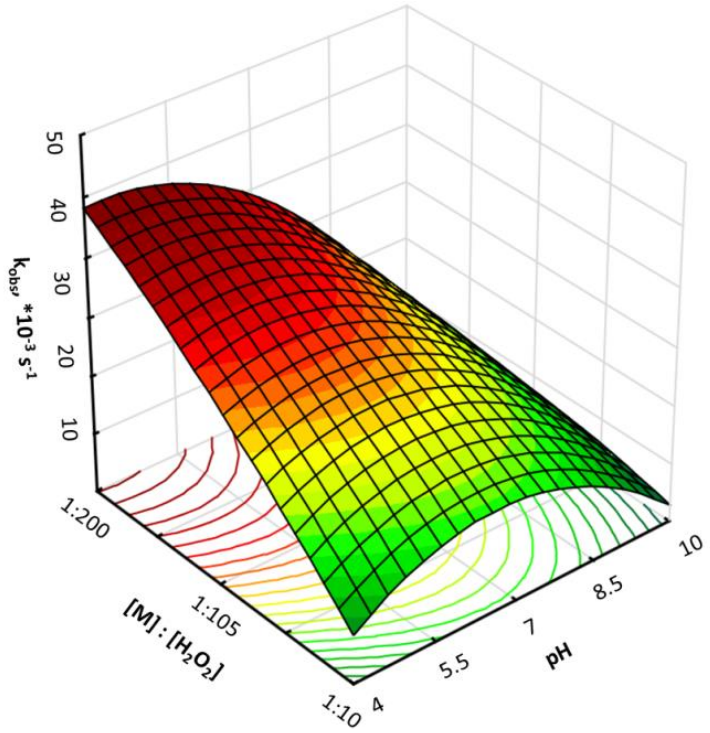
Tablica 12. Analiza varijance RSM modela M1 za predviđanje konstante razgradnje diurona istraživanim UV-C/H_2O_2 procesom.

Faktori (kodirano)	**Statistička analiza**				
	SS	df	MSS	*F*	*p*
Model	2141,86	5	428,37	9,65	0,0456
x_1	816,67	1	816,67	18,39	0,0233
${x_1}^2$	266,04	1	266,04	5,99	0,0918
x_2	728,20	1	728,20	16,40	0,0271
${x_2}^2$	12,33	1	12,33	0,28	0,6346
$x_1 \cdot x_2$	318,62	1	318,62	7,18	0,0751
Ostatak	133,18	3	44,39		
Ukupno	2275,04	8			

*p<0,05 se smatraju signifikantnima

Na temelju izračunate vrijednosti Fisher *F*-testa, te *p* vrijednosti vjerojatnosti za model koja je niža od 0,05 i iznosi p=0,0456, može se zaključiti da je M1 vrlo značajan. Visoki regresijski koeficijent, R^2=0,9415, u kombinaciji s visokom vrijednosti korigiranog regresijskog koeficijenta, R_{adj}^2=0,8439, koji je blizak vrijednosti R^2, ukazuje na sposobnost razvijenog modela M1 da valjano opiše ponašanje sustava u ispitivanom rasponu promatranih parametara. Prema tome, model opisuje 94,2 % prikazanih podataka, dok 5,8 % može biti

posljedica pogreške modela. Prema niskim *p* vrijednostima linearnih članova modela x_1 i x_2, može se zaključiti da pH i koncentracija H_2O_2 utječu na fotooksidativni proces razgradnje modelne vode diurona. Kombinirani utjecaj promatranih parametara može se vidjeti na trodimenzionalnom (3D) prikazu na slici 23.



Slika 23. 3D dijagram utjecaja pH vrijednosti i koncentracije H_2O_2 na brzinu razgradnje modelne otopine diurona.

Koncentracija H_2O_2 ima velik utjecaj na učinkovitost procesa razgradnje diuron, što se vidi na slici 23. Kod nižih koncentracija H_2O_2, odmicanjem pH vrijednosti od neutralne, konstanta brzine razgradnje modelnog onečišćivala diurona opada. Povećanjem koncentracije H_2O_2 konstanta brzine razgradnje diurona raste s opadanjem pH; u tom području je utjecaj pH vrijednosti značajan. Utjecaj koncentracije H_2O_2 na konstantu brzine razgradnje može se objasniti slijedećim: iz jednog mola H_2O_2 nastaju dva mola HO• radikala; nastajanje HO• radikala u direktnoj je vezi s koncentracijom H_2O_2. Prema tome, povećanjem koncentracije H_2O_2 nastaje više HO• radikala pa konstanta brzine razgradnje diurona raste. Utjecaj pH vrijednosti može se objasniti kroz kemizam procesa; pri kiselim uvjetima ne dolazi do neželjene disocijacije H_2O_2 pa raste učinkovitost procesa. U tom području visokih koncentracija H_2O_2 i niskih pH vrijednosti nalaze se optimalni uvjeti razgradnje diurona.

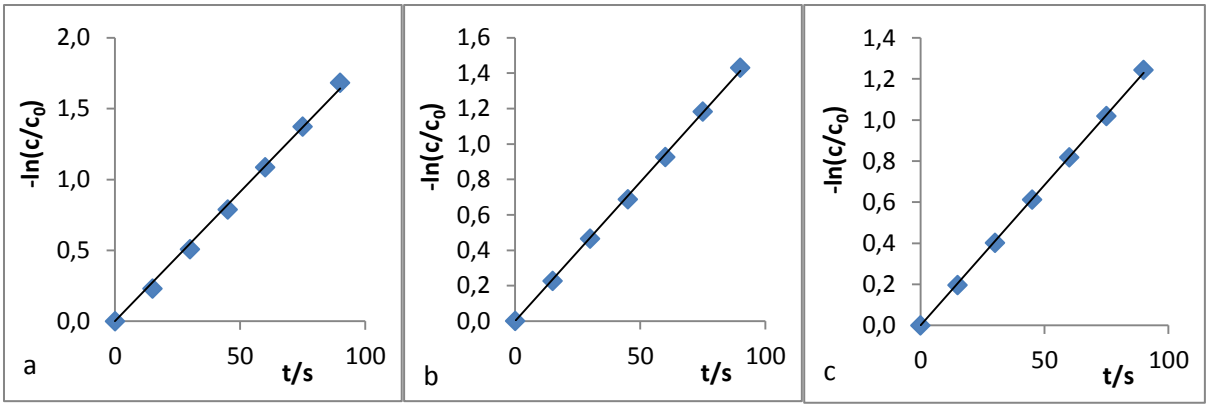
4.4. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA MODELNE OTPADNE VODE IRGAROLA

Cilj rada bio je obraditi modelnu otpadnu vodu irgarola fotooksidacijskim procesom UV-C/H_2O_2 te pritom utvrditi utjecaj procesnih parametara na učinkovitost obrade. U tu svrhu izrađen je puni faktorski plan eksperimenta na tri razine. Promatran je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti koja je varirana od 4 do 10 i koncentracije oksidansa H_2O_2 koja je izražena kao omjer koncentracija modelnog onečišćivala (M) i oksidansa, a varirana je od 1:10 do 1:200. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara nalaze se u tablici 13.

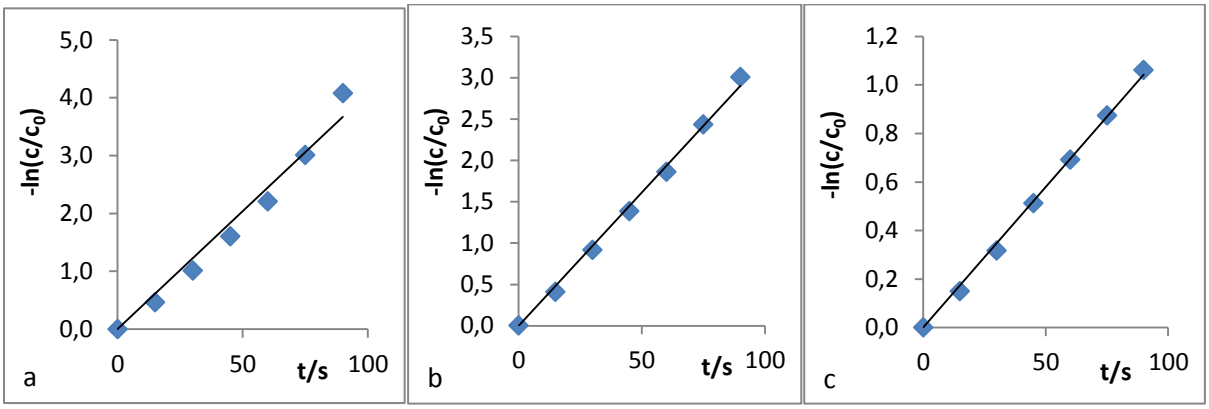
Tablica 13. Puni faktorski plan eksperimenata s dvije neovisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima i izračunate vrijednosti konverzije irgarola prvog reda (k_{obs}, s^{-1}).

Eksperimenti	Varijable				Konverzija irgarola	
	Varijabla 1, x_1		Varijabla 2, x_2			
	kôd	pH_0	kôd	[M]:[H_2O_2] (mM)	$k_{obs} \cdot 10^{-3}$ (s^{-1})	R_{LR}^2
1	-1	4	-1	1:10	18	0,9971
2	0	7	-1	1:10	15,7	0,9993
3	1	10	-1	1:10	13,7	0,9997
4	-1	4	0	1:105	40,7	0,9721
5	0	7	0	1:105	32,2	0,9958
6	1	10	0	1:105	11,6	0,9977
7	-1	4	1	1:200	47,9	0,9763
8	0	7	1	1:200	36,9	0,9911
9	1	10	1	1:200	10,9	0,9918

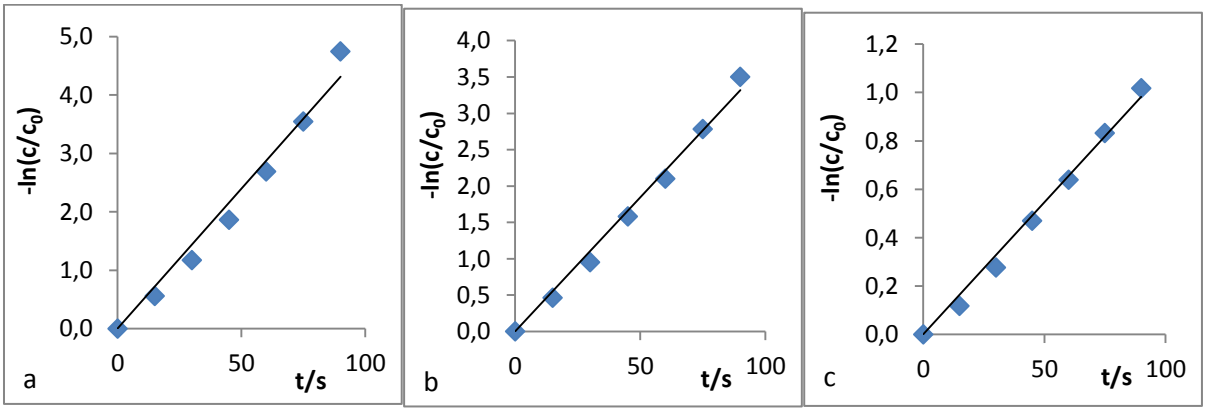
Treći promatrani parametar (vrijeme obrade) indirektno je uveden u korišteni eksperimentalni dizajn preko brzine konverzije, odn. razgradnje modelne otopine irgarola. Usporedba reakcija i njihovih konstanti brzine razgradnje moguće je jedino ako se sve mogu svesti na isti red reakcije. Stoga je dobiveni eksperimentalni rezultat za razgradnju modelne otopine irgarola UV-C/H_2O_2 procesom kroz period obrade od 90 sekundi testiran na pripadajući red reakcije korištenjem integralnih jednadžbi za određivanje reda reakcije koje su prikazane različitim funkcijskim ovisnostima koncentracije i vremena preko linearne regresije.



Slika 24. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju irgarola u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:10 i a) pH=4, b) pH=7 i c) pH=10.



Slika 25. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju irgarola u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:105 i a) pH=4, b) pH=7 i c) pH=10.



Slika 26. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju irgarola u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:200 i a) pH=4, b) pH=7 i c) pH=10.

Utvrđeno je da kinetika razgradnje modelne otopine irgarola prati kinetiku prvog reda. Vrijednosti koeficijenata determinacije linearne regresije (R_{LR}^2) kreću se između 0,9721 i 0,9997, a vrijednosti konstanti brzine razgradnje (k_{obs}) irgarola kreću se od $11{,}6 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} do $47{,}9 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

Višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odgovarajući odziv (tablica 13) rezultirala je polinomom, odn. jednadžbom drugog reda (model M1) za predviđanje ponašanja promatranog sustava (17):

$$Y' = \frac{1}{\sqrt{Y}} = 31{,}14 - 11{,}73 \cdot x_1 - 4{,}47 \cdot {x_1}^2 + 8{,}05 \cdot x_2 - 4{,}32 \cdot {x_2}^2 - 8{,}17 \cdot x_1 \cdot x_2 \qquad (17)$$

Prema modelu, optimalni uvjeti razgradnje irgarola su pri pH 4,00 i [M]:[H_2O_2]=1:200, a konstanta brzine razgradnje tada je najveća i iznosi $50{,}30 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

Provedena je analiza varijance RSM modela. Rezultati analize varijance nalaze se u tablici 14.

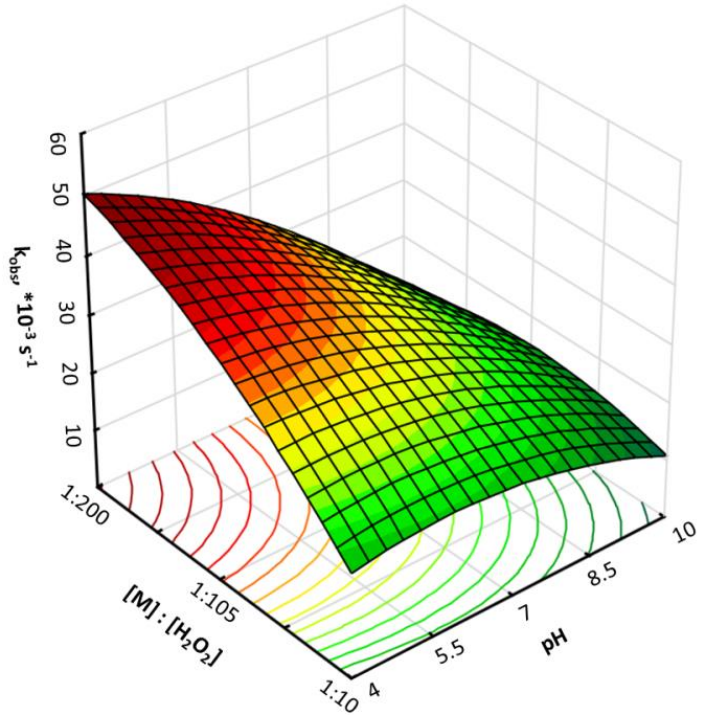
Tablica 14. Analiza varijance RSM modela M1 za predviđanje konstante razgradnje irgarola istraživanim UV-C/H_2O_2 procesom.

Faktori (kodirano)	**Statistička analiza**				
	SS	df	MSS	*F*	*p*
Model	1559,33	5	311,87	20,42	0,0159
x_1	826,03	1	826,03	54,09	0,0052
${x_1}^2$	39,90	1	39,90	2,61	0,2044
x_2	388,82	1	388,82	25,46	0,0150
${x_2}^2$	37,27	1	37,27	2,44	0,2162
$x_1 \cdot x_2$	267,32	1	267,32	17,50	0,0249
Ostatak	45,82	3	15,27		
Ukupno	1605,15	8			

*p<0,05 se smatraju signifikantnima

Na temelju izračunate vrijednosti Fisher *F*-testa, te *p* vrijednosti vjerojatnosti za model koja je niža od 0,05 i iznosi p=0,0159, može se zaključiti da je M1 vrlo značajan. Visoki regresijski koeficijent, R^2=0,9715, u kombinaciji s visokom vrijednosti korigiranog regresijskog koeficijenta, R_{adj}^2=0,9239, koji je blizak vrijednosti R^2, ukazuje na sposobnost razvijenog modela M1 da valjano opiše ponašanje sustava u ispitivanom rasponu promatranih parametara. Prema tome, model opisuje 97,2 % prikazanih podataka, dok samo 2,8 % može

biti posljedica pogreške modela. Prema niskim *p* vrijednostima linearnih članova modela x_1 i x_2 te člana modela njihove interakcije $x_1 \cdot x_2$, može se zaključiti da pH i koncentracija H_2O_2, pojedinačno i u interakciji, utječu na fotooksidativni proces razgradnje modelne vode irgarola. Kombinirani utjecaj promatranih parametara može se vidjeti na trodimenzionalnom (3D) prikazu na slici 23.



Slika 27. 3D dijagram utjecaja pH vrijednosti i koncentracije H_2O_2 na brzinu razgradnje modelne otopine irgarola.

Iz slike 27 vidi se da i koncentracija H_2O_2 i pH modelne vode irgarola imaju velik utjecaj na učinkovitost procesa. Pri većim koncentracijama H_2O_2 nastaje više HO• radikala koji razgrađuju irgarol, što dovodi do povećanja konstante brzine razgradnje. U tom području, proces je učinkovitiji pri nižim pH vrijednostima jer ne dolazi do neželjene disocijacije H_2O_2. Optimalni uvjeti razgradnje irgarola, prema slici 27, obuhvaćaju relativno malo područje visokih koncentracija H_2O_2 i niskih pH vrijednosti.

4.5. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA MODELNE OTPADNE VODE IZOPROTURONA

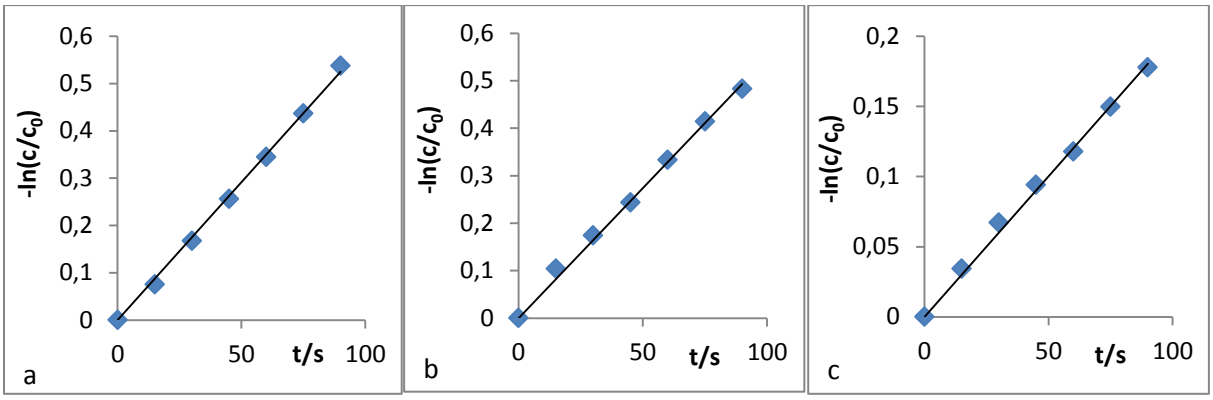
Cilj rada bio je obraditi modelnu otpadnu vodu izoproturona fotooksidacijskim procesom UV-C/H_2O_2 te pritom utvrditi utjecaj procesnih parametara na učinkovitost obrade. U tu svrhu izrađen je puni faktorski plan eksperimenta na tri razine. Promatran je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti koja je varirana od 4 do 10 i koncentracije oksidansa H_2O_2 koja je izražena kao omjer koncentracija modelnog onečišćivala (M) i oksidansa, a varirana je od 1:10 do 1:200. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara nalaze se u tablici 15.

Tablica 15. Puni faktorski plan eksperimenata s dvije neovisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima i izračunate vrijednosti konverzije izoproturona prvog reda (k_{obs}, s^{-1}).

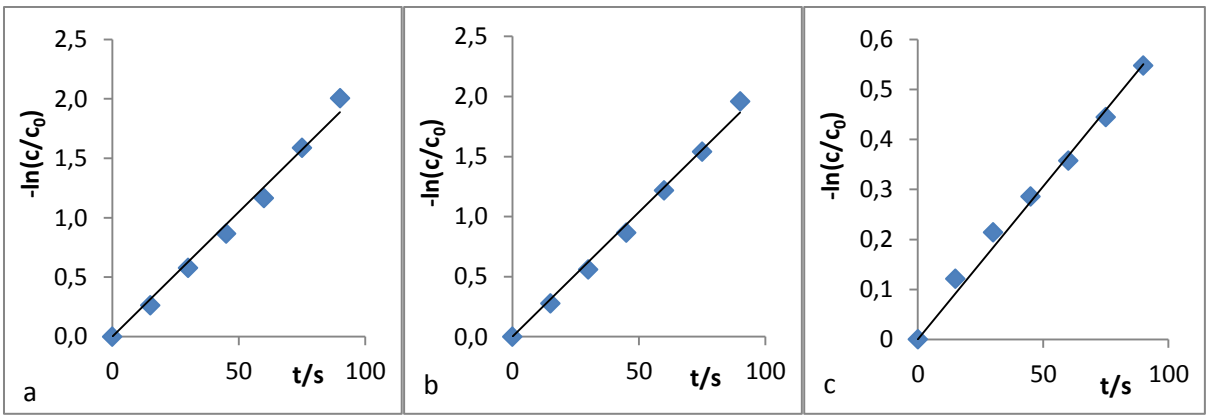
Eksperimenti	Varijable				Konverzija izoproturona	
	Varijabla 1, x_1		Varijabla 2, x_2			
	kôd	pH_0	kôd	[M]:[H_2O_2] (mM)	$k_{obs} \cdot 10^{-3}$ (s^{-1})	R_{LR}^2
1	-1	4	-1	1:10	5,8	0,9981
2	0	7	-1	1:10	5,5	0,9959
3	1	10	-1	1:10	2,0	0,9960
4	-1	4	0	1:105	21,0	0,9891
5	0	7	0	1:105	20,7	0,9935
6	1	10	0	1:105	6,1	0,9895
7	-1	4	1	1:200	28,1	0,9906
8	0	7	1	1:200	25,9	0,9930
9	1	10	1	1:200	3,9	0,9803

Treći promatrani parametar (vrijeme obrade) indirektno je uveden u korišteni eksperimentalni dizajn preko brzine konverzije, odn. razgradnje modelne otopine izoproturona. Usporedba reakcija i njihovih konstanti brzine razgradnje moguće je jedino ako se sve mogu svesti na isti red reakcije. Stoga je dobiveni eksperimentalni rezultat za razgradnju modelne otopine izoproturona UV-C/H_2O_2 procesom kroz period obrade od 90 sekundi testiran na pripadajući

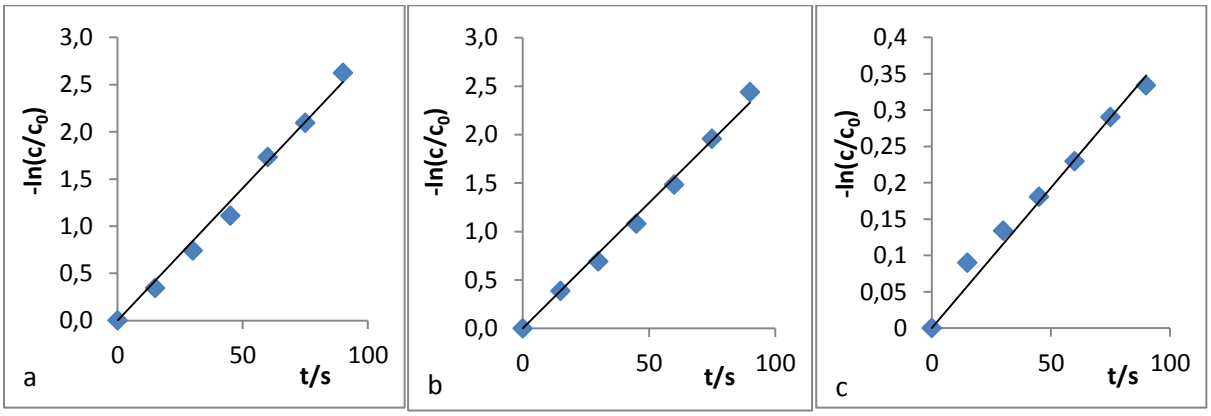
red reakcije korištenjem integralnih jednadžbi za određivanje reda reakcije koje su prikazane različitim funkcijskim ovisnostima koncentracije i vremena preko linearne regresije.



Slika 28. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju izoproturona u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:10 i a) pH=4, b) pH=7, c) pH=10.



Slika 29. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju izoproturona u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:105 i a) pH=4, b) pH=7, c) pH=10.



Slika 30. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju izoproturona u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:200 i a) pH=4, b) pH=7, c) pH=10.

Prema slikama 28, 29 i 30 utvrđeno je da kinetika razgradnje modelne otopine izoproturona prati kinetiku prvog reda. Vrijednosti koeficijenata determinacije linearne regresije (R_{LR}^2) kreću se između 0,9803 i 0,9981, a vrijednosti konstanti brzine razgradnje (k_{obs}) izoproturona kreću se od $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} do $28{,}1 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

Višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odgovarajući odziv (tablica 15) rezultirala je polinomom, odn. jednadžbom drugog reda (model M1) za predviđanje ponašanja promatranog sustava (18):

$$Y' = \frac{1}{\sqrt{Y}} = 20{,}08 - 7{,}15 \cdot x_1 - 6{,}22 \cdot {x_1}^2 + 7{,}43 \cdot x_2 - 4{,}07 \cdot {x_2}^2 - 5{,}10 \cdot x_1 \cdot x_2 \qquad (18)$$

Prema modelu, optimalni uvjeti razgradnje izoproturona su pri pH 4,05 i [M]:[H_2O_2]=1:200, a konstanta brzine je tada najveća i iznosi $29{,}47 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

Provedena je analiza varijance RSM modela. Rezultati analize varijance nalaze se u tablici 16.

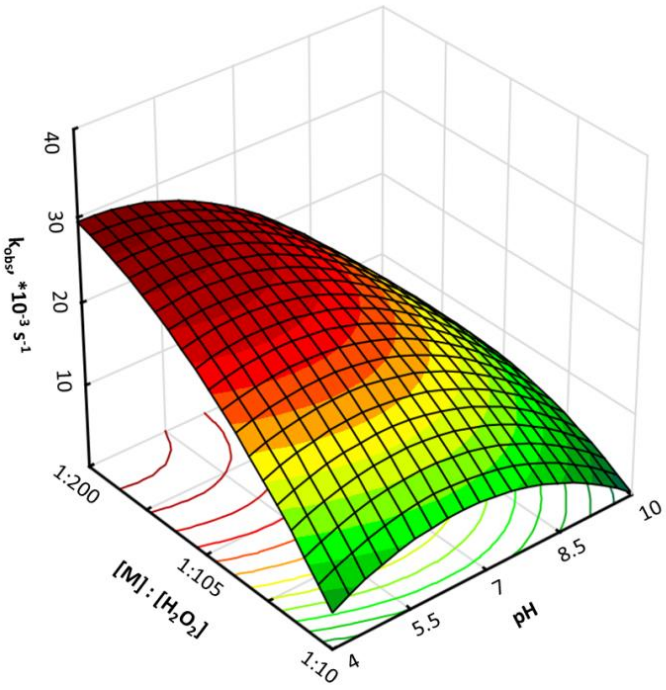
Tablica 16. Analiza varijance RSM modela M1 za predviđanje konstante razgradnje izoproturona istraživanim UV-C/H_2O_2 procesom.

Faktori (kodirano)	**Statistička analiza**				
	SS	df	MSS	*F*	*p*
Model	852,67	5	170,53	21,22	0,0151
x_1	306,74	1	306,74	38,18	0,0085
${x_1}^2$	77,29	1	77,29	9,62	0,0532
x_2	331,53	1	331,53	41,26	0,0076
${x_2}^2$	33,08	1	33,08	4,12	0,1355
$x_1 \cdot x_2$	104,04	1	104,04	12,95	0,0368
Ostatak	24,10	3	8,03		
Ukupno	876,78	8			

*p<0,05 se smatraju signifikantnima

Na temelju izračunate vrijednosti Fisher *F*-testa, te vrlo niske *p* vrijednosti vjerojatnosti za model, p=0,0151, može se zaključiti da je M1 vrlo značajan. Visoki regresijski koeficijent, R^2=0,9725, u kombinaciji s visokom vrijednosti korigiranog regresijskog koeficijenta, R_{adj}^2=0,9267, koji je blizak vrijednosti R^2, ukazuje na sposobnost razvijenog modela M1 da valjano opiše ponašanje sustava u ispitivanom rasponu promatranih parametara. Prema tome, model opisuje 97,3 % prikazanih podataka, dok samo 2,7 % može biti posljedica pogreške

modela. Prema niskim *p* vrijednostima linearnih članova modela x_1 i x_2 te člana modela njihove interakcije $x_1 \cdot x_2$, može se zaključiti da pH i koncentracija H_2O_2, pojedinačno i u interakciji, utječu na fotooksidativni proces razgradnje modelne vode izoproturona. Kombinirani utjecaj promatranih parametara može se vidjeti na trodimenzionalnom (3D) prikazu na slici 31.



Slika 31. 3D dijagram utjecaja pH vrijednosti i koncentracije H_2O_2 na brzinu razgradnje modelne otopine izoproturona.

Koncentracija H_2O_2 ima velik utjecaj na učinkovitost procesa, što se vidi iz slike 31. Veća koncentracija H_2O_2 znači više nastalih HO• radikala čime se učinkovitost procesa razgradnje povećava. Prema tome, kod viših koncentracija H_2O_2 nalaze se veće konstante brzine razgradnje izoproturona. Odmicanjem pH vrijednosti od neutralne, konstantna brzine razgradnje modelnog onečišćivala izoproturona opada pri uvjetima niske koncentracije H_2O_2. Pri uvjetima visoke koncentracije H_2O_2 konstanta brzine razgradnje izoproturona raste s opadanjem pH; u tom području je utjecaj pH vrijednosti modelne vode značajan. Utjecaj pH vrijednosti može se objasniti kroz kemizam procesa; pri lužnatim uvjetima dolazi do neželjene disocijacije H_2O_2 i nastaje manje fotoaktivni HO_2^- ioni, te na taj način opada i sama učinkovitost procesa. Prema tome, optimalni uvjeti za razgradnju izoproturona nalaze se u području visokih koncentracija H_2O_2 i niskih pH vrijednosti.

4.6. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA MODELNE OTPADNE VODE KLORFENVINFOSA

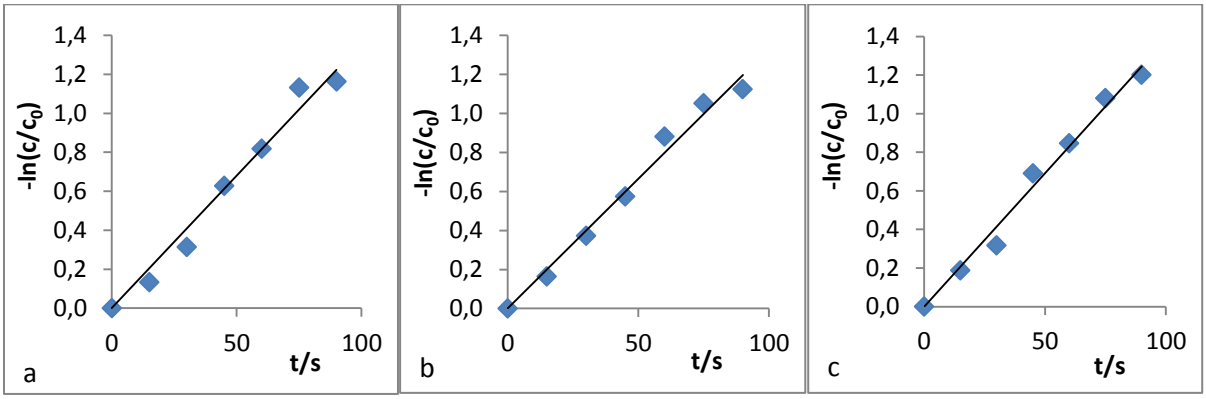
Cilj rada bio je obraditi modelnu otpadnu vodu klorfenvinfosa fotooksidacijskim procesom UV-C/H_2O_2 te pritom utvrditi utjecaj procesnih parametara na učinkovitost obrade. U tu svrhu izrađen je puni faktorski plan eksperimenta na tri razine. Promatran je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti koja je varirana od 4 do 10 i koncentracije oksidansa koja je izražena kao omjer koncentracije modelnog onečišćivala (M) i oksidansa, a varirana je od 1:10 do 1:200. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara nalaze se u tablici 17.

Tablica 17. Puni faktorski plan eksperimenata s dvije neovisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima i izračunate vrijednosti konverzije klorfenvinfosa prvog reda (k_{obs}, s^{-1}).

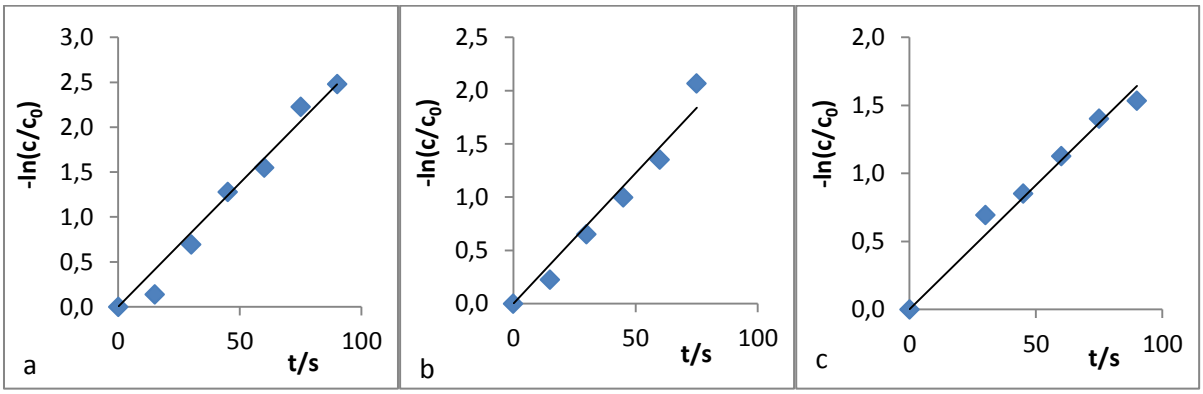
Eksperimenti	Varijable				Konverzija klorfenvinfosa	
	Varijabla 1, x_1		Varijabla 2, x_2			
	kôd	pH_0	kôd	[M]:[H_2O_2] (mM)	$k_{obs} \cdot 10^{-3}$ (s^{-1})	R_{LR}^2
1	-1	4	-1	1:10	13,6	0,9769
2	0	7	-1	1:10	13,3	0,9847
3	1	10	-1	1:10	13,8	0,9854
4	-1	4	0	1:105	27,5	0,9768
5	0	7	0	1:105	24,5	0,9638
6	1	10	0	1:105	18,3	0,9770
7	-1	4	1	1:200	28,6	0,9848
8	0	7	1	1:200	28,8	0,9938
9	1	10	1	1:200	23,7	0,9481

Treći promatrani parametar (vrijeme obrade) indirektno je uveden u korišteni eksperimentalni dizajn preko brzine konverzije, odn. razgradnje modelne otopine klorfenvinfosa. Usporedba reakcija i njihovih konstanti brzine razgradnje moguće je jedino ako se sve mogu svesti na isti red reakcije. Stoga je dobiveni eksperimentalni rezultat za razgradnju modelne otopine klorfenvinfosa UV-C/H_2O_2 procesom kroz period obrade od 90 sekundi testiran na

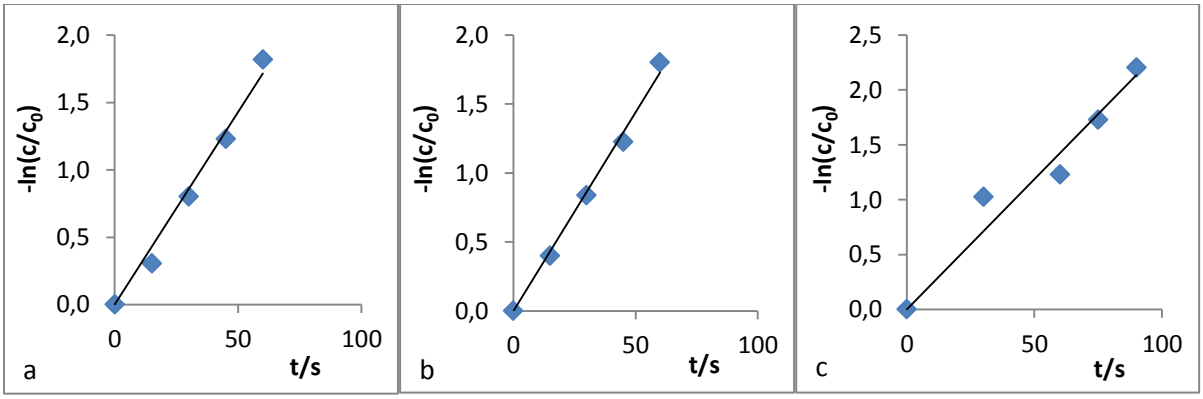
pripadajući red reakcije korištenjem integralnih jednadžbi za određivanje reda reakcije koje su prikazane različitim funkcijskim ovisnostima koncentracije i vremena preko linearne regresije.



Slika 32. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju klorfenvinfosa u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:10 i a) pH=4, b) pH=7 i c) pH=10.



Slika 33. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju klorfenvinfosa u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:105 i a) pH=4, b) pH=7 i c) pH=10.



Slika 34. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju klorfenvinfosa u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:200 i a) pH=4, b) pH=7 i c) pH=10.

Prema slikama 32, 33 i 34 utvrđeno je da kinetika razgradnje modelne otopine klorfenvinfosa prati kinetiku prvog reda. Vrijednosti koeficijenata determinacije linearne regresije (R_{LR}^2) kreću se između 0,9481 i 0,9938, a vrijednosti konstanti brzine razgradnje (k_{obs}) klorfenvinfosa kreću se od $13{,}3 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} do $28{,}8 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

Višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odgovarajući odziv (tablica 17) rezultirala je polinomom, odn. jednadžbom drugog reda (model M1) za predviđanje ponašanja promatranog sustava (19):

$$Y' = \frac{1}{\sqrt{Y}} = 24{,}29 - 2{,}32 \cdot x_1 - 1{,}28 \cdot {x_1}^2 + 6{,}73 \cdot x_2 - 3{,}13 \cdot {x_2}^2 - 1{,}28 \cdot x_1 \cdot x_2 \qquad (19)$$

Prema modelu, optimalni uvjeti za razgradnju klorfenvinfosa su pri pH 4,00 i [M]:[H_2O_2]=1:200, a konstanta brzine razgradnje tada je najveća i iznosi $30{,}21 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

Provedena je analiza varijance RSM modela. Rezultati analize varijance nalaze se u tablici 18.

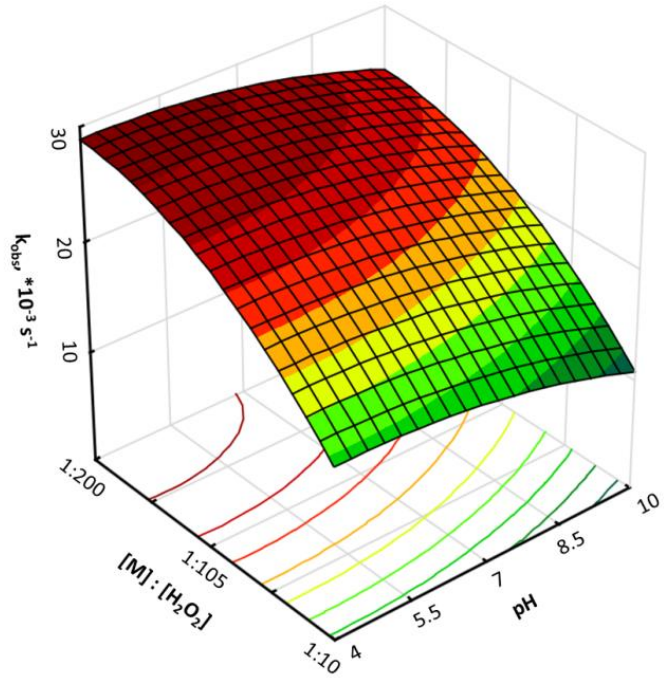
Tablica 18. Analiza varijance RSM modela M1 za predviđanje konstante razgradnje klorfenvinfosa istraživanim UV-C/H_2O_2 procesom.

Faktori (kodirano)	**Statistička analiza**				
	SS	df	MSS	*F*	*p*
Model	333,66	5	66,73	10,63	0,0399
x_1	32,20	1	32,20	5,13	0,1085
${x_1}^2$	3,29	1	3,29	0,52	0,5213
x_2	272,03	1	272,03	43,31	0,0071
${x_2}^2$	19,64	1	19,64	3,13	0,1752
$x_1 \cdot x_2$	6,50	1	6,50	1,04	0,3838
Ostatak	18,84	3	6,28		
Ukupno	352,50	8			

*p<0,05 se smatraju signifikantnima

Na temelju izračunate vrijednosti Fisher *F*-testa, te vrlo niske *p* vrijednosti vjerojatnosti za model, p=0,0399, može se zaključiti da je M1 vrlo značajan. Visoki regresijski koeficijent, R^2=0,9466, u kombinaciji s visokom vrijednosti korigiranog regresijskog koeficijenta, R_{adj}^2=0,8575, koji je blizak vrijednosti R^2, ukazuje na sposobnost razvijenog modela M1 da valjano opiše ponašanje sustava u ispitivanom rasponu promatranih parametara. Prema tome, model opisuje 94,7 % prikazanih podataka, dok 5,3 % može biti posljedica pogreške modela.

Prema niskoj *p* vrijednosti linearnog člana modela x_2, može se zaključiti da koncentracija H_2O_2 utječe na fotooksidativni proces razgradnje modelne vode klorfenvinfosa, dok pH nema značajan utjecaj. Kombinirani utjecaj promatranih parametara može se vidjeti na trodimenzionalnom (3D) prikazu na slici 35.



Slika 35. 3D dijagram utjecaja pH vrijednosti i koncentracije H_2O_2 na brzinu razgradnje modelne otopine klorfenvinfosa.

Iz slike 35 vidi se da koncentracija H_2O_2 ima velik utjecaj na učinkovitost procesa, dok se s promjenom pH konstanta brzine razgradnje modelnog onečišćivala klorfenvinfosa ne mijenja znatno. Utjecaj koncentracije H_2O_2 na konstantu brzinu razgradnje može se objasniti pomoću reakcije 4. Prema njoj, iz jednog mola H_2O_2 nastaju dva mola HO• radikala; nastajanje HO• radikala u direktnoj je vezi s koncentracijom H_2O_2. Prema tome, pri nižim koncentracijama H_2O_2 nastaje manje HO• radikala koji imaju moć razgrađivanja modelnog onečišćivala klorfenvinfosa što za posljedicu ima i nižu vrijednost konstante brzine razgradnje. Povećanjem koncentracije H_2O_2 raste nastaje više HO• radikala pa konstanta brzine razgradnje raste. Prema slici 35, optimalni uvjeti razgradnje klorfenvinfosa su u području visokih koncentracija oksidansa i relativno širokog područja niskih pH (do pH 7). U tim uvjetima niskog pH ne dolazi do neželjene disocijacije H_2O_2 pa je učinkovitost procesa bolja u tom području.

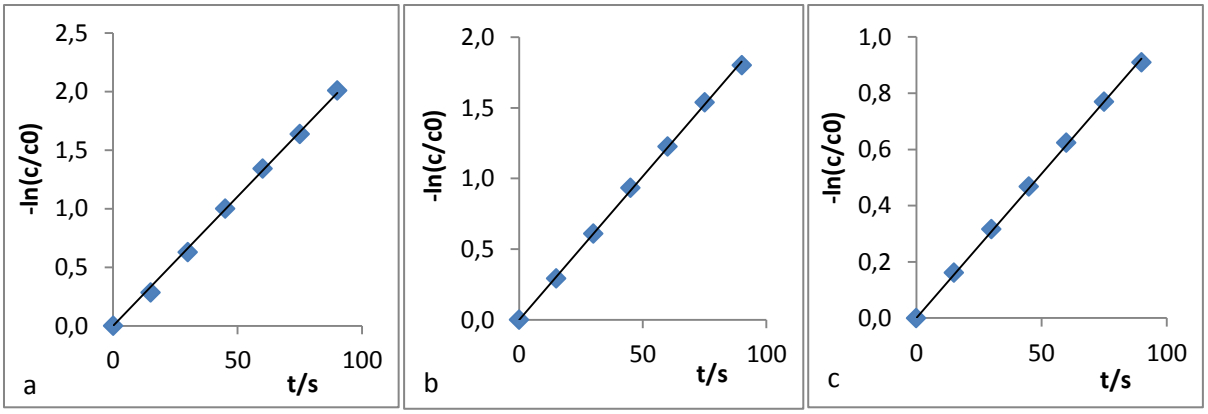
4.7. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA MODELNE OTPADNE VODE SIMAZINA

Cilj rada bio je obraditi modelnu otpadnu vodu simazina fotooksidacijskim procesom UV-C/H_2O_2 te pritom utvrditi utjecaj procesnih parametara na učinkovitost obrade. U tu svrhu izrađen je puni faktorski plan eksperimenta na tri razine. Promatran je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti koja je varirana od 4 do 10 i koncentracije oksidansa H_2O_2 koja je izražena kao omjer koncentracije modelnog onečišćivala (M), a varirana je od 1:10 do 1:200. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara nalaze se u tablici 19.

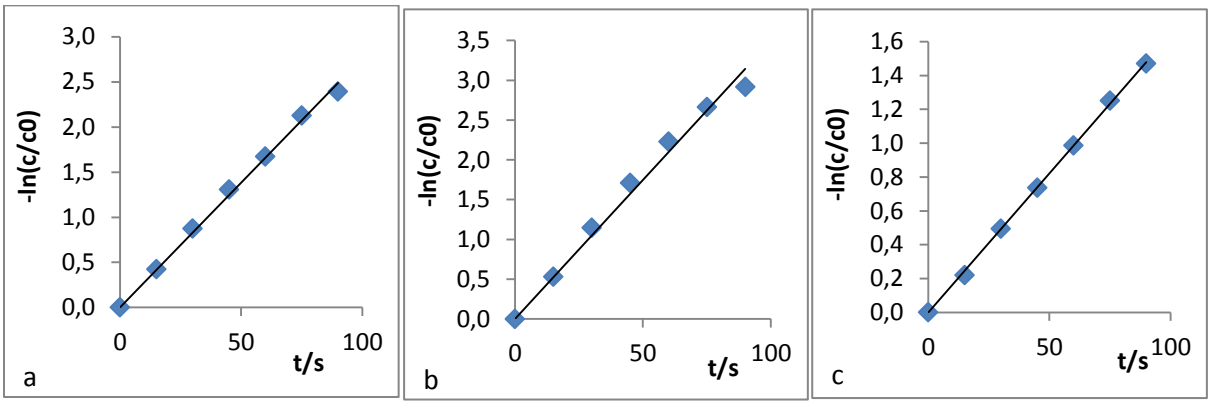
Tablica 19. Puni faktorski plan eksperimenata s dvije neovisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima i izračunate vrijednosti konverzije simazina prvog reda (k_{obs}, s^{-1}).

Eksperimenti	Varijable				Konverzija simazina	
	Varijabla 1, x_1		Varijabla 2, x_2			
	kôd	pH_0	kôd	[M]:[H_2O_2] (mM)	$k_{obs} \cdot 10^{-3}$ (s^{-1})	R_{LR}^2
1	-1	4	-1	1:10	21,1	0,9986
2	0	7	-1	1:10	20,3	0,9994
3	1	10	-1	1:10	10,3	0,9994
4	-1	4	0	1:105	27,6	0,9961
5	0	7	0	1:105	34,9	0,9859
6	1	10	0	1:105	16,4	0,9993
7	-1	4	1	1:200	37,8	0,9785
8	0	7	1	1:200	37,1	0,9705
9	1	10	1	1:200	15,6	0,9989

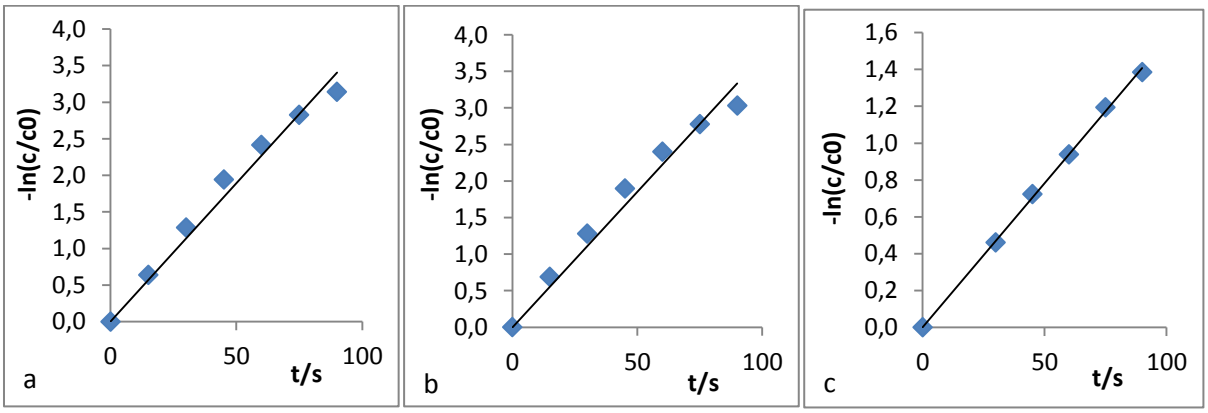
Treći promatrani parametar (vrijeme obrade) indirektno je uveden u korišteni eksperimentalni dizajn preko brzine konverzije, odn. razgradnje modelne otopine simazina. Usporedba reakcija i njihovih konstanti brzine razgradnje moguće je jedino ako se sve mogu svesti na isti red reakcije. Stoga je dobiveni eksperimentalni rezultat za razgradnju modelne otopine simazina UV-C/H_2O_2 procesom kroz period obrade od 90 sekundi testiran na pripadajući red reakcije korištenjem integralnih jednadžbi za određivanje reda reakcije koje su prikazane različitim funkcijskim ovisnostima koncentracije i vremena preko linearne regresije.



Slika 36. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju simazina u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:10 i a) pH=4, b) pH=7 i c) pH=10.



Slika 37. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju simazina u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:105 i a) pH=4, b) pH=7 i c) pH=10.



Slika 38. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju simazina u vremenu obrade od 90 s UV-C/H_2O_2 procesom pri [M]:[H_2O_2]=1:200 i a) pH=4, b) pH=7 i c) pH=10.

Prema slikama 36, 37 i 38 utvrđeno je da kinetika razgradnje modelne otopine simazina prati kinetiku prvog reda. Vrijednosti koeficijenata determinacije linearne regresije (R_{LR}^2) kreću se između 0,9705 i 0,9994, a vrijednosti konstanti brzine razgradnje (k_{obs}) simazina kreću se od $10{,}3 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} do $37{,}8 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

Višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odgovarajući odziv (tablica 19) rezultirala je polinomom, odn. jednadžbom drugog reda (model M1) za predviđanje ponašanja promatranog sustava (20):

$$Y' = \frac{1}{\sqrt{Y}} = 32{,}50 - 7{,}37 \cdot x_1 - 9{,}30 \cdot {x_1}^2 + 6{,}47 \cdot x_2 - 2{,}60 \cdot {x_2}^2 - 2{,}85 \cdot x_1 \cdot x_2 \qquad (20)$$

Prema modelu, optimalni uvjeti razgradnje simazina su pri pH 5,35 i [M]:[H_2O_2]=1:200, a konstanta brzine razgradnje simazina je tada najveća i iznosi $39{,}18 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

Provedena je analiza varijance RSM modela. Rezultati analize varijance nalaze se u tablici 20.

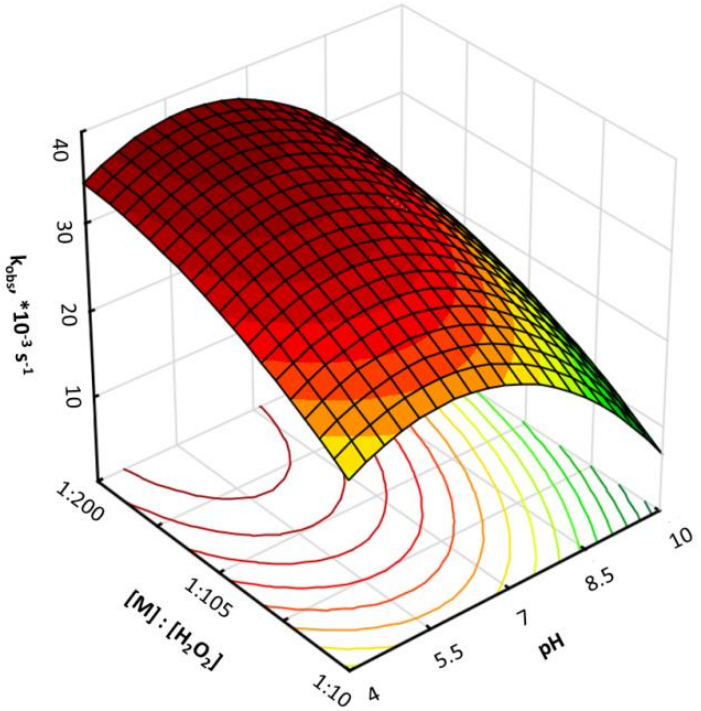
Tablica 20. Analiza varijance RSM modela M1 za predviđanje konstante razgradnje simazina istraživanim UV-C/H_2O_2 procesom.

Faktori (kodirano)	**Statistička analiza**				
	SS	df	MSS	*F*	*p*
Model	795,50	5	159,10	14,23	0,0266
x_1	325,61	1	325,61	29,13	0,0125
${x_1}^2$	172,98	1	172,98	15,47	0,0293
x_2	250,91	1	250,91	22,44	0,0178
${x_2}^2$	13,52	1	13,52	1,21	0,3518
$x_1 \cdot x_2$	32,49	1	32,49	2,91	0,1868
Ostatak	33,54	3	11,18		
Ukupno	829,04	8			

*p<0,05 se smatraju signifikantnima

Na temelju izračunate vrijednosti Fisher *F*-testa, te vrlo niske *p* vrijednosti vjerojatnosti za model, p=0,0266, može se zaključiti da je M1 vrlo značajan. Visoki regresijski koeficijent, R^2=0,9595, u kombinaciji s visokom vrijednosti korigiranog regresijskog koeficijenta, R_{adj}^2=0,8921, koji je blizak vrijednosti R^2, ukazuje na sposobnost razvijenog modela M1 da valjano opiše ponašanje sustava u ispitivanom rasponu promatranih parametara. Prema tome, model opisuje 96,0 % prikazanih podataka, dok 4,0 % može biti posljedica pogreške modela.

Prema niskim *p* vrijednostima linearnih članova modela x_1 i x_2 te kvadratnog člana modela x_1^2, može se zaključiti da pH i koncentracija H_2O_2 utječu na fotooksidativni proces razgradnje modelne vode simazina. Kombinirani utjecaj promatranih parametara može se vidjeti na trodimenzionalnom (3D) prikazu na slici 39.



Slika 39. 3D dijagram utjecaja pH vrijednosti i koncentracije H_2O_2 na brzinu razgradnje modelne otopine simazina.

Iz slike 39 vidi se da koncentracija H_2O_2 ima velik utjecaj na učinkovitost procesa, dok odmicanjem pH vrijednosti od neutralne brzina razgradnje modelnog onečišćivala simazina opada. Iz jednog mola H_2O_2 nastaju dva mola HO• radikala. Prema tome, nastajanje HO• radikala u direktnoj je vezi s koncentracijom H_2O_2. Pri nižim koncentracijama H_2O_2 nastaje manje HO• radikala koji imaju moć razgrađivanja modelnog onečišćivala simazina što za posljedicu ima i nižu vrijednost konstante brzine razgradnje. Povećanjem koncentracije H_2O_2 raste nastaje više HO• radikala pa konstanta brzine razgradnje raste. Utjecaj pH vrijednosti može se objasniti kroz kemizam procesa; pri lužnatim uvjetima dolazi do neželjene disocijacije H_2O_2 i nastaje manje fotoaktivni HO_2^- ioni, te na taj način opada i sama učinkovitost procesa. Prema slici 39, optimalni uvjeti razgradnje simazina pokrivaju relativno široko područje; veliki raspon koncentracije H_2O_2 i pH područje od 4 do 7.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu primijenjen je fotooksidacijski proces UV-C/H_2O_2 za obradu modelnih otpadnih voda 7 različitih modelnih onečišćivala (alaklor, atrazin, diuron, irgarol, izoproturon, klorfenvinfos i simazin). Istraživan je utjecaj procesnih parametara, pH i koncentracije oksidansa H_2O_2, na učinkovitost obrade modelnih voda. U tu svrhu izrađen je puni faktorski plan. Kombinirani utjecaj procesnih parametara prikazan je metodom odzivnih površina (RSM) i dobiveni su modeli (polinomi drugog reda) koji opisuju ponašanje svakog sustava. Određivanjem maksimuma polinoma drugog reda dobiveni su optimalni uvjeti za postizanje maksimalne brzine razgradnje modelnih onečišćivala. Za procjenu sposobnosti razvijenog modela i njegovih članova za opisivanje varijabilnosti podataka, odn. njihove značajnosti, provedena je analiza varijance svakog RSM modela.

Fotooksidativnom obradom modelne otpadne vode alaklora razvijen je model koji dobro opisuje ponašanje sustava (R^2=0,9589) u ispitivanom rasponu parametara. Kinetika razgradnje modelne vode alaklora prati kinetiku prvog reda, a dobivene vrijednosti konstante brzine razgradnje (k_{obs}) kreću se od $8{,}3\cdot10^{-3}$ s^{-1} do $43{,}6\cdot10^{-3}$ s^{-1}. Najveća predviđena konstanta brzine razgradnje alaklora od $44{,}26\cdot10^{-3}$ s^{-1} postiže se pri pH 4,58 i [M]:[H_2O_2]=1:200. Utvrđeno je da pH i koncentracija oksidansa H_2O_2 imaju znatan utjecaj na proces razgradnje alaklora.

Model razvijen fotooksidativnom obradom modelne otpadne vode atrazina dobro opisuje ponašanje sustava (R^2=0,9456) u ispitivanom rasponu parametara. Razgradnja modelne vode atrazina prati kinetiku prvog reda, a dobivene vrijednosti konstante brzine razgradnje (k_{obs}) kreću se od $15{,}3\cdot10^{-3}$ s^{-1} do $50{,}5\cdot10^{-3}$ s^{-1}. Najveća predviđena konstanta brzine razgradnje atrazina od $54{,}08\cdot10^{-3}$ s^{-1} postiže se pri pH 4,24 i [M]:[H_2O_2]=1:200. Utvrđeno je da pH i koncentracija oksidansa H_2O_2 imaju znatan utjecaj na proces razgradnje atrazina.

Fotooksidativnom obradom modelne otpadne vode diurona razvijen je model koji dobro opisuje ponašanje sustava (R^2=0,9415) u ispitivanom rasponu parametara. Kinetika razgradnje modelne vode diurona prati kinetiku prvog reda, a dobivene vrijednosti konstante brzine razgradnje (k_{obs}) kreću se od $5{,}6\cdot10^{-3}$ s^{-1} do $45{,}1\cdot10^{-3}$ s^{-1}. Najveća predviđena konstanta brzine razgradnje diurona od $48{,}33\cdot10^{-3}$ s^{-1} postiže se pri pH 4,32 i [M]:[H_2O_2]=1:200. Koncentracija oksidansa H_2O_2 i pH imaju znatan utjecaj na proces razgradnje diurona.

Fotooksidativnom obradom modelne otpadne vode irgarola razvijen je model koji dobro opisuje ponašanje sustava (R^2=0,9715) u ispitivanom rasponu parametara. Kinetika razgradnje modelne vode irgarola prati kinetiku prvog reda, a dobivene vrijednosti konstante brzine razgradnje (k_{obs}) kreću se od $11{,}6\cdot10^{-3}$ s^{-1} do $47{,}9\cdot10^{-3}$ s^{-1}. Najveća predviđena konstanta brzine razgradnje irgarola od $50{,}30\cdot10^{-3}$ s^{-1} postiže se pri pH 4,00 i [M]:[H_2O_2]=1:200. Utvrđeno je da pH i koncentracija, pojedinačno i u interakciji, imaju znatan utjecaj na proces razgradnje irgarola.

Model razvijen fotooksidativnom obradom modelne otpadne vode izoproturona dobro opisuje ponašanje sustava (R^2=0,9725) u ispitivanom rasponu parametara. Razgradnja modelne vode izoproturona prati kinetiku prvog reda, a dobivene vrijednosti konstante brzine razgradnje (k_{obs}) kreću se od $2{,}0\cdot10^{-3}$ s^{-1} do $28{,}1\cdot10^{-3}$ s^{-1}. Najveća predviđena konstanta brzine razgradnje izoproturona od $29{,}47\cdot10^{-3}$ s^{-1} postiže se pri pH 4,05 i [M]:[H_2O_2]=1:200. Utvrđeno je da pH i koncentracija oksidansa H_2O_2, pojedinačno i u interakciji, imaju znatan utjecaj na proces razgradnje izoproturona.

Model razvijen fotooksidativnom obradom modelne otpadne vode klorfenvinfosa dobro opisuje ponašanje sustava (R^2=0,9466) u ispitivanom rasponu parametara. Razgradnja modelne vode klorfenvinfosa prati kinetiku prvog reda, a dobivene vrijednosti konstante brzine razgradnje (k_{obs}) kreću se od $13{,}3\cdot10^{-3}$ s^{-1} do $28{,}8\cdot10^{-3}$ s^{-1}. Najveća predviđena konstanta brzine razgradnje klorfenvinfosa od $30{,}21\cdot10^{-3}$ s^{-1} postiže se pri pH 4,00 i [M]:[H_2O_2]=1:200. Utvrđeno je da koncentracija oksidansa H_2O_2 ima znatan utjecaj na proces razgradnje klorfenvinfosa, dok pH nema.

Fotooksidativnom obradom modelne otpadne vode simazina razvijen je model koji dobro opisuje ponašanje sustava (R^2=0,9595) u ispitivanom rasponu parametara. Kinetika razgradnje modelne vode simazina prati kinetiku prvog reda, a dobivene vrijednosti konstante brzine razgradnje (k_{obs}) kreću se od $10{,}3\cdot10^{-3}$ s^{-1} do $37{,}8\cdot10^{-3}$ s^{-1}. Najveća predviđena konstanta brzine razgradnje simazina od $39{,}18\cdot10^{-3}$ s^{-1} postiže se pri pH 5,35 i [M]:[H_2O_2]=1:200. Utvrđeno je da pH i koncentracija imaju znatan utjecaj na proces razgradnje simazina.

Prema dobivenim rezultatima, možemo zaključiti da se sva modelna onečišćivala najbolje razgrađuju na niskim pH vrijednostima (4-5) i pri visokim koncentracijama oksidansa (1:200). UV-C/H_2O_2 proces pokazuje najveću učinkovitost za razgradnju atrazina, a najmanju za razgradnju izoproturona (u ispitivanom rasponu parametara).

6. POPIS SIMBOLA

h- Planckova konstanta

v- frekvencija apsorbiranog zračenja

r_R- ukupna brzina razgradnje organske tvari potaknuta UV/H_2O_2 procesom

r_{UV}- brzina reakcije razgradnje organske tvari UV zračenjem

$r_{H_2O_2}$ - brzina razgradnje vodikovog peroksida

k- broj nezavisnih varijabla ili faktora

L- nivo (razina), broj različitih vrijednosti koje faktor može poprimiti

N- veličina uzorka

y- odabrani odziv procesa (zavisna varijabla)

$x_i \ldots x_k$- kodirane nezavisne varijable

i i j- indeks podataka u uzorku

β_0- nulti član

β_i- koeficijent linearnog utjecaja (prvog reda)

β_{ii}- koeficijent kvadratnog utjecaja (drugog reda)

β_{ij}- koeficijent interakcije

ε'- nasumična pogreška koja dozvoljava odstupanja između predviđene i mjerene vrijednosti

U- napon

I- jačina struje

I_0- inducirani protok fotona UV zračenja

x_1- varijabla 1, početna pH vrijednost

x_2- varijabla 2, koncentracija oksidansa H_2O_2

k_{obs}- konstanta brzine razgradnje

R_{LR}^2- koeficijent determinacije linearne regresije

R^2- regresijski koeficijent

R_{adj}^2- korigirani regresijski koeficijent

SS- suma kvadrata odstupanja svih mjerenja od njihove aritmetičke sredine (engl. *Sum Of Squares*)

df- stupnjevi slobode (engl. *Degree Of Freedom*)

MSS- aritmetička sredina sume kvadrata odstupanja (engl. *Mean Of Sum Squares*)

F omjer- rezultat analize varijance koji potvrđuje ili ne postojanje razlika između istraživanih uzoraka

p- stupanj značajnosti

7. LITERATURA

1. The United Nations World Water Development Report 2014, Water And Energy, Volume 1, 2014., UNESCO CLD, Paris, 2014., 22-28

2. B.A. Wols, C.H.M. Hofman-Caris, Review Of Photochemical Reaction Constants Of Organic Micropollutants Required For UV Advanced Oxidation Processes In Water, Delft University of Technology, Netherlands, 2012.

3. V. Geissena, H. Molb, E. Klumppc, G. Umlaufd, M. Nadale, M. van der Ploega, S. van de Zeea, C. J.Ritsemaa, Emerging Pollutants In The Environment: A Challenge For Water Resource Management, u: International Soil and Water Conservation Research 3, 2015., 57-65

4. M. Petrović, V. Tomašić, J. Macan, Zagađenje okoliša, u: M. Kaštelan Macan, M. Petrović, Analitika okoliša, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.

5. M. la Farre, S. Perez, L. Kantiani, D. Barcelo, Fate And Toxicity Of Emerging Pollutants, Their Metabolites And Transformation Products In The Aquatic Environment, u: Trends in Analytical Chemistry, Vol. 27, No. 11, 2008, Barcelona, Spain, 2008., 991-1007

6. Direktiva 2013/39/EU Europskog parlamenta i vijeća, 2013., preuzeto sa: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=CELEX:32013L0039&from=EN (pristup lipanj 2016.)

7. http://www.pestrid.hr/ (pristup lipanj 2016.)

8. http://www.pesticidi-edukacija.com (pristup lipanj 2016.)

9. Moon-Sun Kim, Byung-Woo Kim, Photodegradation Of Alachlor With The TiO_2 Film Immobilised On The Glass Tube In Aqueous Solution, u: Chemosphere 53, 2003., 765–771

10. World Health Organization, Alachlor In Drinking-Water, u: Guidelines For Drinking-Water Quality, 2nd ed. Vol.2. Health Criteria And Other Supporting Information, Geneva, 1996.

11. United States Environmental Protection Agency, Registration Eligibility Decision for Alachlor, Washington D.C., 1998.

12. Z. Qiang, C. Liu, B. Dong , Y. Zhang, Degradation Mechanism Of Alachlor During Direct Ozonation And O_3/H_2O_2 Advanced Oxidation Process, u: Chemosphere 78, 2010., 517–526

13. United States Environmental Protection Agency, Decision Documents for Atrazine, Washington D.C., 2006.

14. N. Shamsedini, M. Ali Baghapour, M. Dehghani, S. Nasseri, Photodegradation of Atrazine by Ultraviolet Radiation in Different Conditions, u: Health Sci Surveillance Sys Vol 3, No 3, 2015.

15. H. Chena, E. Bramantib, I. Longoc, M. Onorb, C. Ferrari, Oxidative Decomposition Of Atrazine In Water In The Presence Of Hydrogen Peroxide Using An Innovative Microwave Photochemical Reactor, u: Journal of Hazardous Materials 186, 2011., 1808-1815

16. A. Moncada, Environmental Fate Of Diuron, Environmental Monitoring Branch Department of Pesticide Regulation, 2004.

17. United States Environmental Protection Agency, Registration Eligibility Decision for Diuron, Washington D.C. 2003.

18. K. Macounová, H. Krýsová, J. Ludvık, J. Jirkovský, Kinetics Of Photocatalytic Degradation Of Diuron In Aqueous Colloidal Solutions Of Q-TiO2 Particles, u: Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry 156, 2003., 273-282

19. Scientific Committee on Health and Environmental Risks, Cybutryne (Irgarol), 2011.

20. N. C. Maragou, N. S. Thomaidis, M. A. Koupparis, Optimization and Comparison of ESI and APCI LC-MS/MS Methods: A Case Study of Irgarol 1051, Diuron, and their Degradation Products in Environmental Samples, u: Journal of the American Society for Mass Spectrometry 22, 2011., 1826-1838

21. V. A. Sakkas, D. A. Lambropoulou, T. A. Albanis, Photochemical Degradation Study Of Irgarol 1051 In Natural Waters: Influence Of Humic And Fulvic Substances On The Reaction, u: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 147, 2002., 135–141

22. K. Lei, N. Lei, V. Tsang, Z. Cai, K. M.Y. Leung, M. Lam, A Mechanistic Study On The Photodegradation Of Irgarol-1051 In Natural Seawater, u: Marine Pollution Bulletin, 2008.

23. World Health Organization, Isoproturon in Drinking-water, Geneva, 1996., u: Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol.2. Health criteria and other supporting information, Geneva, 1996.

24. S. Parra, V. Sarria, S. Malato, P. Péringer, C. Pulgarin, Photochemical Versus Coupled Photochemical–Biological Flow System For The Treatment Of Two Biorecalcitrant Herbicides: Metobromuron And Isoproturon, u: Applied Catalysis B: Environmental 27, 2000., 153-168

25. M.I. Maldonado, S. Malato, L.A. Perez-Estrada, W. Gernjak, I. Oller, X. Domenech, J. Peral, Partial Degradation Of Five Pesticides And An Industrial Pollutant By Ozonation In A Pilot-Plant Scale Reactor, u: Journal of Hazardous Materials B138, 2006., 363-369

26. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chlorfenvinphos#section=Top (pristup lipanj 2016.)

27. Toxicological Profile For Chlorfenvinphos, U.S. Department Of Health And Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1997.

28. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/simazine#section=Top (pristup lipanj 2016.)

29. United States Environmental Protection Agency, Registration Eligibility Decision for Simazine, Washington D.C., 2006.

30. Wastewater Management - A UN Water Analytical Brief, 2012.

31. Zakon o vodama, Narodne novine (N.N. 153/09 i 130/11), preuzeto sa www.nn.hr (pristup lipanj 2016.)

32. http://www.waterencyclopedia.com/Tw-Z/Wastewater-Treatment-and-Management.html (pristup lipanj 2016.)

33. Z. Prelec, Obrada otpadnih voda, Inženjerstvo zaštite okoliša, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preuzeto sa http://www.riteh.uniri.hr/zav_katd_sluz/zvd_teh_term_energ/katedra4/Inzenjerstvo_zastite_okolisa/8.pdf (pristup lipanj 2016.)

34. A. Sonune, R. Ghate, Developments In Wastewater Treatment Methods, u: Desalination 167, 2004., 55-63

35. G. Centi, S. Perathoner, Chapetr 10: Advanced Oxidation Processes in Water Treatment, u: Handbook Of Advanced Methods And Processes In Oxidation Catalysis, London, 2014.

36. M. I. Litter, Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, u: Handbook Of Enviromental Chemistry Vol. 2, Part M, 2005., 325–366

37. A.S. Stasinakis, Use Of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) For Wastewater Treatment – A Mini Review, u: Global NEST Journal, Vol 10, No 3, 2008., 376-385

38. M. Cavazzuti, Optimization Methods: From Theory to Design, pringer-Verlag, Berlin 2013.

39. S. Pfaff, B. Salopek, Primjena planiranja eksperimenata u oplemenjivanju mineralnih sirovina, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2004.

40. A. I. Khuri, S. Mukhopadhyay, Response Surface Methodology, u: WIREs Computational Statistics Volume 2, 2010, 128- 149

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 27. veljače 1990. u Koprivnici. Osnovnu školu završila sam 2004., nakon čega sam upisala srednju strukovnu školu, smjer farmaceutski tehničar i završila je 2008. Preddiplomski studij Primijenjene kemije, na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, upisala sam 2011., a završila 2014. Iste godine upisala sam diplomski studij Primijenjene organske kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Bila sam polaznica *Regionalnog Biokampa* u Ljubljani i *Internacionalne škole kromatografije* na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Dobila sam dekanovu nagradu za zapažen studentski znanstveni rad na temu "Fizikalno-kemijska svojstva farmaceutika".