

# Potencijal UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa za remedijaciju voda onečišćenih organskim onečišćivalima

---

Zovko, Leonarda

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:149:767801>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



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

**Leonarda Zovko**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2024.**

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

Kandidatkinja Leonarda Zovko

Predala je izrađen završni rad dana: 12. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

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

prof. dr. sc. Šime Ukić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred  
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 17. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ  
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Leonarda Zovko

**Potencijal UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa za remedijaciju voda  
onečišćenih organskim onečišćivalima**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Matija Cvetnić

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. doc. dr. sc. Matija Cvetnić
2. prof. dr. sc. Šime Ukić
3. dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Zagreb, rujan 2024.

*Zahvaljujem se svom mentoru, doc. dr. sc. Matiji Cvetniću, na savjetima, pomoći i usmjeravanju prilikom izrade ovog završnog rada.*

*Zahvale dugujem i prof. dr. sc. Šimi Ukiću za pomoć u pronalasku mentora.*

*Najveće zahvale izražavam svojoj obitelji i prijateljima na neizmjerne podršci i bodrenju tijekom cijelog obrazovanja.*

## SAŽETAK

Napredovanjem tehnologije i sve većim zahtjevima tržišta, povećava se proizvodnja, a time i ispuštanje sve raznovrsnijih onečišćivala u okoliš, što zahtijeva njihovo nužno zbrinjavanje. Iako koncentracije neželjenih supstanci koje završavaju u otpadnim vodama mogu biti vrlo niske, gotovo zanemarive, itekako mogu predstavljati opasnost za okoliš u cjelini uslijed njihove trajne izloženosti. U ovom će se radu staviti naglasak na organske onečišćujuće tvari u vodenom mediju i načine na koje se iste mogu izolirati, ukloniti ili im smanjiti koncentraciju do dozvoljenih granica.

Jedna od modernijih i učinkovitijih tehnika uklanjanja organskih onečišćujućih tvari iz medija upravo su napredni oksidacijski procesi, NOP (engl. *advanced oxidation processes*, AOPs). Radi se o procesima koji se koriste u slučajima kada konvencionalne metode uklanjanja štetnih tvari ne pokazuju zadovoljavajuće rezultate. U ovom će se radu ispitati potencijal UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> fotokemijskih procesa u kojima dolazi do razaranja onečišćivala na temelju kombinacije učinaka oksidansa i ultraljubičaste svjetlosti. Naime, dolazi do stvaranja visokoreaktivnih radikala koji su u mogućnosti djelomično ili u potpunosti razgraditi organske onečišćujuće tvari do jednostavnih produkata koji ne predstavljaju opasnost po okoliš.

**Ključne riječi:** fotokemijski procesi, organska onečišćivala, remedijacija voda

## ABSTRACT

With the advancement of technology and increasing demands of the market, the production increases, so as the release of more diverse pollutants into the environment, which requires their necessary disposal. Although the concentrations of unwanted substances that end up in wastewater can be very low, almost negligible, they can represent a great danger to the environment as a whole, due to their permanent exposure. In this paper, emphasis will be placed on organic pollutants in the water medium and the ways in which they can be isolated, removed or their concentration can be reduced to permissible limits.

One of the modern and effective techniques for removing organic pollutants from the media are advanced oxidation processes, AOPs. These processes are used in cases where conventional methods of removing harmful substances do not show satisfactory results. This paper will examine the potential of UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> photochemical processes in which the destruction of pollutants occurs based on a combination of oxidants and ultraviolet light effects. The creation of highly reactive radicals, that are able to partially or completely break down organic pollutants into simple products that do not represent a danger to the environment, occurs.

**Keywords:** fotochemical processes, organic pollutants, water remediation

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. ORGANSKE ONEČIŠĆUJUĆE TVARI U VODI .....	3
2.1. Postojana organska onečišćivala .....	3
2.2. Izvori onečišćenja.....	4
2.3. Kruženje i postojanost onečišćivala .....	5
3. ZAŠTITA VODA.....	7
3.1. Europska direktiva o vodama.....	7
3.2. Stockholmska konvencija .....	7
4. KONVENCIONALNE METODE OBRADJE VODA .....	9
4.1. Biološki procesi.....	10
4.2. Fizikalno-kemijski procesi.....	11
5. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI.....	14
5.1. Podjela procesa.....	15
5.2. Potencijali oksidansa .....	17
5.3. Fotokemijski procesi .....	18
5.3.1. UV zračenje .....	18
5.3.2. UV-C/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	20
5.3.3. UV-C/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> .....	22
5.4. Utjecaji na procese .....	23
5.5. Potencijal procesa.....	28
6. ZAKLJUČAK .....	30
7. LITERATURA.....	31
Životopis .....	35



# 1. UVOD

Voda prekriva čak 75 % Zemljine površine i najveći je prirodni resurs bez koje bi svijet i postojanje na planeti bilo nezamislivo. Integralni je dio ekosustava i povezuje okoliš u cjelini. Pristupačnost vode određuje kvalitetu života i gospodarsku snagu zajednice [1]. Održavanje života na Zemlji ovisi o adekvatnoj dostupnosti vode prihvatljive kvalitete. Osim primarne svrhe, ima sve izraženiju primjenu u industriji. Odmicanjem tehnologije i sve većim zahtjevima tržišta, povećava se proizvodnja i ispuštanje sve raznovrsnijih onečišćivala u okoliš što zahtijeva prijeko potrebno smanjenje emisija štetnih tvari i njihovo zbrinjavanje. Tako, iz ekoloških razloga, voda postupno služi kao alternativa organskim otapalima u mnogim procesnim jedinicama. Borba protiv onečišćenja voda proporcionalno raste s gospodarskim rastom i razvojem. Stoga, sve su izraženije posljedice antropogenog utjecaja na promjene u kvaliteti vode te na zdravstvene, poljoprivredne i industrijske razmjere. Iako na izlazu iz industrijskog procesa slijedi pročišćivanje prije ispuštanja u recipijent, nerijetko kao produkti izlaze i toksične kemikalije u velikim koncentracijama koje se teško uklanjaju.

Općenito, postoje dvije vrste organskog onečišćenja vodenog okoliša. Prve od njih rezultat su tehnološkog napretka, odnosno uključuju tvari koje izvorno ne postoje u prirodi. Posebno su opasne i ozbiljne stabilne tvari niske topljivosti u otpadnim vodama jer formiraju sloj debljine svega jedne molekule na granici faza, a znatno otežavaju prijenos tvari i energije. Druga je vrsta karakterizirana tvarima koje služe kao hranjive tvari u biosferi, a mogu se metabolizirati od strane živih organizama. Iako su manje toksične, djeluju kao onečišćujuće tvari kada njihove koncentracije prelaze kritične vrijednosti, čime narušavaju biološku ravnotežu u vidu interakcija populacija različitih vrsta [2].

Kako bi se spriječilo narušavanje osjetljive ravnoteže ekosustava, zakonskim se propisima reguliraju maksimalno dopuštene količine opasnih i toksičnih spojeva u industrijskim otpadnim vodama. Kvalitetu voda utvrđuju nacionalna ili međunarodna nadležna tijela na temelju mikrobioloških i toksikoloških kriterija. U Republici Hrvatskoj granične su vrijednosti i pokazatelji kakvoće industrijskih otpadnih voda uređene Zakonom o zaštiti okoliša (NN 80/13), Zakonom o vodama (NN 153/09; 63/11; 130/11; 56/13 i 14/14), Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (80/13) te Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 73/13; 151/14).

Na temelju brojnih ispitivanja, dokazano je da je uklanjanje organskih onečišćujućih tvari u konvencionalnim uređajima nedovoljno jer ne dolazi do potpune razgradnje spojeva koji, posljedično, završavaju u prirodnim vodotokovima. Tu nastupaju napredni oksidacijski procesi, NOP (engl. advanced oxidation processes, AOPs), u kojima se organska tvar oksidira hidroksil radikalima u blagim procesnim uvjetima, odnosno pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Procese karakterizira izrazito agresivna priroda koja rezultira djelomičnom ili potpunom mineralizacijom organskih onečišćivala [3].

## 2. ORGANSKE ONEČIŠĆUJUĆE TVARI U VODI

Većina spojeva koji sadrže ugljik u svojoj strukturi smatraju se organskim, uz iznimke dviju jednostavnih molekula: ugljikovog monoksida (CO) i ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>). Kemija organskih spojeva poprilično je raznolika i širokog spektra, od ugljikovodika (alkani, alkeni, alkini, aromatski spojevi), alkohola, fenola, aldehida i ketona, karboksilnih kiselina i njihovih derivata, sintetskih polimera pa sve do složenih ugljikohidrata, aminokiselina i proteina. Organske molekule imaju izraženiju sposobnost stupanja u kemijske i biokemijske reakcije s porastom polarnosti, pa tako često sadrže funkcionalne skupine (-OH, -NO<sub>2</sub>, -CHO) koje doprinose istoj budući da kisikov atom privlači na sebe elektrone sa susjednog ugljikovog atoma [4].

### 2.1. Postojana organska onečišćivala

U ovom će se odlomku predstaviti postojana organska onečišćivala (engl. *persistent organic pollutants*, POPs). To su organske onečišćujuće tvari koje se mogu prenositi na velike udaljenosti iz različitih izvora onečišćenja, a karakterizira ih neuobičajeno dugo prisustvo u ekosustavu. Imaju sposobnost (bio)akumulacije unutar tkiva vodenih bića čime ometaju hranidbeni lanac i izazivaju negativne zdravstvene utjecaje u trenutku djelovanja, a potencijalno doprinose štetnim posljedicama i za budućnost [5]. Opću zabrinutost za okoliš potkrepljuje činjenica da dokazano dolazi do nakupljanja relativno visokih koncentracija POPs-a u organizmima i na samom vrhu vodenog hranidbenog lanca [4].

Jedne su od njih policiklički aromatski ugljikovodici (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAHs) koji dopijevaju u okoliš izlivanjem sirove nafte i izgaranjem fosilnih goriva. Prema tome, razlikuju se pirogeni i petrogeni PAHs. Izvori su pirogenih PAHs šumski požari i duhanski dim, a nastaju nepotpunim izgaranjem organskih tvari. Petrogeni PAHs prisutni su u proizvodima fosilnih goriva iz izvora sirove nafte i ugljena. Dopijevaju u okoliš prvenstveno iz kanalizacije, optjecanjem s cesta i curenjem ulja [6].

Nadalje, u skupinu POPs-a ulaze i poliklorirani bifenili (engl. *polychlorinated biphenyls*, PCBs) koji završavaju u vodama nemarnim odlaganjem proizvodnog otpada.

Poliklorirani benzodioksini (engl. *polychlorinated dibenzodioxins*, PCDDs) s izuzetno toksičnim predstavnikom skupine dioksinom ne proizvode se komercijalno, nego nastaju kao neželjeni nusprodukti.

Valja spomenuti i poliklorirane dibenzofurane (engl. *polychlorinated dibenzofurans*, PCDFs) koji nastaju izgaranjem plastike i kloriranog otpada, i polibromirane bifenile (engl. *polybrominated biphenyls*, PBBs), spojeve koji djeluju kao usporivači gorenja.

Veliku skupinu organskih onečišćivala čine i izrazito postojani insekticidi. Prepoznatljivi su organoklorni insekticidi koji djeluju kao živčani otrovi, a koriste se za kontrolu poljoprivrednih štetočina i parazita na farmama životinja. Uz to, probleme stvaraju i organofosforni insekticidi koji su uz primarnu namjenu suzbijanja kukaca koji prenose biljne ili zarazne bolesti, korišteni kao i nervni plinovi za kemijsko ratovanje.

U POPs skupinu ulaze još i fenoksi herbicidi, fungicidi, deterdženti i klorfenoli. Klorfenoli se koriste kao dezinficijensi, konzervansi za drvo u šumskoj industriji, a izvori su onečišćenja otpadnih voda iz tvornice celuloze.

Posebnu pažnju treba skrenuti na sve brojnije farmaceutske proizvode u skladu s sve bržim razvojem medicine, a koji nerijetko završavaju u vodama. Primjerice, snažan estrogen etinilestradiol (EE2) pokazuje zabrinjavajuću postojanost u površinskim vodama, a u interakcijama s drugim estrogenima, može uzrokovati neplodnost i feminizaciju riba [4].

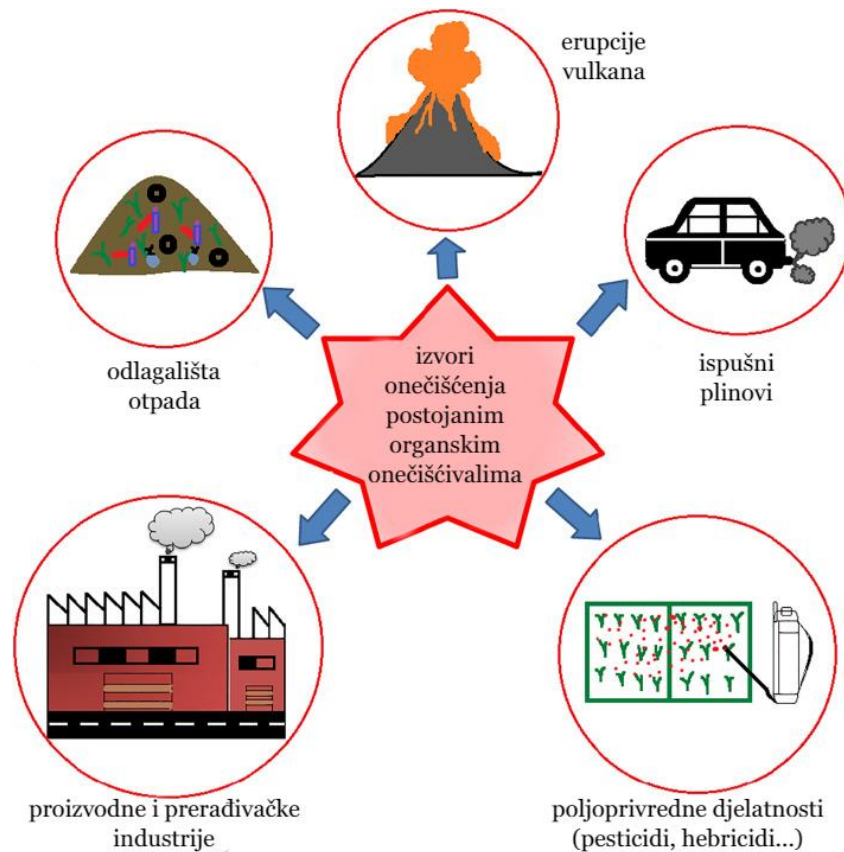
## 2.2. Izvori onečišćenja

Brojni su izvori emisije organskih onečišćivala u vode (slika 1) [5], a najizraženiji su oni iz industrija (farmaceutskih, petrokemijskih, prehrambenih) i poljoprivrednih farmi, pa sve do onih nastalih u svakodnevnim aktivnostima u kućanstvima neophodnima za život [7].

Valja spomenuti i odlagališta otpada, a posebice ona koja se nalaze u nepovoljnom geološkom i hidrološkom položaju čime se povećava rizik onečišćenja podzemnih voda. Potkrijepit će se ovaj primjer smetlištem Jakuševac koji predstavlja najteži ekološki problem u gradu Zagrebu, smještenog 5 km od centra grada i tek 200 m od korita rijeke Save. Identificirani su u podzemnim vodama raznovrsni organski ksenobiotici antropogenog i biološkog otpada koji pokazuju povećanu otpornost na kemijsko-biološku razgradnju i slabiju adsorpciju, odnosno dobru pokretljivost na tlu [8].

Uz pojam organskih onečišćivala koja završavaju u vodenim medijima najčešće vežemo one umjetnog (antropogenog) porijekla, a to su farmaceutici i proizvodi za osobnu njegu, antibiotici i pesticidi. Navedene supstance predstavljaju opasnost za vodu i organizme u njoj i zahtijevaju intervenciju. Ukoliko se ne eliminiraju iz određenih voda, iste neće biti valjane za predviđenu uporabu, a daljnjim kruženjem tvari, kao što je već spomenuto, mogu napredovati i u štetnije na način da reagiraju s tvarima iz okoliša. Primjerice, u samim procesima obrade

vode (više u sljedećim poglavljima), primjenjuju se klorirani dezinficijensi koji u kontaktu s organskim tvarima u određenim uvjetima mogu proizvesti toksične nusprodukte (engl. *disinfection byproduct*, DBPs). Najviše proučavan dezinficijenski nusprodukt u procesima obrade pitke vode je trihalometan (THM). Ako spomenuti nusprodukti inhalacijski ili oralno završe u ljudskom organizmu, povećan je rizik od oboljenja od brojnih bolesti uključujući i karcinom, budući da većinu DBPs karakteriziraju mutagena, biotoksična i kancerogena svojstva [7].



Slika 1. Izvori onečišćenja okoliša postojanim organskim onečišćivalima.

### 2.3. Kruženje i postojanost onečišćivala

Onečišćujuća tvar u vodenom mediju može biti prisutna u različitim stanjima. Ako je tvar topljiva u vodi, jasno, radit će se o otopini. S druge strane, ako su iste netopljive u vodi, radit će se o suspenziji (plin/čestice/kapljice suspendirane u vodi) u kojoj je disperzna faza u krutom, tekućem ili plinovitom stanju, a kontinuirana je faza voda. Ovisno o svojstvima disperzne faze, posebice gustoće, čestice se mogu zadržavati na površinama ili pasti na dno voda. Tako, kapljice onečišćujuće tvari mogu plutati na površini, a u interakciji s grubim česticama često

bivaju odnesene na sediment. Takav je slučaj prisutan kod onečišćenja voda naftom budući da su rafinerijski produkti nastali iz procesa frakcijske destilacije različitih gustoća.

Onečišćujuće tvari mogu se prenositi na različite udaljenosti od izvora onečišćenja, ovisno o njihovoj koncentraciji, postojanosti, stabilnosti i agregatnom stanju, ali i o vanjskim uvjetima. Sudbina opstanka onečišćivala u vodi ovisi i o drugim fizikalnim svojstvima. Spojevi s malom stabilnošću, kao i hlapljivi spojevi, skloni su otapanju u vodi. Polarnost je važno svojstvo pri određivanju distribucije i postojanosti. Hidrofilni spojevi imaju tendenciju otapanja i raspodjeli po površinskim vodama, dok se lipofilni spojevi povezuju s česticama, najčešće adsorbiraju na sedimentima čime sprječavaju mobilnost i dostupnost vodenim organizmima, iako se mogu pronaći na površinama u sklopu površinskih uljnih filmova. Nije još posve istraženo u kojoj mjeri organizmi imaju sposobnost izravne adsorpcije štetne tvari ili je, pak, neophodan prvotan prijelaz onečišćivala u vodeni medij. To ovisi o samoj prirodi kemikalije, prirodi površina, snazi vezanja, temperaturi, pH i sadržaju kisika u okolnoj vodi. Sadržaj kisika važan je parametar pri definiranju brzine kemijske i biokemijske transformacije, a njegovim se opadanjem oksidativne transformacije zamjenjuju reduktivnim.

Najveći problem predstavlja relativno brzo kruženje štetnih tvari u ekosustavima u slučaju kada postoje organske onečišćujuće tvari uđu u vodeni prehrambeni lanac te bivaju prenesene migrirajućim životinjama na poprilično velike udaljenosti [4].

## 3. ZAŠTITA VODA

### 3.1. Europska direktiva o vodama

Europska direktiva o vodama projekt je suradnje Europskog parlamenta i Vijeća europske unije koja djeluje na snazi od 2000. godine, a svrha joj je uspostava okvira za zaštitu kopnenih površinskih, obalnih, podzemnih i prijelaznih voda. Politika je Zajednice neprestano raditi na očuvanju, održavanju, zaštiti i unapređenju kvalitete okoliša uz razumno korištenje prirodnih bogatstava. Uz to što se politika djelovanja temelji na načelima opreznosti i preventivnog djelovanja, uspostavljeno je i načelo „onečišćivač plaća“. Težnja je ove Direktive uklanjanje prioriternih opasnih tvari i doprinos postizanju koncentracija tvari u vodenom okolišu u onim intervalima vrijednosti u kojima se pojavljuju u prirodnom stanju. Definišu se opasne tvari na prioriternoj listi zasnovanoj na potencijalnim štetnim posljedicama kao i procjeni rizika, te na temelju posebnih mjera za prevenciju njihova onečišćenja, uključujući i njihovu potpunu eliminaciju [9].

### 3.2. Stockholmska konvencija

Države svijeta usvojile su Stockholmsku konvenciju o postojanim organskim onečišćivačima, 2001. godine, kad ju je potpisala i Republika Hrvatska, a stupila je na snagu 2004. godine. Cilj je sporazuma na prvom mjestu zaštita zdravlja ljudi i okoliša definiranjem mjera kojima se uklanja ili smanjuje ispuštanje štetnih organskih spojeva. Propisane su restrikcije koje obuhvaćaju zabranu proizvodnje i potrošnje pojedinih vrsta kemikalija. Shodno tome, na konvenciji su spojevi POPs-a svrstani u tri kategorije (pesticidi, industrijske kemikalije i nusprodukti), a detaljan popis postojanih organskih onečišćujućih tvari i podjele unutar navedenih kategorija mogu se uočiti u tablici 1. [10] Prvobitno je na popisu bilo svega 12 POPs-ova, no daljnjim istraživanjem i razvojem ti su se popisi proširivali [10]. Prema dopuni iz 2022. godine, najnoviji spojevi koji su postali dio spisa POPs-a su perfluoroheksan sulfonske kiseline (PFHxS), njezine soli i srodni spojevi [11].

Tablica 1. Popis postojećih organskih onečišćivala uvrštenih u dodatke Konvencije.

Dodatak	Tvar	Pesticid	Industrijska kemikalija	Nenamjerna proizvodnja
<b>Dodatak A: Uklanjanje</b>	aldrin	x		
	klordan	x		
	dieldrin	x		
	endrin	x		
	heptaklor	x		
	heksaklorobenzen (HCB)	x	x	
	mireks	x		
	poliklorirani bifenili (PCB)		x	
	toksafen	x		
	klordekon	x		
	heksabromobifenil (HBB)		x	
	heksabromodifenil eter i heptabromodifenil eter		x	
	alfa heksaklorocikloheksan	x		
	beta heksaklorocikloheksan	x		
	lindan	x		
	pentaklorobenzen	x	x	
	tetrabromodifenil eter i pentabromodifenil eter		x	
	tehnički endosulfan i njegovi izomeri	x		
	heksabromociklododekan (HBCD)		x	
	heksaklorobutadien (HCBD)		x	
	poliklorirani naftaleni (PCN)		x	
	pentaklorofenol i njegove soli i esteri (PCP)	x		
	dekabromodifenileter (komercijalna smjesa, c-dekaBDE)		x	
	kratkolančani klorirani parafini (SCCP)		x	
	dikofol	x		
	perfluorooktanska kiselina (PFOA), njezine soli i spojevi srodni PFOA-u			x
<b>Dodatak B: Ograničenja</b>	diklorodifenil-trikloroetan (DDT)	x		
	perfluorooktan sulfonska kiselina (PFOS), njezine soli i perfluorooktan sulfonil fluorid (PFOSF)		x	
<b>Dodatak C: Nenamjerna proizvodnja</b>	poliklorirani dibenzo-p-dioksini (PCDD) / poliklorirani dibenzofurani (PCDF)			x
	heksaklorobenzen (HCB)			x
	poliklorirani bifenili (PCB)			x
	pentaklorobenzen (PeCB)			x
	poliklorirani naftaleni (PCN)			x
	heksaklorobutadien (HCBD)			x



## 4. KONVENCIONALNE METODE OBRADE VODA

Ovisno o vrsti otpadne vode, razlikuju se zakonom propisana pravila o graničnim vrijednostima emisijama onečišćujućih tvari [12].

Dana je podjela otpadnih voda:

- sanitarne – otpadne vode koje se ispuštaju iz stambenih objekata, ugostiteljstava, ustanova, vojnih objekata i ostalih neproizvodnih djelatnosti;
- komunalne – otpadne vode sustava javne odvodnje koju čine sanitarne otpadne vode, a mogu uključivati i industrijske i oborinske otpadne vode;
- oborinske – otpadne vode koje nastaju ispiranjem različitih površina oborinama uz postupno otapanje onečišćivala;
- industrijske – otpadne vode, isključujući sanitarne i oborinske, koje se ispuštaju iz prostora predviđenima za industrijske djelatnosti [13].

U ovisnosti o izvoru, koncentraciji i vrsti onečišćenja, potrebnom stupnju obrade, količini vode koju je potrebno pročistiti i ekonomskim ograničenjima, slijedi odabir odgovarajućeg postupka obrade ili kombinacije više procesa pročišćavanja voda. Redoslijed je optimalnih postupaka izabranih za obradu vode specifičan i razlikuje se od slučaja do slučaja. Ono što uvijek treba slijediti je zahtjev da se prilikom remedijacije iz otpadne vode moraju ukloniti suspendirane čestice i topljive nečistoće te težiti maksimalnoj redukciji akutne toksičnosti [14].

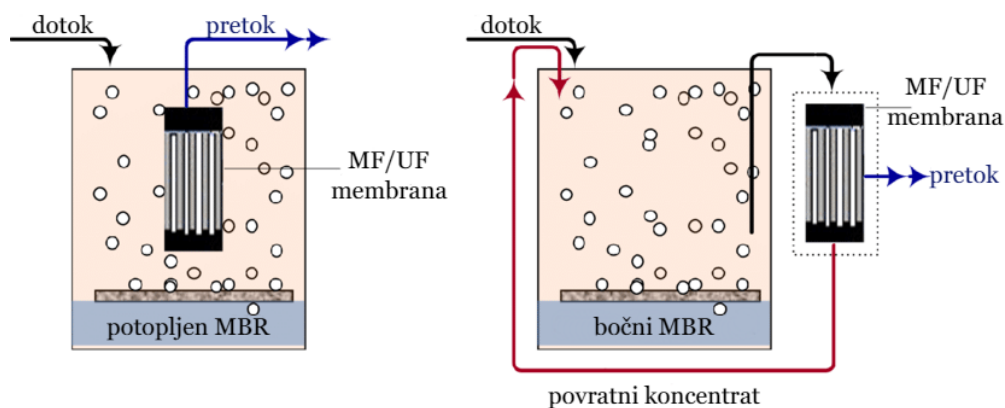
Kako bi izlaz iz postrojenja za obradu bio zadovoljavajući, otpadna se voda valja izložiti primarnom, sekundarnom i tercijarnom stupnju obrade. U primarnom se koraku mehaničkim postupcima uklanjaju grubi materijali pomoću grablji/rešetki, taloženjem, ugušćivanjem, flotacijom, filtracijom i centrifugiranjem. Navedene su fizikalne metode uklanjanja tvari iz vode moguće ako iste nisu topljive u vodi, dok u suprotnom nastupaju složeniji stupnjevi obrada voda. Slijedi sekundarni stadij kojeg karakterizira biološki proces u kojemu se uklanja do 90 % biorazgradivih organskih tvari pomoću aktivnog mulja. U završnom se koraku uklanjanju specifične skupine onečišćujućih tvari koje ostaju zatočene u otpadnoj vodi nakon provedenih stupnjeva obrade, a uključuju fizikalno-kemijske procese, a najčešće je riječ o koagulaciji, oksidaciji i neutralizaciji. Iznimno, u slučajima kada kvaliteta prerađene otpadne vode ni nakon tri koraka ne zadovoljava postavljeni kriterij, podliježe se unaprijedenoj obradi [1, 13].

## 4.1. Biološki procesi

Biološki procesi, ovisno o podrijetlu opadne vode, mogu biti aerobni i anaerobni. Prilikom aerobne mikrobiološke razgradnje, odnosno biooksidacije organskih tvari izražene kao KPK (kemijska potrošnja kisika), nastaju ugljikov dioksid, voda i nerazgradiv ostatak [3, 15]. Aerobni procesi podrazumijevaju razgradnju tvari s aktivnim muljem i biološkim filtrom, a temelje se na mikroorganizmima koji vlastitim enzimskim metabolizmom razgrađuju onečišćenja prisutnih u vodi.

Konvencionalni procesi s aktivnim muljem, najčešće korišteni biološki postupci obrade, u usporedbi s naprednim oksidacijskim procesima, imaju relativno niske procesne troškove, jednostavnu izvedbu uređaja i visok stupanj eliminacije ukupne suspendirane tvari. Ove ih prednosti čine jednim od ekološki najprihvatljivijih procesa obrada otpadnih voda. Međutim, potrebno je spomenuti i negativne strane ovih procesa, a to su izrazito velike potrošnje energije zbog kontinuirane aeracije, proizvodnja velikih količina mulja čime zahtijevaju dodatnu obradu prije odlaganja te stvaranje pjene koja znatno usporava i ometa tijekom taloženja [3].

Valja istaknuti i modificiranu metodu konvencionalnih metoda obrade voda, a to je membranski bioreaktor (MBR) koji uz obradu pomoću aktivnog mulja, primjenjuje i membransku filtraciju [3]. Moguće su različite izvedbe membranskog bioreaktora koje se mogu uočiti na slici 2 [16]. Uz ovu se nadogradnju postiže učinkovitija separacija, što se očituje u produktima vrlo niskih koncentracija bakterija, organskih spojeva i ukupnih suspendiranih čestica i mogućnošću potpune kontrole hidrauličkog vremena zadržavanja. MBR tehnologije djelotvorno eliminiraju organska onečišćivala koja su otporna na samu obradu aktivnim muljem. Najveći je nedostatak, a time i ograničenje MBR sustava, prilično visok trošak u sklopu potrebne energije koja se koristi za zračno provjetranje membrane, u usporedbi s ostalim metodama utemeljenima na aktivnom mulju [3].



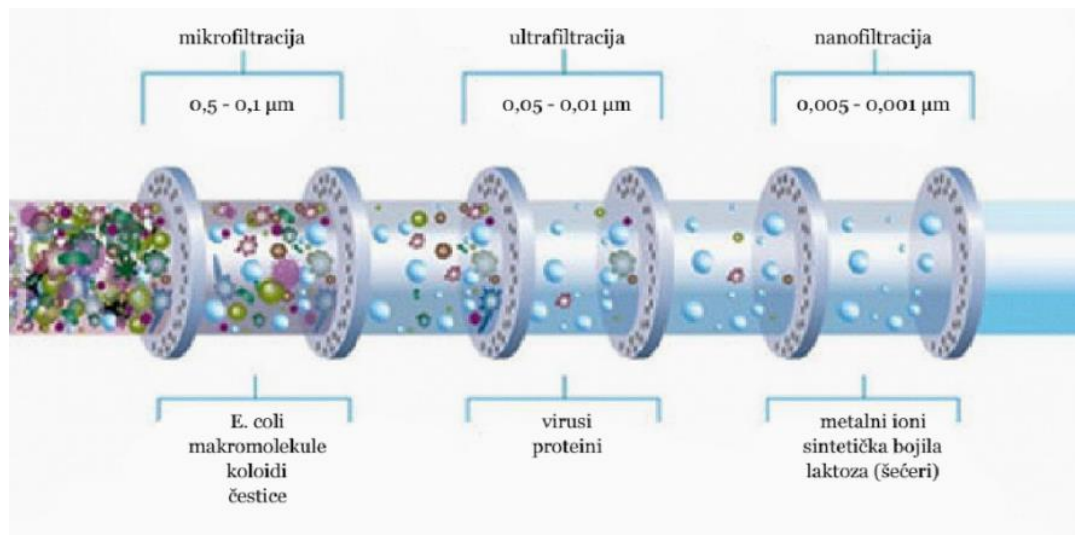
Slika 2. Potopljena i bočna izvedba membranskog bioreaktora.

S druge strane, tu su i anaerobni procesi razgradnje organske tvari u kojima se onečišćujuće tvari razgrađuju mikrobiološkim procesima bez prisutnosti kisika. Produkti su proizvodnje, u ovom slučaju, ugljikov dioksid, metan i voda, uz dosta manje neželjenih nusprodukata nego kod aerobnog procesa. Prednosti su anaerobnih procesa mogućnost čišćenja jako opterećenih otpadnih voda, znatnije manja proizvodnja mulja uslijed usporenog rasta mikroorganizama i oslobađanje energije iz metana. Ipak, ove procese karakterizira manja učinkovitost zbog nemogućnosti provedbe oksidacije dušikovih spojeva, i veća osjetljivost na male promjene procesnih parametara od onih aerobnih [3].

#### 4.2. Fizikalno-kemijski procesi

Fizikalno-kemijski procesi obrade otpadne vode uključuju membranske separacijske procese, adsorpcije, spaljivanja, elektrolitičke obrade, kemijske oksidacije i druge [1, 17]. Pomoću ovih je metoda moguće postići visok stupanj uklanjanja suspendirane tvari, bojila i mutnoće. No, javljaju se smetnje kod razgradnje organskih indikatora KPK-a i BPK-a, čime pokazuju nizak detoksifikacijski potencijal. Zbog toga, zahtijevaju prilagođavanje dodatkom velikih količina reagensa, što rezultira izrazito velikom količinom otpadnog mulja. Stoga su ovi procesi pronašli svrhu u okvirima predobrade biološkim procesima ili naprednim oksidacijskim procesima [18].

**Membranski procesi**, koji su pogodni za razaranje složenih organskih onečišćivala sintetskog podrijetla, razlikuju se po mehanizmu polupropusnih membrana. Omogućavaju prolaz česticama određene veličine uz zadržavanje čestica većih veličina. Metoda funkcionira tako što tijekom pročišćavanja voda difundira kroz odabranu membranu, dok se onečišćivala sakupljaju s druge strane separacijske membrane. Postoje mikro-, mezo- i makroporozni pregradni slojevi u sklopu membrana koji su pogodni redom za nano- (NF), ultra- (UF) i mikrofiltraciju (MF) (slika 3.) [13]. Ultrafiltracija koristi se kao predtretman u remedijaciji vode, dok nanofiltracija prethodi procesu reverzne osmoze, a koristi se poslije ultrafiltracije. Ove su metode pogodne za procese koji se odvijaju pri blagim uvjetima koji zahtijevaju kontinuiranu izvedbu, a karakterizira ih manja energetska potrošnja i dobro kombiniranje s ostalim separacijskim postupcima. Međutim, veliki je nedostatak prilično kratak vijek trajanja (tek od 5 do 10 godina), a treba spomenuti i nisku selektivnost, veliku osjetljivost uređaja na promjenu uvjeta i problematiku vezanu uz taloženje tvari na porama membrane čime posljedično opada učinkovitost uređaja [1, 3].



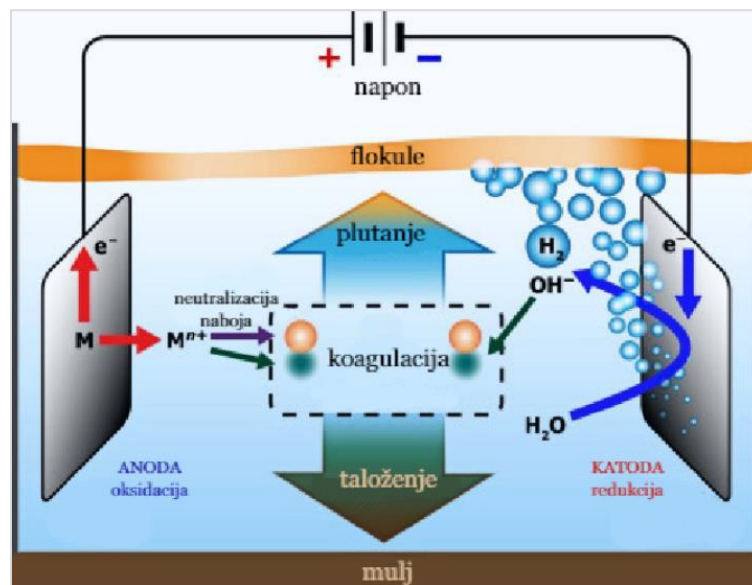
Slika 3. Učinkovitost uklanjanja onečišćivala nano-, ultra- i mikrofiltracijom.

Tijekom procesa **adsorpcije** koriste se zeoliti, gline, aktivni ugljen i različiti sintetički polimeri kao adsorbensi koji se mogu pojavljivati u granuliranom i praškastom obliku. Naime, na osnovi sile koja se javlja između adsorbensa i čestice koja se adsorbira, razlikuju se dvije vrste adsorpcijskih separacijskih procesa, a to su kemisorpcija i fizička adsorpcija. Organski spojevi, posebice farmaceutici, pokazuju dobra sorpcijska svojstva. Djelotvornost procesa ovisi o strukturi i površinskom afinitetu adsorbensa i adsorbata (tvari koje se uklanjaju iz onečišćene vode), pH i temperaturi vodenog medija i vremenu zadržavanja. Ono što ističe ovaj postupak jest relativno jednostavna i prilagodljiva provedba, visok stupanj pročišćavanja te neosjetljivost na toksične tvari. Proces je adsorpcije primjenjiv za razrijeđene otopine, odnosno za otopine s niskim koncentracijama specifičnog onečišćivala. No, visoke cijene aktivnog ugljena i nužno zbrinjavanje vode nakon uporabe sužavaju njeno korištenje [1, 3, 17].

Treba spomenuti i samu tehniku **spaljivanja** koju definira proces izgaranja organskih onečišćivala u vodenom mediju, pri čemu su produkti ove termičke obrade ugljikov dioksid, voda i krutina inertnog materijala. Toplinsko uništavanje provodi u specifičnim zatvorenim pećima pri čemu se vrši visokotemperaturno izgaranje (750 °C - 870 °C) uz regulaciju protoka goriva i zraka. Tijekom oksidacije, odnosno toplinske degradacije, dolazi do uništavanja molekulske strukture organskih štetnih tvari [1].

Od velikog su značaja i **elektrolitički procesi** obrada onečišćenih voda od kojih treba istaknuti (reverznu) elektrodijalizu i elektrokoagulaciju. Općenito, prilikom elektrolize dolazi do prijenosa čestica koje se gibaju između dvije elektrode potaknutog indukcijom električne struje. Odvija se proces u kojemu negativna elektroda, katoda, privlači katione gdje dolazi do redukcije, dok pozitivna elektroda, anoda, privlači na sebe anione gdje dolazi do njihove

oksidacije [1]. Ove metode ekološki su i ekonomski prihvatljive, neosjetljive na toksične tvari, ne zahtijevaju nužno razrjeđenje otpadne vode niti prilagodbu pH, kao ni dodavanje kemikalija. Uz to, daljnja je obrada, odnosno uklanjanje nastalog onečišćenja znatno brže nego kod bioloških procesa [20]. U elektrodijalizi sustav je sačinjen od određenog broja naizmjeničnih anionskih i kationskih membrana koje sadrže selektivne ionsko-izmjenjivačke smole. Kationska izmjenjivačka membrana permeabilna je samo za pozitivne, a anionska samo za negativne ione. Ograničenje procesa veže se uz veličinu i jakost onečišćujućih tvari, pa nije prikladan za velike i slabo ionizirane čestice. Kod reverzne se elektrodijalize naizmjenično mijenja polarnost čime se sprječava nagomilavanje ugušćene otopine i organskog taloga na površini membrane. Elektrokoagulacijom se na osnovi kontinuiranog otapanja metalnih elektroda oslobađaju metalni ioni koji neutraliziraju naboje onečišćivala u vodi. Najčešće se radi o aluminijevim i željeznim ionima koji uzrokuju nakupljanje, odnosno koagulaciju koloidnih čestica koje se u daljnjoj obradi vrlo jednostavno uklanjaju iz vode [1]. Proces je elektrokoagulacije prikazan na Slici 4 [21].

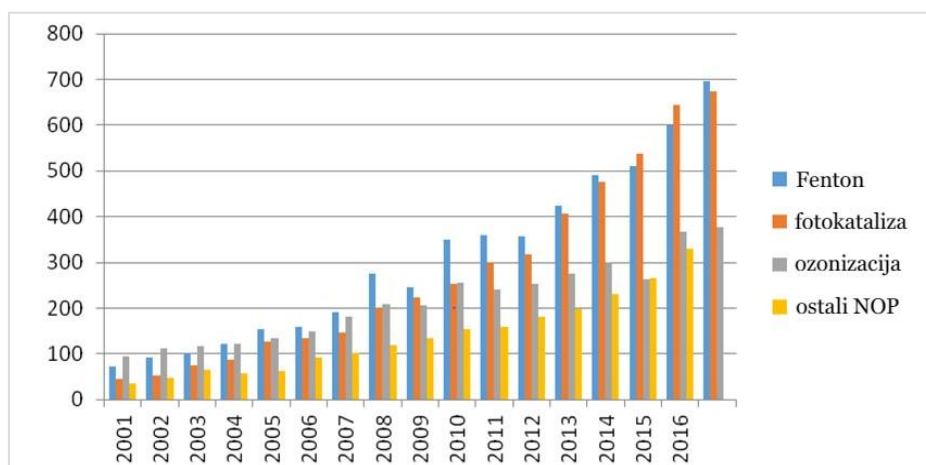


Slika 4. Proces elektrokoagulacije.

## 5. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Napredni oksidacijski procesi, NOP (engl. *advanced oxidation processes*, AOPs), pojam je koji označava relativno nove procese remedijacije voda koji se temelje na korištenju snažnih radikala kao glavnog oksidacijskog sredstva. Odvijaju se u dva koraka, od kojih je prvi *in situ* stvaranje izrazito reaktivnih slobodnih radikala, a drugi deaktivacija mikroorganizama i oksidacija složenih organskih molekula. Radi se o destruktivnim procesima koje karakterizira djelovanje izravno u vodi kemijskom transformacijom. Prilikom njihova korištenja javljaju se dosta složeni kemijski i fizički procesi što predstavlja izazove i ograničava njihovu punu primjenu. NOP uglavnom nastupaju kao završni stupanj obrade voda, a pokazuju sposobnost pretvorbe postojećih neželjenih supstanci otpadnih voda u netoksične produkte. Oksidansi koji se koriste u ovim procesima prvenstveno imaju ulogu uništavanja i razgradnje tvari, a rijetko i dezinfekcije poput uobičajenih oksidansa (ozona, permanganata, klora...). Razlog je tomu prekratko vrijeme poluraspada radikala, govoreći o redu veličine svega milisekunde. Stoga, u dezinficijske svrhe koriste se isključivo ozonizacija, kombinirana metoda ozonizacije s vodikovim peroksidom i specifične vrste UV zračenja [22, 23, 24].

Ovi su se procesi prvobitno koristili u obradama pitke vode 80-ih godina prošlog stoljeća, a uporaba im se proširila na pročišćavanje otpadnih voda zbog dokazane učinkovite razgradnje stabilnih organskih i anorganskih onečišćivala, uključujući i one u nastajanju. Pokazuju veliki potencijal u obradi podzemnih voda i uništavanju mulja kao otpada komunalnih otpadnih voda. Napredni oksidacijski procesi pokazuju pozitivan trend rasta i razvoja iz desetljeća u desetljeće, uključujući sve njihove vrste (slika 5) [22, 25, 26].



Slika 5. Broj objavljenih znanstvenih radova o NOP za obradu vode (do svibnja 2017.).

Općenito je u obradama voda, cilj procesa oksidacije mineralizacija, odnosno transformacija organskih onečišćivala u jednostavnije, razmjerno bezopasne i anorganske molekule. Organskoj se tvari u prisilnoj reakciji s kisikom povećava oksidacijski broj, a kao produkte oksidacije, u najboljem je slučaju krajnji cilj dobiti ugljikov dioksid i vodu [23]. Nažalost, u realnosti je to teško ostvariti u potpunosti. Opći nedostaci ovih procesa leže upravo u stvaranju nepoželjnih nusprodukata prilikom pročišćavanja. Tijekom izrazito brze reakcije radikala s onečišćivalom, ne dolazi samo do razgradnje ciljanog onečišćivala, nego i do razvijanja organskih nusprodukata koji imaju tendenciju daljnjeg reagiranja s odabranim radikalom. Kao jedno od rješenja ovog problema, predloženo je optimizirati uvjete u kojima će se utjecati na brzinu reakcije nusprodukta. Stoga, ako je sam proces stvaranja neželjenog produkta sporiji od željene reakcije razgradnje, on će kontrolirati ukupnu brzinu reakcije, akumulirati se i time sprječavati apsolutnu mineralizaciju. Ograničavajući su čimbenici za potpunu oksidaciju zahtjevi za značajnim količinama energije kao i velikim dozama kemikalija, što u konačnici rezultira povećanjem operativnih troškova [24].

## 5.1. Podjela procesa

Poznata je gruba podjela NOP-a s obzirom na postojeće tehnologije i nove tehnologije u razvoju na temelju postojeće literature i stečenog iskustva u praksi (tablica 2) [24].

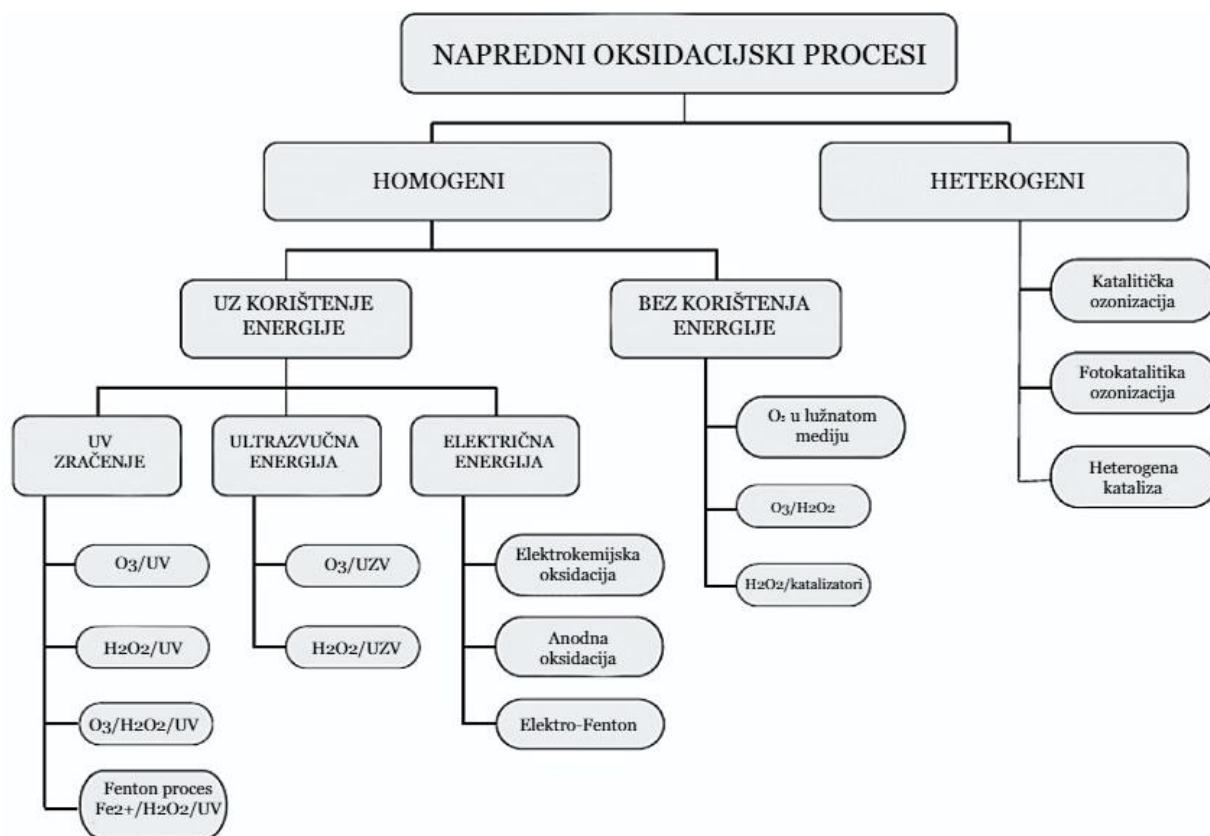
Tablica 2. Podjela NOP prema uspostavljenim tehnologijama i onima u nastajanju.

<b>Uspostavljene tehnologije</b>	<b>Tehnologije u nastajanju</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	Zračenje snopom elektrona visoke energije
O <sub>3</sub> /UV	Kavitacija (sonikacija i hidrodinamika)
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</b>	TiO <sub>2</sub> – katalizirana UV oksidacija
	Procesi temeljeni na Fentonu

Imajući u vidu načine na koji se stvaraju radikali, moguće je napraviti sljedeću podjelu naprednih oksidacijskih procesa:

- kemijski – uključuju uporabu ozona i/ili vodikovog peroksida, čak i katalizatora;
- fotokemijski i fotokatalitički – radikali se pobuđuju ultraljubičastim zračenjem uz prisutnost oksidansa (ozon/vodikov peroksid) ili katalizatora ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ );
- mehanički – obuhvaćaju postizanje hidrodinamičke/akustične kavitacije koja je odgovorna za oslobađanje radikala;
- električni [27, 28].

Konačno, korisno je prilikom klasifikacije ovih procesa obuhvatiti što više istraženih procesa. Osnovna je podjela NOP-a na homogene i heterogene procese, ovisno o agregatnom stanju prisutnih faza koje sudjeluju u razgradnji. Heterogeni procesi obuhvaćaju primjenu katalizatora, s tim da se pojam heterogenosti odnosi na prisutnost onečišćujuće tvari u kapljevitoy, a fotokatalizatora u krutoj fazi. Slika 6 [29] prikazuje detaljnu podjelu naprednih oksidacijskih procesa [29, 30]. Naime, treba napomenuti novije vrste NOP-a u razvoju koje uključuju katalitičku oksidaciju mokrim zrakom, superkritičnu oksidaciju vode i procese na bazi sulfatnih i karbonatnih radikala [31].



Slika 6. Podjela naprednih oksidacijskih procesa.



## 5.2. Potencijali oksidansa

Relativna snaga nekih od uobičajenih oksidansa i radikala koji se koriste u NOP, prikazana je u tablici 3, a koja je izražena kao potencijal u voltima [23].

Tablica 3. Potencijali najčešće korištenih oksidansa.

OKSIDANS	POTENCIJAL (V)
fluor, F <sub>2</sub>	3,0
hidroksilni radikal, HO <sup>•</sup>	2,8
sulfatni radikal, SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup>	2,5 – 3,1
ozon, O <sub>3</sub>	2,1
<b>peroksidisulfat, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup></b>	<b>2,1</b>
peroksimonosulfat, HSO <sub>5</sub> <sup>-</sup>	1,8
<b>vodikov peroksid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>1,8</b>
permanganat, MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,7
klor dioksid, ClO <sub>2</sub>	1,5
klor, Cl <sub>2</sub>	1,4

Potencijal oksidansa definira se kao mjera tendencije određene kemijske vrste da vlastitom redukcijom oksidira ostale vrste. Kao što je uočljivo, hidroksilni radikal zauzeo je visoko mjesto u tablici potencijala (2,8 V), odmah nakon fluora, čime osigurava vrlo čestu primjenu u praksi kao oksidans. Radi se o izrazito brzom, reaktivnom i neselektivnom radikal koji se relativno jednostavno pobuđuje različitim postupcima. Svakako treba naglasiti njegovo svojstvo bezopasnosti, budući da oksidira štetnu tvar bez stvaranja sekundarnog otpada [31]. S druge strane, oksidans persulfat (zajednički naziv za peroksimonosulfat i peroksidisulfat) privlači sve veću pozornost u novije doba zbog, isto tako, visokog oksidacijskog potencijala (1,8 - 2,1 V), duljeg vremena poluživota, odnosno dulje postojanosti i većom razinom selektivnosti u usporedbi s hidroksilnim radikalom. Za razliku od vodikovog peroksida, dokazano je da persulfat ima sposobnost izravne oksidacije određenih organskih tvari, bez nužne pobude vlastitih radikala. Od tehničkih prednosti valja izdvojiti veću mogućnost formiranja radikala kao i širi izbor metoda za aktivaciju persulfata, manju osjetljivost na radne parametre te niže troškove transporta i skladištenja [23, 32].

### 5.3. Fotokemijski procesi

Fotokemijski NOP nalaze čestu primjenu u uklanjanju šireg raspona organskih onečišćivala koja završe u otpadnim vodama. Temelje se na primjeni kombinacije ultraljubičastog zračenja i jednog ili više oksidansa, što rezultira snažnom sposobnošću razaranja strukture neželjenih supstanci. Fotokemijski NOP podrazumijevaju mnogo procesa koji se mogu podijeliti na sljedeći način:

- UV;
- UV/O<sub>3</sub>;
- UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>;
- Foto -Fenton (UV/Fe<sup>2+</sup>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>);
- Fotokataliza (UV/TiO<sub>2</sub>...) [33].

Naime, korištenje kombinacije oba radikala (hidroksilni i sulfatni radikal) dokazano pokazuje veći stupanj razgradnje [33]. U nastavku rada stavit će se naglasak na UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procese i njihove potencijale, mogućnosti primjene i učinkovitosti u razgradnji organskih onečišćivala.

#### 5.3.1. UV zračenje

Ultraljubičasto (UV) zračenje pripada visokoenergetskom dijelu svjetlosnog spektra, a radi se o intervalu valnih duljina većem od rendgenskih zraka i manjem od vidljive svjetlosti ( $\lambda = 100 - 400$  nm). Kao takvo, posjeduje moć suzbijanja organskih ksenobiotika koji imaju moć apsorpcije UV svjetlosti izravnom ili neizravnom fotolizom. U izravnoj se fotolizi, putem apsorpcije UV svjetla od strane onečišćivala ostvaruje elektroničko pobuđeno stanje koje uzrokuje potencijalnu degradaciju. U neizravnoj fotolizi štetnih tvari prvobitno mora doći do pobuđivanja hidroksilnim radikalima koji nastaju dodatkom ozona ili peroksida u izvorni vodeni medij [24].

S obzirom na valnu duljinu, raspon UV zraka može se podijeliti na UV-A (315 – 400 nm), UV-B (280 – 315 nm) i **UV-C (100 – 280 nm)** elektromagnetsko zračenje. Općenito se za sterilizaciju isključivo suhih površina upotrebljavaju UV-A i UV-B, a površina vode i hrane UV-C zračenje. Budući da UV-C svjetlost odlikuje najkraćim valnim duljinama, ima veću

sposobnost prodornog djelovanja na vodena onečišćivala od UV-A i UV-B. Time osigurava mjesto u učinkovitoj deaktivaciji mikroba u procesima dezinfekcije i sterilizacije vode. U užem rasponu valnih duljina, preciznije od 200 do 280 nm, UV-C zračenje pokazuje germicidno djelovanje koje se očituje u izravnom narušavanju fizikalnih i kemijskih strukturnih svojstava DNA, što u konačnici rezultira uništavanjem mikroorganizama [34].

Izvori su UV zračenja tipično žarulje s parama žive kontinuiranog vala, koje mogu biti niskotlačne (LP-UV), srednjeg tlaka (MP-UV) i pulsirajućeg UV (P-UV). Iako su LP-UV lampe električki učinkovitije, MP-UV žarulje pokazuju veći potencijal izravne fotolize, zrače u širem rasponu (pogodno stvaranju hidrosilnih radikala u prisutnosti vodikovog peroksida), zauzimaju manje prostora i ne zahtijevaju iscrpno održavanje. P-UV svjetiljke imaju manju primjenu zbog kraćeg vijeka trajanja i općenito manje prednosti u odnosu na one srednjeg tlaka [24]. Naime, u novije se vrijeme pokazala potreba za postupnim ukidanjem žive iz niza proizvoda, pa tako i iz navedenih žarulja. Prvenstveno je razlog tomu toksičnost žive i problem odlaganja iste, nestabilnost uslijed pregrijavanja i niska fotonska učinkovitost koja uzrokuje veliku potrošnju energije. Kao alternative, primjenjuju se UV LED diode, poluvodički uređaji koji pretvaraju istosmjernu struju u UV zračenje. Uz odsustvo žive i njenog plinskog punjenja, treba istaknuti i ostale prednosti LED dioda poput kratkog vremena zagrijavanja, relativno dužeg životnog vijeka zbog mehaničke stabilnosti, zahtjeva za niskim naponom, izdrživijeg materijala uređaja i monokromatskog zračenja za niz valnih duljina, u usporedbi s konvencionalnim živinim žaruljama [24, 35, 36].

UV zračenje kao samostalan proces pokazao se ekološki prihvatljivim u obradi voda budući da ovaj proces isključuje korištenje kemikalija koje pospješuju razgradnju, zbog čega pri završetku obrade u vodi ne zaostaju neželjeni produkti. Ipak, u većini slučajeva dođe tek do djelomične razgradnje organskih supstanci, čije su izlazne koncentracije nakon provedenog tretmana nedovoljno niske [37]. Tada nastupaju intenzivniji procesi koji osiguravaju izrazito viši stupanj degradacije (UV zračenje + vodikov peroksid / peroksidisulfat) [37].

### 5.3.2. UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Vodikov peroksid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, snažno je oksidacijsko sredstvo koje svoju primjenu najčešće nalazi u dezinfekcijskim postupcima u okvirima pročišćavanja voda. Ekološki je prihvatljiv spoj budući da se u uvjetima prisutnosti svjetlosti ili drugih oksidansa razlaže na kisik i vodu [38].

Fotolitičkom disocijacijom vodikovog peroksida u vodi iniciranog UV zračenjem nastaju visoko reaktivni hidroksilni radikali potencijala 2,8 V (reakcija 1). Kao izvor zračenja najčešće se koristi MP-UV lampa kojom se ostvaruje najbolja apsorpcija ultraljubičaste svjetlosti valnih duljina od 200 do 300 nm koje odgovaraju UV-C zračenju. Posljedično, dolazi do kidanja kemijske veze između dva atoma kisika u molekuli vodikovog peroksida i stvaranja slobodnih radikala koji pojačavaju doprinos u razgradnji onečišćivala (engl. *pollutants*, P; reakcija 8) u nizu lančanih reakcija propagacijom [24, 31]:



Prilikom napada hidroksilnog radikala na raznovrsne organske spojeve, moguće je odvijanje triju temeljnih mehanizama, a to su redom [39, 40]:

- elektrofilna adicija radikala na dvostruku  $\pi$  vezu,



- apstrakcija vodika,



- redoks reakcija (prijenos elektrona)



Kao produkti svih navedenih reakcija nastaju organski radikali koji u daljnjim reakcijama s kisikom daju peroksilne radikale, ROO<sup>•</sup>, koji na osnovu potencijala visoke vrijednosti iniciraju lančane reakcije oksidacijske transformacije do ciljanih konačnih produkata, ugljikovog dioksida i vode [39].

### *Prednosti*

Vodikov peroksid toplinski je stabilan i lako dostupan oksidans. Izvedba ovog procesa nije zahtjevna, a relativno je isplativa [31]. U usporedbi sa samostalnim UV zračenjem ili H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kao postupkom remedijacije (učinkovitost <10 %), njihova kombinacija daje mnogo bolje rezultate razgradnje organskih onečišćivala, što potkrepljuje moć oksidacije od 95 % na više u istim uvjetima ispitivanja. Ovi su procesi najviše ispitani, testirani i primjenjivani NOP u koji se koriste za pročišćavanje (dezinfekcije) pitke vode. Uz istu uloženu energiju, moguće je generirati veću količinu hidroksilnih radikala zbog veće apsorpcije svjetlosti od strane vodikovog peroksida u usporedbi s ozonom u UV/O<sub>3</sub> procesima [24].

### *Ograničenja*

Za obradu voda onečišćenih tvarima s visokom apsorpcijom ili onima koje sadrže znatnu količinu krutih tvari, ovaj proces ne pokazuje dostatnu učinkovitost zbog poteškoća prodiranja i apsorpcije svjetlosti u disperznim sustavima. Ograničenje je oksidacije ovog sustava primjena isključivo u lužnatim medijima zbog izraženijih koncentracija HO<sub>2</sub><sup>-</sup> iona pri višim pH vrijednostima [31]. Nadalje, potrebno je osigurati stehiometrijski suvišak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zbog relativno slabog molarnog koeficijenta apsorpcije (ε) vodikovog peroksida u UV području, kao i zbog smanjenja brzine oksidacije, pri čemu suvišak oksidansa poprima ulogu nukleusa za vezanje radikala [24, 31]. Zbog zaostalog oksidansa u pročišćenoj vodi može doći do neželjenog potpomaganja naknadnog biološkog onečišćenja, pa je nerijetko potrebno dodatno obrađivanje vode. Također, kada se kao izvor svjetlosti upotrebljavaju živine žarulje, postoji mogućnost potencijalnog onečišćenja vodenog medija živom uslijed kvara ili oštećenja lampe. Kombiniranjem ovog procesa s tretmanom kloriranja, može doći do povećanog stvaranja ranije spomenutog neželjenog nusprodukta THM, posebno pri višim intenzitetima UV svjetlosti [24].

### 5.3.3. UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>

Peroksidisulfat, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, sumporni je oksoanion koji predstavlja konjugiranu bazu peroksidisulfatne kiseline [41]. Kao oksidacijsko sredstvo najčešće se primjenjuje u spojevima kalijevog (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), natrijevog (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) i amonijevog ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) peroksidisulfata, tvoreći bijele kristale visoke topljivosti i stabilnosti [23, 42].

Usljed izloženosti visokom energijom UV zračenja, dolazi do aktivacije i razlaganja peroksidisulfata, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, na sulfatne radikale, SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>. Kao i pri disocijaciji vodikovog peroksida, i ovdje dolazi do fisije O-O veze: [31]:



Poznat je i način aktivacije u kojemu zračenje najprije disocira molekule vode, iz čije reakcije izlaze produkti elektroni koji služe kao pokretači transformacije peroksidisulfata u sulfatne radikale [23]:



#### *Prednosti*

U posljednje se vrijeme sve više pažnje posvećuje procesima koji uz UV zračenje koriste upravo S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> i time zasjenjuju H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zbog mogućnosti stvaranja radikala većeg potencijala (2,5 – 3,1 V), duljeg vremena razornog djelovanja (životnog vijeka), kao i veće brzine kinetike reakcije [33, 42]. Veći potencijal, kao važno termodinamičko svojstvo, ukazuje na termodinamički povoljnije radikalne vrste za oksidaciju organskih spojeva [44]. Treba precizirati vrijeme poluraspada sulfatnih radikala koje iznosi 30-40 μs (hidroksilni radikali „tek“ 20 ns), koje pridonosi snažnijem prijenosu mase i boljem kontaktu s ciljnim tvarima, posebice organskim spojevima koji sadrže nezasićene veze ili aromatske elektrone [23]. Pozornost je privukla i veća stabilnost, selektivnost i primjenjivost procesa u širim rasponima pH (od 2 do 8) sulfatnog radikala u usporedbi s hidroksilnim radikalom, što u konačnici rezultira većom primjenjivošću pri uništavanju šireg spektra onečišćivala prisutnih u vodama [31, 33]. Iako su poprilično slične vrijednosti samih potencijala hidroksilnih i sulfatnih radikala, ono što čini razliku između njih je način reagiranja radikala s organskim onečišćujućim tvarima. Tako, sulfatni radikal ima tendenciju vezanja na onečišćivala isključivo mehanizmom prijenosa elektrona iz organskog spoja zbog izražene karakteristike selektivnosti (reakcija 15) [31]:



Samim time, (nus)produkti su razaranja različiti ovisno o tome oksidira li se hidroksilnim ili sulfatnim radikalom.

### *Ograničenja*

Premda metoda aktivacije peroksidisulfata ultraljubičastim zračenjem daje zadovoljavajuće rezultate u eliminaciji raznovrsnih organskih onečišćivala u vodi, potrebno je uložiti iznimne količine energije što čini ovaj proces financijski nepovoljnim. Tako, uspoređujući omjer cijene i djelotvornosti, daje se, ipak, prednost UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nad UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesom [23]. Isto tako, iako je dokazana učinkovitost sulfatnog radikala na širem rasponu pH, najveća se ipak djelotvornost uviđa u kiselom mediju (pH<7), gdje dolazi do potpune dominacije sulfatnih radikala. Međutim, u lužnatim medijima s porastom pH vrijednosti dominaciju preuzimaju hidroksilni ioni, OH<sup>-</sup>, koji reagiraju sa slobodnim radikalima stvarajući sulfatne ione i hidroksilne slobodne radikale, koji uzrokuju smanjenje učinkovitosti ukupnog procesa [43]:



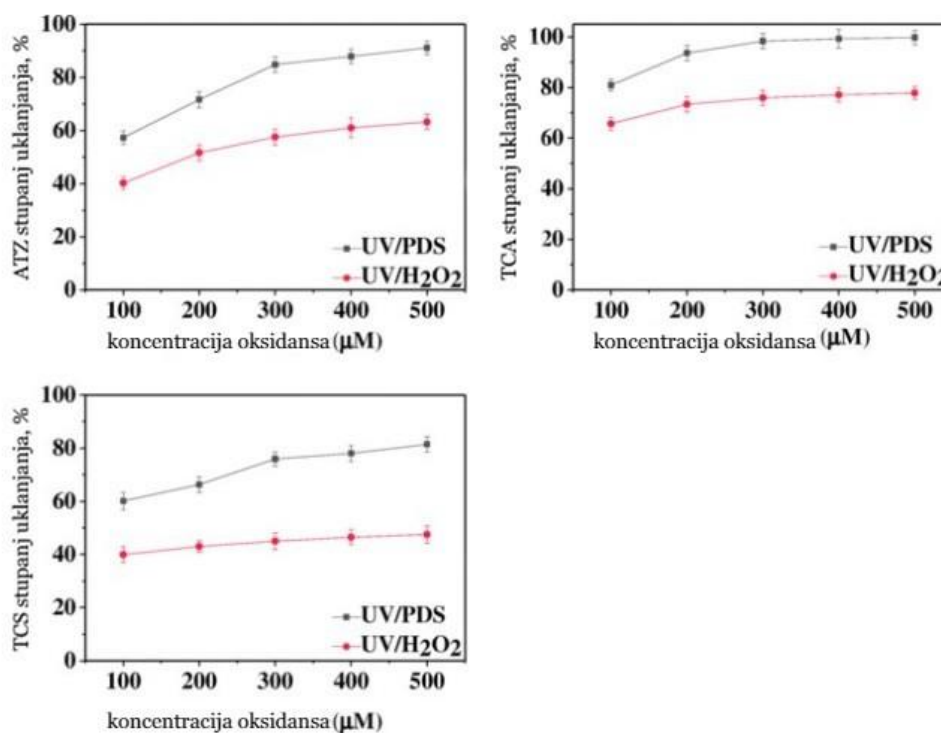
## 5.4. Utjecaji na procese

Parametri koji utječu na učinkovitost UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa su vrsta i početna koncentracija prisutnih onečišćivala i aditiva u vodi predviđenoj za obradu, prilagodljive koncentracije primijenjenog oksidansa, zamućenost, temperatura i pH vrijednost, vrijeme kontakta u reaktoru, razina propusnosti svjetlosti u otopini te vrsta i intenzitet lampe [24, 31, 45].

Na temelju dostupne znanstvene literature, pokazat će se rezultati mineralizacije triju novonastalih organskih onečišćujućih tvari u vodi, a to su pesticid atrazin (ATZ), antibiotik triklosan (TCS) i miris 2,4,6-trikloranizol (TCA), procesima UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (UV-C/PDS) pri različitim uvjetima. Sva su ispitivanja provedena u deioniziranoj vodi pri sobnoj temperaturi (20 ± 1 °C) s vremenom reakcije od 10 minuta.

### Početna koncentracija oksidansa

Slika 7 pokazuje ovisnost učinkovitosti razgradnje (%) ATZ, TCA i TCS o koncentraciji primijenjenog oksidansa (peroksidisulfata/vodikovog peroksida) u rasponu od 100 do 500  $\mu\text{M}$  za razgradnju u vodenom mediju procesima UV/PDS i UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri definiranim uvjetima. Za UV/PDS procese, učinci uklanjanja povećani su za 33,8, 18,8 i 21,3 % redom za ATZ, TCA i TCS onečišćivala. S druge strane, za UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces, efikasnost ATZ s početnih 40,2 raste na 63,2 %, za TCA s 65,7 na 77,8 % te za TCS s 39,9 na 47,5 %. Zaključuje se da razine djelotvornosti uništavanja ovih organskih onečišćivala rastu s povećanjem početne koncentracije oksidansa u mediju. Uočava se i veći stupanj uklanjanja ATZ, TCA i TCS na cijelom mjernom području (20 – 30 %) za procese koji koriste peroksidisulfat (PDS) kao oksidans od onih zasnovanih na vodikovom peroksidu [46].



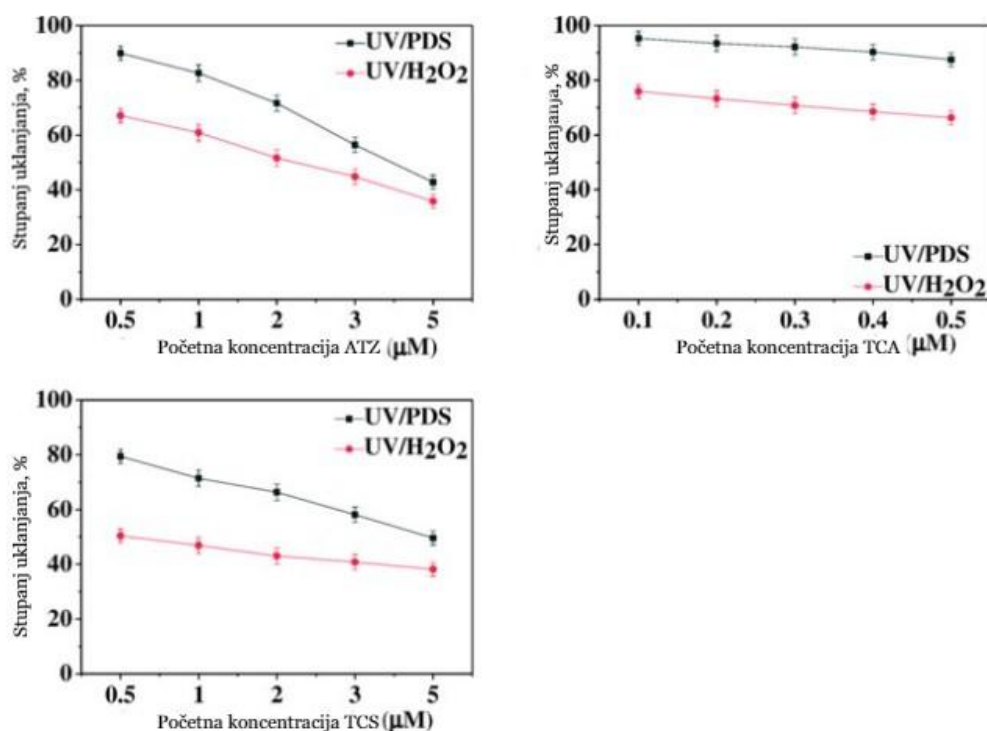
Slika 7. Utjecaj doziranja oksidansa na uklanjanje ATZ, TCA i TCS pomoću UV/PDS i UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa; uvjeti: [ATZ] = [TCS] = 2  $\mu\text{M}$ , [TCA] = 200 nM; 10 mM fosfatni pufer; pH = 7, IO =  $1,291 \times 10^{-7}$  Einstein  $\cdot\text{L}^{-1}$  s<sup>-1</sup>; vrijeme reakcije = 10 min.

### Početna koncentracija onečišćivala

Slika 8 prikazuje ovisnost stupnja uklanjanja (%) organskih onečišćivala ATZ, TCA i TCS o njihovim početnim koncentracijama u UV/PDS i UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesima. Uočava se trend smanjenja njihove učinkovitosti razgradnje za sve ispitane sustave s porastom koncentracija



spojeva na početku eksperimenta. Primjerice, porastom početne koncentracije ATZ-a s 0,5 na 5  $\mu\text{M}$ , stupanj uklanjanja u UV/PDS smanji se s 89,9 na 42,8 %, a u UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s 67,1 na 35,8 %. I ovdje je pokazana veća učinkovitost UV/PDS naspram UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa kako općenito, tako i s obzirom na početne koncentracije testiranih mikroonečišćivala. Dolazi do smanjenja efikasnosti UV zračenja u prijenosu topline uslijed povećanja količine neželjenih tvari, što uzrokuje opadanje koncentracije pobuđenih stabilnih radikala i slijedne razgradnje [46].

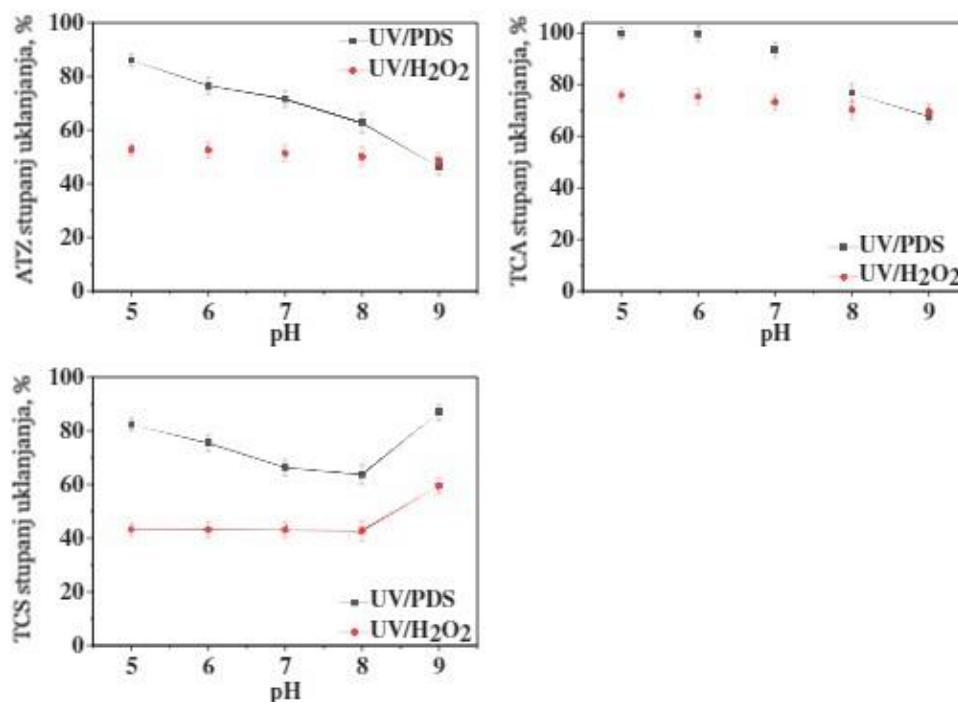


Slika 8. Učinak početnih koncentracija onečišćivala ATZ, TCA i TCS na njihovu razgradnju UV/PDS i UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesima; uvjeti: [PDS] = [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200  $\mu\text{M}$ ; 10 mM fosfatni pufer; pH = 7, IO =  $1,291 \times 10^{-7}$  Einstein $\cdot\text{L}^{-1}$  s<sup>-1</sup>; vrijeme reakcije = 10 min.

### Vrijednost pH

Slika 9 prikazuje ovisnost učinkovitosti uklanjanja (%) ATZ, TCA i TCS o pH vrijednosti primjenom UV/PDS i UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa. Za razgradnju spojeva ATZ i TCA, povećanjem pH vrijednosti s 5 na 9 dolazi do značajnog pada djelotvornosti u UV/PDS procesu (ATZ s 86,1 na 46,2 %, TCA s 99,9 na 67,7 %), dok u UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesu ne dolazi do bitne promjene djelotvornosti (blaga inhibicija stupnja razgradnje). S druge strane, stopa uklanjanja TCS pokazuje promjenjivo ponašanje s obzirom na pH: u intervalu pH vrijednosti od 5 do 8 očekivano dolazi do njenog pada, no daljnjim povećanjem pH do 9 dolazi do iznenađujućeg skoka učinkovitosti. Naime, prema tablici 4, za ATZ i TCA konstante brzine reakcije su za sve

ispitane vrijednosti pH stabilne, dok kod TCS dolazi do njihovog naglog porasta kod pH = 9, uključujući oba radikala. Budući da je regulator pH vrijednosti fosfatni pufer, njegova je koncentracija od 10 mM pedesetak puta veća od koncentracije ispitivanih organskih spojeva. Ono što čini razliku je konstanta brzine reakcije sulfatnog radikala s  $\text{HPO}_4^{2-}$  koja je dva reda veličine veća od one s njenim protoniranim oblikom,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Stoga, drastični skok stupnja uklanjanja s povećanjem pH vrijednosti nastupa zbog naglog povećanja potrošnje sulfatnih radikala. Slično se ponašanje uočava i s hidroksilnim radikalima [46].



Slika 9. Utjecaj pH za razgradnju ATZ, TCA i TCS pomoću UV/PDS i UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa; uvjeti: [PDS] = [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 μM; [ATZ] = [TCS] = 2 μM; [TCA] = 200 nM; 10 mM fosfatni pufer; pH = 7, IO = 1,291 × 10<sup>-7</sup> Einstein·L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>; vrijeme reakcije = 10 min.

Tablica 4. Konstante brzine drugog reda (M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) za hidroksilne i sulfatne radikale ATZ, TCA i TCS pri pH vrijednostima 5, 7 i 9.

	pH = 5		pH = 7		pH = 9	
	k(SO <sub>4</sub> <sup>-•</sup> )	k(•OH)	k(SO <sub>4</sub> <sup>-•</sup> )	k(•OH)	k(SO <sub>4</sub> <sup>-•</sup> )	k(•OH)
<b>ATZ</b>	3,0 × 10 <sup>9</sup>	3,0 × 10 <sup>9</sup>	3,01 × 10 <sup>9</sup>	2,95 × 10 <sup>9</sup>	2,98 × 10 <sup>9</sup>	2,95 × 10 <sup>9</sup>
<b>TCA</b>	3,61 × 10 <sup>9</sup>	5,0 × 10 <sup>9</sup>	3,81 × 10 <sup>9</sup>	5,1 × 10 <sup>9</sup>	3,74 × 10 <sup>9</sup>	5,0 × 10 <sup>9</sup>
<b>TCS</b>	0,96 × 10 <sup>9</sup>	5,4 × 10 <sup>9</sup>	0,96 × 10 <sup>9</sup>	5,3 × 10 <sup>9</sup>	<b>4,32 × 10<sup>9</sup></b>	<b>9,97 × 10<sup>9</sup></b>

U nastavku su razmotreni utjecaji na ove fotokemijske procese koji nisu obuhvaćeni prethodnim literaturnim istraživanjem.

### *Temperatura*

Temperatura je jedan od ključnih čimbenika koji utječe na fotokemijske NOP. Veća je vjerojatnost narušavanja veze između atoma kisika pri višim izloženim temperaturama, konkretno u rasponima od 40 do 60 °C. Međutim, pri još višim temperaturama iznad navedenog intervala, ne pogoduje prirodi radikala jer dolazi do samouništanja ovih reaktivnih vrsta. Primjerice, iz istog je razloga učinkovitija je i brža razgradnja perfluorooktanske kiseline sulfatnim radikalima na temperaturi od 80 °C, nego na 150 °C [44].

### *Sekundarne tvari u vodi*

Aditivi ili već uobičajene postojeće tvari u vodenom mediju pretežno smanjuju učinkovitost tako što mogu stupiti u reakciju s hidroksilnim ili sulfatnim radikalima, od kojih su neki od često prisutnih  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Cl}^-$  ioni. Dolazi do smanjenja koncentracije željenih radikala njihovom deaktivacijom uz stvaranje nepoželjnih nusprodukata. Iz skupine aditiva, često se primjenjuju oni u svrhu podešavanja pH vrijednosti za postizanje različitih reakcijskih uvjeta [45]. Dokazano je da su radikalni oksidansi znatno osjetljiviji na prisutnost sporednih tvari u vodenoj matrici za razliku od neradikalnih vrsta. Za primjer dana je razgradnja 1,1,1-trikloretana pomoću UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  procesa, gdje se učinkovitost pročišćavanja smanjuje s 89 % na tek 35 %, upravo porastom koncentracija  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  aniona u vodi s 0,001 na 0,1 M uz nepromijenjene uvjete procesa. Međutim, sekundarne tvari ne moraju se uvijek nužno ponašati kao inhibitori prilikom oksidacije organskih spojeva u onečišćenim vodenim medijima, što potkrepljuje primjer pozitivnog učinka prisutnosti  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  anorganskih iona u razaranju fenola tijekom UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  obrade. To se objašnjava nastajanjem brom visokoreaktivnih radikala koji pokazuju još veću selektivnost od sulfatnih radikala za fenol te povećanjem reaktivnosti fenola s radikalima u anionskom obliku (fenoksid) u lužnatom mediju, što rezultira povećanjem ukupne djelotvornosti razgradnje [44].

## 5.5. Potencijal procesa

### *Procjena učinkovitosti procesa EE/O veličinom*

Učinkovitost uklanjanja organskih tvari pomoću UV zračenja može se opisati definiranom veličinom EE/O (engl. *Electrical Energy per Order of Removal*), a tumači se kao količina električne energije (kWh) koja je potrebna za smanjenje koncentracije ciljanog organskog spoja u 1 m<sup>3</sup> vode za jedan red veličine (ili više od 90 %). Shodno tome, ova veličina nudi mogućnost usporedbe razgradnje raznovrsnih organskih onečišćivala UV zračenjem u vodi istog izvora, budući da korištenje električne energije za uništavanje u UV utemeljenim NOP predstavlja velik dio operativnih troškova [24, 44].

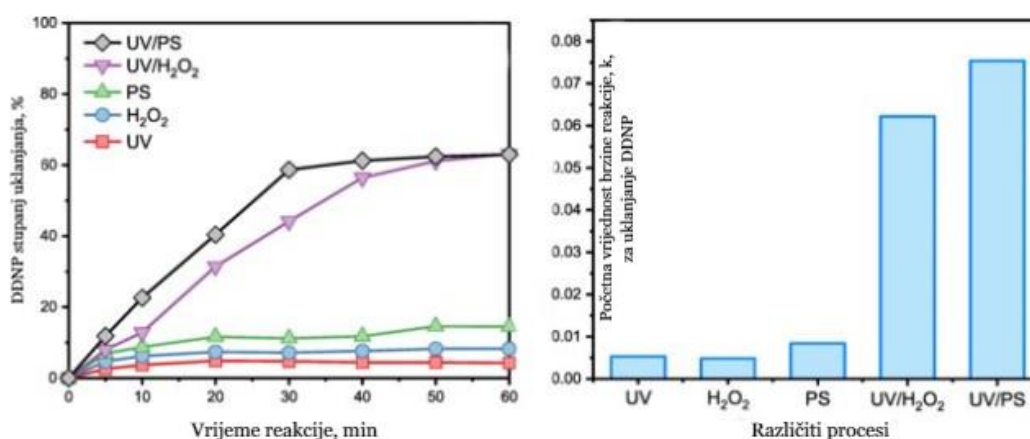
Tako, iz dostupne literature, prikupljene su EE/O vrijednosti UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa za remedijaciju voda koje su onečišćene raznovrsnim organskim onečišćivalima uključujući cijanotoksine, antibiotike, konzervanse, herbicide, pesticide, kozmetičke proizvode i bojila. Prema tablici 5, uočljiv je široki spektar EE/O brojeva koji se kreću u intervalu od  $3,80 \times 10^{-4}$  do 408 kWh/m<sup>3</sup>red, što ukazuje na osjetljivost i specifičnost pojedinačnih onečišćivala. Jasno, što se radi o većoj vrijednosti EE/O, to je teže, a posljedično i skuplje ukloniti specifičnu tvar iz vodenog medija. Razlike čak i nekoliko redova veličine pripisuju se nizu čimbenika, od kojih treba izdvojiti potrebnu potrošnju električne energije za stvaranje radikala, kinetiku razlaganja i fizikalno-kemijska svojstva onečišćivala, kao i tendenciju nakupljanja nusprodukata [44].

Tablica 5. Vrijednosti EE/O za razgradnju organskih onečišćivala UV-C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesom.

<b>Organsko onečišćivalo</b>	<b>EE/O, kWh/m<sup>3</sup>red</b>
cilindropermopsin	$3,80 \times 10^{-4}$
microcistin-LR	0,19-0,65
ciprofloksacin	0,65-1,93
sulfadiazin	1,72
amoksicilin	9,46
jooctena kiselina	0,04-0,39
tetraciklin	408
briljantno zeleno bojilo	5,40-6,80
kloramfenikol	16,8
etilparaben	61,0-144
klofibrična kiselina	0,73
atrazin	0,187-0,348
benzofenon-3	0,21
ibuprofen	1,42
tiamfenikol	36,6

### Usporedba UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV/PDS s pojedinačnim UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i PDS procesima

Provedeno je istraživanje sa svrhom uklanjanja dinitrodiazofenola (DDNP) iz industrijske otpadne vode u Kini pojedinačnim UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, kao i kombinacijama UV zračenja i oksidansa u UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesima. Eksplozivno i razorno sredstvo DDNP koristi se za punjenje industrijskih detonatora, a ponaša se kao organsko onečišćivalo u vodama. Za samo 1 kg dobivenog DDNP-a, u proizvodnji se koristi čak oko 200 kg vode koja u sebi otapa sam spoj i njegove derivate s visokom toksičnošću i slabom razgradivošću. Uzorci ove industrijske otpadne vode u eksperimentu izlažu se navedenim metodama obrade i analiziraju se nakon 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 minuta provedbe. Rezultati eksperimenta pokazuju relativno niske stope uklanjanja ciljnog DDNP nakon 60 minuta, također i brzina kemijskih reakcija samostalnim UV (4,29 %,  $k = 0,0053 \text{ min}^{-1}$ ), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (8,26 %,  $k = 0,0048 \text{ min}^{-1}$ ) i PS (14,48 %,  $k = 0,0084 \text{ min}^{-1}$ ). S druge strane, kombinacijom zračenja i oksidansa dobivaju se izrazito bolji rezultati, pa tako za UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> djelotvornost razgradnje raste na 68,57 % s konstantom brzine od  $0,0622 \text{ min}^{-1}$ , a za UV/PS na 70,00 % s  $k = 0,075 \text{ min}^{-1}$  [47].



Slika 10. Usporedba učinkovitosti pročišćavanja industrijske otpadne vode onečišćenom DDNP s pojedinačnim UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i PS, kao i procesima UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV/PS; uvjeti: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = [PS] = 50 mM, pH = 7.

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom je radu ispitan potencijal UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> fotokemijskih naprednih oksidacijskih procesa za remedijaciju voda koje su onečišćene organskim onečišćivalima. Na temelju dostupnih literaturnih istraživanja, prikazan je utjecaj radnih parametara koncentracija onečišćivala i oksidansa, pH vrijednosti, temperature, tvari prisutnih u vodi te vremena kontakta na učinkovitost razgradnje neželjenih organskih tvari prisutnih u vodenim medijima. Nadalje, dana je usporedba pojedinačnih UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> s kombiniranim UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesima na primjeru razgradnje jednog organskog spoja, dinitrodiazofenola.

Općenito, stupanj razgradnje organskih onečišćujućih tvari povećava se povišenjem doze oksidansa, nižom početnom koncentracijom organskih onečišćujućih tvari i sporednih tvari prisutnih u vodi, duljim vremenom kontakta aktiviranih radikala s neželjenom tvari, kao i primjenom kombiniranih procesa naspram pojedinačnih metoda obrada.

Iako ova tehnologija pokazuje itekako zadovoljavajuće rezultate i sve češće primjene u praksi remedijacija voda, njeno najveće ograničenje leži u relativno visokim troškovima proizvodnje (reagenasa vodikovog peroksida i peroksidisulfata) i energetskim zahtjevima (UV zračenja). Iz tih se razloga u skladu s ekološkom osviještenošću, sve više posvećuje pažnja potencijalnim alternativnim procesima koji bi imali jednaku ili čak veću razinu učinkovitosti, a u kojima bi se kao izvori energije primjenjivali prirodni resursi.

## 7. LITERATURA

- [1] D. Tušek, I. Cetina, Procesi fizikalne i kemijske obrade voda i njihova primjena u oružanim snagama, Startegos: Znanstveni časopis Hrvatskog vojnog učilišta „Dr. Franjo Tuđman, 3(1), (2019), 59-97
- [2] E. Žic, D. Vasović, Podrijetlo vode i njeno značenje na planeti Zemlji, Zbornik radova (Građevinski fakultet Sveučilišta u Rijeci), 22(1), 141-158
- [3] S. Zrnčević, Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, Hrvatske vode, 24, 96 (2016) 119-136
- [4] C.H. Walker, R.M. Sibly, S.P. Hopkin, D.B. Peakall, Principles of ecotoxicology, Fourth Edition, CRC Press (2005), str. 7-20., 41., 90-93.
- [5] J. Aravind kumar, T. Krithiga, S. Sathish, A. Annam Renita, D. Prabu, S. Lokesh, R. Heetha, S. Karthick Raja Namasivayam, M. Sillanpaa, Persistent organic pollutants in weater resourses: Fate, occurrence, characterization and risk analysis, Science of The Total Environment, 831, 154808 (2022) <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969722019015>, (Pristupila: 8.7.2024.)
- [6] D'Mello J.P.F. (Ed.), A Handbook of encironmental toxicology: Human disorders and ecotoxicology, Wallingford, Oxfordshire, UK: Boston, MA : CAB International (2020), str. 141-144.
- [7] M. Chen, Z. Niu, X. Zhang, Y. Zhang, Pollution characteristics and health risk of sixty-five organics in one drinking water system: PAEs should be prioritized for control, Chemosphere, 350, 141171 (2024)
- [8] M. Ahel, S. Terzić, N. Tepić, Organska onečišćenja u odlagalištu otpada Jakuševac i njihov utjecaj na podzemne vode, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju (2006), 57, 307-315
- [9] Direktiva 2000/60/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o uspostavi okvira za djelovanje Zajednice u području vodne politike, od 23. listopada 2000.
- [10] Stokholmska konvencija o postojanim organskim onečišćujućim tvarima <https://mingo.gov.hr/o-ministarstvu-1065/djelokrug/uprava-za-klimatske-aktivnosti-1879/zrak/postojane-organske-oneciscujuce-tvari/1314> (Pristupila: 10. 07. 2024.)
- [11] NN 9/23, Uredba o objavi Izmjene i dopune Dodatka A iz lipnja 2022. godine Stockholmske konvencije o postojanim organskim onečišćujućim tvarima, 2023, [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/medunarodni/full/2023\\_10\\_9\\_44.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/medunarodni/full/2023_10_9_44.html) (Pristupila: 10.7.2024.)

- [12] NN 153/09, Zakon o vodama, Odluka 2009, [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009\\_12\\_153\\_3744.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_12_153_3744.html) (Pristupila: 16.7.2024.)
- [13] F. Briški, Zaštita okoliša, interna skripta za studente preddiplomskog studija Ekoinženjerstvo i Kemijsko inženjerstvo (2014/2015), 38-49
- [14] S. Zrnčević, Obrada industrijske otpadne vode iz proizvodnje celuloze i papira, Hrvatske vode, 27 (101) (2019), 317-341
- [15] Biološka obrada otpadnih voda, MESO: Prvi hrvatski časopis o mesu, X (2) (2008), 114-116
- [16] C. P. Morrow, A. L. McGaughey, S. R. Hiibel, A. E. Childress, Submerged or sidestream? The influence of module configuration on fouling and salinity in osmotic membrane bioreactors, Journal of membrane science, 548 (2018), 583-593, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738817317891> (Pristupila: 18.7.2024.)
- [17] M. Vuković Domanovac, M. Šabić Runjavec, N. Janton, D Kučić Grgić, Bioremedijacija farmaceutske otpadne vode, Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske, 68, (9-10 (special issue)) (2019)
- [18] V. Oreščanin, Održivo gospodarenje otpadnim vodama iz procesa proizvodnje vina, Hrvatske vode, 24 (97) (2016), 215-222
- [19] <https://www.lubron.co.uk/demineralisation/nano-filtration/> (Pristupila: 18.7.2024.)
- [20] V. Oreščanin, R. Kollar, K. Nađ, Termička/elektrokemijska obrada klaoničkih otpadnih voda, Hrvatske vode, 26 (104) (2018), 91-102
- [21] <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/electrocoagulation-process> (Pristupila: 18.7.2024.)
- [22] Y. Deng, R. Zhao, Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment, Current pollution reports, 1 (2015), 167-176  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s40726-015-0015-z>
- [23] S. Guerra-Rodriguez, E. Rodriguez, D. N. Singh, J. Rodriguez-Chueca, Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A review, Water, 10 (12) (2018), 1828
- [24] S. Kommineni, J. Zoekler, A. Stocking, S. Liang, A. Flore, M. Kavanaugh, R. Rodriguez, T. Browne, R. Roberts, A. Brown, Advanced Oxidation Processes, Fountain Valley (CA): National Water Research Institute, 2008., str. 111–207
- [25] S. Parsons (Ed.), Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, IWA publishing (2004)



- [26] M. Brienza, I. A. Katsoyiannis, Sulfate radical technologies as tertiary treatment for the removal of emerging contaminants from wastewater, *Sustainability*, 9 (9): 1604 (2017)
- [27] I. Peternel, A. Ptiček Siročić, N. Koprivanac, Peroksidisulfatne soli kao novo fotooksidacijsko sredstvo za obradu obojenih otpadnih voda, *Tekstil*, 61 (1-6) (2012), 107-115
- [28] M. Gałol, A. Przyjazny, G. Boczkaj, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – a review. *Chemical Engineering Journal*, 338 (2018), 599-627
- [29] Y. Mokhbi, M. Korichi, Z. Akchiche, Combined photocatalytic and Fenton oxidation for oily wastewater treatment, *Applied water science*, 9:35 (2019)
- [30] I. E. Zelić, v. Gilja, I. Grčić, V. Tomašić, Intenzifikacija fotokatalitičkih procesa za obradu voda i otpadnih voda, *Kemija u industriji*, 70 (5-6) (2021), 275-292
- [31] P. Kumari, A. Kumar, Advanced oxidation process: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant, *Results in surfaces and interfaces*, 11 (2023), 100-122
- [32] J. Lee, U. Von Gunten, J. H. Kim, Persulfate-based advanced oxidation: critical assessment od opportunities and roadblocks, *Environmental science & technology*, 54(6) (2020), 3064-3081
- [33] C. Bustillo-Lecompte, Advanced oxidation processes: Applications, trends, and prospects, *IntechOpen* (2020), str. 5-6
- [34] H. J. Kim, H. W. Yoon, M. A. Lee, , M. A. Lee, Y. H. Kim, C. J. Lee, Impact of UV-C irradiation on bacterial disinfection in a drinking water purification system, *Journal of microbiology and biotechnology*, 33 (1) (2023), 106-113
- [35] G. Matafonova, V. Batoev, Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review, *Water Research*, 132 (2018), 177-189
- [36] O. Autin, C. Romelot, L. Rust, J. Hart, P. Jarvis, J. MacAdam, S. A. Parsons, B. Jefferson, Evaluation of UV-light emitting diode sunit for the removal od micropollutants in water for low energy adanced oxidation processes, *Chemosphere*, 92 (6) (2013), 745-751
- [37] N. S. Mishra, R. Reddy, A. Kuila, A. Rani, P. Mukherjee, A. Nawaz, S. Pichiah, A review on advanced oxidation processes for effective water treatment, *Curr. world environ*, 12 (3) (2017), 270-490
- [38] Vodikov peroksid, <https://www.getchemready.com/legionella/legionella-chemicals/disinfectants/hydrogen-peroxide/> (Pristupila: 27.7.2024.)

- [39] M. A Oturan, An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: application to herbicide 2, 4-D, *Journal of applied electrochemistry*, 30 (4) (2000), 475-482
- [40] M. Trojanowicz, K. Bobrowski, T. Szreder, A. Bojanowska-Czajka, Advanced oxidation processes for waste water treatment, *Emerging green chemical technology*, (2018), 257-331
- [41] Peroxydisulfate, National center for biotechnology information, PubChem compound summary for CID 107879, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Peroxydisulfate> (Pristupila: 27.7.2024.)
- [42] J. G. George, S. Laha, J. Laha, A brief account of the use of persulfate beyond organic chemistry, *Current research & information on pharmaceutical sciences*, 17 (1) (2023)
- [43] P. Zawadzki, Persulfate activation by organic compounds: advancements and challenges, *Current opinion in chemical engineering*, 37 (2022), 100837
- [44] Y. Yan, Z. Wei, X. Duan, M. Long, R. Spinney, D. Dionysiou, R. Xiao, P. J. Alvarez, Merits and limitations of radical vs. Nonradical pathways in persulfate-based advanced oxidation processes, *Environmental Science & technology*, 57 (33) (2023), 12153-121179
- [45] J. L. Wang, L. J. Xu, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application, 42 (3) (2012), 251-325
- [46] J. Gao, C. Luo, D. Wu, F. Tan, X. Cheng, W. Zhou, S. Wang, F. Zhang, J. Ma, A comparative study of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/PDS for the degradation of micro-pollutants: kinetics and effect of water matrix, *Environmental science and pollution research*, 27 (2020), 24531-24541
- [47] G. Ran, Q. Li, Degradation of refractory organic compounds from dinitrodiazophenol containing industrial wastewater through UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/PS processes, *Environmental science and pollution research*, 27 (6) (2020), 6042-6051

## Životopis

Leonarda Zovko [REDACTED] Osnovnu školu pohađala je u Osnovnoj školi Dobriša Cesarić u Požegi. Godine 2017. upisuje srednju školu Gimnazija Požega, opći smjer. Maturirala je 2021. godine te iste godine upisuje prijediplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Studentsku stručnu praksu odradila je u industriji INA Maziva gdje je stekla znanja o tehnikama analiziranja i usavršavanja mazivnih ulja, masti i antifrizi.