

Uklanjanje fenola iz otpadnih voda

Narančić, Hana

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:311834>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Hana Narančić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Hana Narančić

DIPLOMSKI RAD

Uklanjanje fenola iz otpadnih voda

Mentor: dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Članovi ispitnog povjerenstva:

dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

doc. dr. sc. Matija Cvetnić

izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Zagreb, rujan 2023.

Zahvale

Veliko hvala mojoj mentorici Lidiji Furač, na nesebičnoj podršci, savjetima kao i neobaveznim razgovorima punim pozitivne energije. Hvala na suradnji temeljenoj na povjerenju i iskrenosti iz koje sam puno naučila i napredovala.

Hvala i dr. Matiji Cvetniću na nesebičnoj pomoći pri izradi eksperimentalnog rada i predloženoj temi. Hvala na svim savjetima i razgovorima koji su moje vrijeme provedeno u laboratoriju učinili zanimljivijim.

Hvala svim zaposlenicima Zavoda za analitičku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije koji su mi svojom pomoći uvelike olakšali rad u laboratoriju.

Hvala i svim prijateljima i kolegama koji su bili dio mojih studentskih dana.

Hvala i mojoj obitelji koja je bila uz mene tijekom svih životnih i akademskih uspona i padova tokom mog studiranja. Posebno hvala mojoj majci koja je bila najveća podrška, slavila svaki položeni kolokvij i ispit te nikada nije prestala vjerovati u mene. Hvala i mom zaručniku Ivanu koji je bio velika podrška te je vjerovao u mene više nego i ja sama.

SAŽETAK

Fenol, jedan od najčešćih organskih onečišćivala vode, vrlo je otrovan čak i u niskim koncentracijama. Često se koristi u raznim industrijskim procesima kao što su proizvodnja ljepila, petrokemijska industrija, građevinarstvo i automobilska industrija te na taj način i dospijeva u otpadne vode koje se iz tih industrijskih postrojenja ispuštaju.

Prije ispuštanja u okoliš, fenol je potrebno ukloniti iz otpadnih voda. Napredni oksidacijski procesi (AOP) nametnuli su se kao vrlo učinkovito rješenje uklanjanja fenola iz otpadnih voda. U ovim procesima, uz utrošak energije, nastaju reaktivni radikali koji reagiraju sa organskim spojem te u konačnici nastaju voda i ugljikov dioksid.

Zadatak ovog rada je provesti obradu modelne vode onečišćene fenolom te odrediti kako procesni parametri utječu na učinkovitost uklanjanja fenola. Korištena je napredna oksidacijska tehnika uz UVC zračenje te vodikov peroksid (H_2O_2) i natrijev persulfat ($Na_2S_2O_8$) kao oksidacijska sredstva. Izrađen je puni faktorski plan eksperimenta na tri razine. Procesni parametri čiji je utjecaj promatran su pH (od 4 do 10) i koncentracija oksidansa (od 10 do 200 mM).

Rezultati ovog rada pokazali su da na razgradnju fenola metodom UV/ H_2O_2 utječe pH vrijednost dok koncentracija oksidansa ne utječe. Na razgradnju fenola metodom UV/ S_2O_8 utječe koncentracija oksidansa, a pH vrijednost nema utjecaja.

Provedena je i izravna fotoliza fenola UVC zračenjem te su rezultati pokazali da niže pH vrijednosti pogoduju razgradnji fenola u ovim uvjetima.

Ključne riječi:

fenol, otpadne vode, napredni oksidacijski procesi, UVC, peroksid, persulfat

ABSTRACT

Phenol, one of the most common organic water pollutants, is highly toxic even in low concentrations. Phenol is often used in various industrial processes such as production of adhesives, petrochemical industry, construction and automotive industry. Result is that phenol ends up in the wastewater from these industries.

Before releasing into the environment, phenol must be removed from wastewater. Advanced oxidation processes have emerged as a very effective solution for removing phenol from wastewater. In these processes, with the consumption of energy, reactive radicals are formed and they react with organic compound and produce water and carbon dioxide.

The purpose of this work was to perform the treatment of water contaminated with phenol and to investigate the influence of process parameters on the efficiency of the treatment. An advanced oxidation technique was used with UVC radiation and hydrogen peroxide or sodium persulfate as an oxidizing agent. For this purpose, a full factorial design of the experiment was created at three levels. The influence of process parameters, pH (from 4 to 10) and oxidant concentration (from 10 to 200 mM) was observed.

The results of this work revealed that the pH is significant while the concentration of oxidant is not significant for UV/H₂O₂, while the concentration of oxidants is significant and the pH is not significant for UV/S₂O₈ technique.

Direct photolysis of phenol by UVC radiation was also performed and the results revealed that lower pH favor the decomposition of phenol under these conditions.

Keywords:

phenol, wastewater, advanced oxidation processes, UVC, peroxide, persulfate

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. FENOL	4
2.1.1. KEMIJSKA I FIZIKALNA SVOJSTVA FENOLA.....	4
2.1.2. SINTEZA FENOLA I NJEGOVI IZVORI.....	5
2.1.3. PRIMJENA FENOLA I NJEGOVIH SPOJEVA U INDUSTRIJI.....	5
2.1.4. FENOL I ZDRAVLJE	6
2.2. FENOLI U OTPADNIM VODAMA I NJEGOVO UKLANJANJE	7
2.3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI.....	9
2.3.1. FOTOKEMIJA NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH PROCESA.....	11
2.3.2. IZRAVNA FOTOLIZA	12
2.3.3. UV/H ₂ O ₂	13
2.3.4. UV/S ₂ O ₈	14
2.3.5. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA.....	15
2.3.6. OSTALI MEHANIZMI NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH PROCESA	18
2.4. KEMIJSKA KINETIKA.....	20
2.5. DIZAJN EKSPERIMENTA	22
2.5.1. PUNI FAKTORSKI PLAN.....	23
2.5.2. METODA ODZIVNIH POVRŠINA	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1. PRIBOR I KEMIKALIJE	27
3.2. INSTRUMENTI	27
3.3. DIZAJN EKSPERIMENTA	28
3.4. IZVEDBA EKSPERIMENTA	29
4. REZULTATI I RASPRAVA	31
4.1. OKSIDACIJA FENOLA NAPREDNOM OKSIDACIJSKOM TEHNIKOM UV/H ₂ O ₂	32
4.2. OKSIDACIJA FENOLA NAPREDNOM OKSIDACIJSKOM TEHNIKOM UV/S ₂ O ₈	40
4.3. IZRAVNA FOTOLIZA	48
5. ZAKLJUČAK	50
6. LITERATURA.....	52

1.Uvod

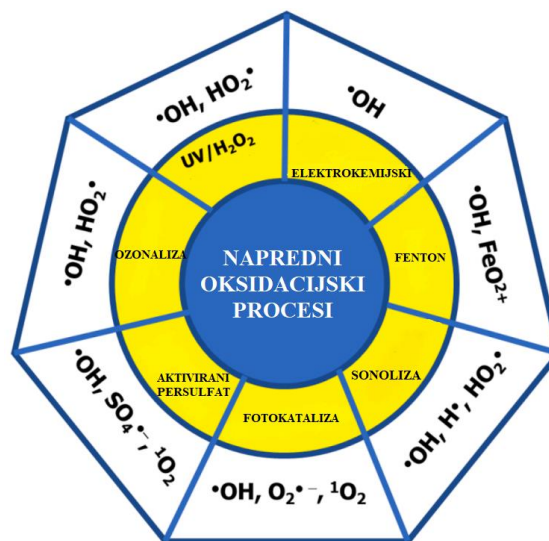
Među glavnim preprekama globalnom društveno-ekonomskom razvoju je nedostatak čiste vode. Raspoloživi izvori vode onečišćeni su otpadnim vodama iz industrija i drugih ljudskih aktivnosti koje rezultiraju ispuštanjem štetnih kemikalija u okoliš. [1]

Jedan od najčešćih organskih onečišćivala vode je fenol koji je vrlo otrovan čak i u niskim koncentracijama. Tijekom procesa dezinfekcije i oksidacije u prirodnim vodama mogu nastati i supstituirani spojevi fenola koji su složenija onečišćivala. Također, fenol se često koristi kao model u istraživanjima uklanjanja onečišćivala iz okoliša posebice kod pročišćavanja otpadnih voda. [2]

Znanstvenici su se usredotočili na razvoj održivih prikladnih tehnologija za pročišćavanje vode. Nedostatci klasičnih bioloških i fizikalno-kemijskih procesa su što oduzimaju puno vremena, zahtijevaju veliki prostor i volumen, osjetljivi su na promjene uvjeta kao što je pH te su neučinkoviti protiv biorazgradivih toksičnih onečišćivala kao i onih koji su prisuti u velikim koncentracijama. [2,3]

Napredni oksidacijski procesi (engl. *advance oxidation process*, AOP) smatraju se jednim od najučinkovitijih procesa za uklanjanja organskih onečišćivala. Ovi se procesi uglavnom temelje na neselektivnom karakteru reakcije hidroksilnih radikala ($\text{HO}\cdot$) koji imaju visok oksidacijski potencijal prema organskim onečišćivalima. Osim hidroksilnog radikala, druge reaktivne vrste kisika su $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, O_2 i $\text{HO}_2\cdot$. [1,4]

Na slici 1 prikazane su različite vrste naprednih oksidacijskih procesa zajedno sa odgovarajućim radikalima koji u pojedinom procesu nastaju.



Slika 1 Vrste naprednih oksidacijskih procesa sa odgovarajućim radikalima [1]

2. Opći dio

2.1.FENOL

Fenol je organsko onečišćivalo koje se često pronalazi u okolišu, a u ovom će se radu koristiti kao model onečišćivala u otpadnim vodama. Neka kemijska i fizikalna svojstva fenola kao i procesi sinteze, njegovi izvori, primjena u industriji te utjecaj na zdravlje ljudi opisani su u slijedećim odlomcima.

2.1.1. KEMIJSKA I FIZIKALNA SVOJSTVA FENOLA

Njemački kemičar Runge prvi je izolirao fenol iz katrana kamenog ugljena 1834. godine i nazvao ga karbolna kiselina. Ovaj aromatski spoj je pri atmosferskim uvjetima higroskopna kristalna krutina. Čista tvar je bijele boje, no često je obojen zbog prisutnosti nečistoća. Lako se otapa u etilnom alkoholu, eteru i ugljikovodicima poput benzena. U vodi ima ograničenu topljivost te se ponaša kao slaba kiselina. Ima karakteristično oštar slatki miris te je zapaljiv. [5]

Fenol je specifično ime za hidroksibenzen molekulske formule C_6H_5OH . Naziv fenol može obuhvaćati sve molekule koje sadrže jednu ili više hidroksilnih skupina vezanih na aromatski prsten. Temperatura tališta fenola je $40.9^{\circ}C$, a na nižim temperaturama kristalizira kao bijela tvar dok je u rastaljenom stanju bistra, bezbojna tekućina. Temperatura vrenja iznosi $181.75^{\circ}C$. Topljivost je 9.3 g fenola u 100 mL vode pri uvjetima sobne temperature. Vrijednost pK_a je 9.89. Točka paljenja u zatvorenoj posudi (plamište) je pri temperaturi od $79^{\circ}C$. Navedena fizikalna i kemijska svojstva prikazana su u Tablici 1.

Tablica 1 Kemijska i fizikalna svojstva fenola [6]

Molekulska formula	C_6H_5OH
Molekulska masa, $g\ mol^{-1}$	94.11
Temperatura tališta, $^{\circ}C$	40.9
Temperatura vrenja, $^{\circ}C$	181.75
Topljivost u vodi (sobna temperatura)	9.3 g fenola/100 mL vode
pK_a	9.89
Plamište u zatvorenoj posudi, $^{\circ}C$	79

Kemijska svojstva fenola proizlaze iz međusobnih utjecaja između hidroksilne skupine i aromatskog prstena. Za razliku od alifatskih alkohola, prema ranije spomenutoj pK_a vrijednosti, fenol je slaba kiselina te zbog toga reagira sa jakim bazama pri čemu nastaju soli topive u vodi. [6]

2.1.2. SINTEZA FENOLA I NJEGOVI IZVORI

U devetnaestom stoljeću fenol se dobivao uglavnom iz katrana ugljena i koristio se u proizvodnji dezinfekcijskih sredstava i salicilne kiseline. Početkom dvadesetog stoljeća fenol se proizvodio prvenstveno korištenjem tehnologija kloriranja i sulfoniranja benzena kako bi se zadovoljila rastuća industrija fenolnih smola nakon Prvog svjetskog rata. Od sredine 1940-ih do sredine 1960-ih, značajno se razvio proces peroksidacije kumola. [7]

U današnje vrijeme fenol se dobiva procesima koji se nazivaju Hockovi procesi, a oni uključuju procese sinteze i oksidacije kumena (izopropilbenzena). Dolazi do istodobne sinteze fenola i acetona iz benzena, propilena i kisika. Na ovaj način se proizvede oko 95 % fenola korištenog u svijetu. Postoje i alternativni načini sinteze fenola. Na primjer, reakcijom klorbenzena sa natrijevim hidroksidom pri temperaturi od 350°C ili oksidacijom toluena preko benzojeve kiseline.

Fenol je prisutan u katranu koji nastaje tijekom koksiranja ugljena te se može ekstrahirati od nusproizvoda iz kaustične otopine kao što je, na primjer, natrijev fenolat. Dostupan je u rastaljenom stanju pri povišenim temperaturama, u krutom stanju ili u vodenim otopinama. Fenol i brojni supstituirani spojevi fenola prirodni su sastojci čaja, vina i dimljene hrane te se on emitira tijekom izgaranja fosilnih goriva i duhana, prisutan je u organskoj tvari koja se raspada te može nastati u zraku kao produkt fotooksidacije benzena. Međutim, bakterije u okolišu brzo razgrađuju fenol te su zbog toga razine u zraku, vodi i tlu prilično niske. [5]

2.1.3. PRIMJENA FENOLA I NJEGOVIH SPOJEVA U INDUSTRIJI

Pojedini spojevi fenola imaju antioksidativna i antimikrobna svojstva te se koriste kao bojila, kod konzerviranja hrane, u prehrambenoj industriji, industriji pakiranja te kozmetičkoj i tekstilnoj industriji. U prehrambenoj industriji fenolni spojevi dobiveni iz biljnih ekstrakata

mogu zamijeniti umjetne prehrambene aditive. Na primjer, dodatak fenolnog ekstrakta dobivenog iz *Litchi chinensis* u komadićima ovčjeg mesa imao je sličnu inhibiciju peroksidacije lipida kao i sintetski antioksidans BHT (butilirani hidroksid toluen). Pojedini fenolni spojevi imaju prisutne kromofore u svojoj strukturi te na taj način apsorbiraju UV zračenje te pronalaze primjenu u kozmetičkoj industriji odnosno proizvodnji proizvoda za sunčanje. U tekstilnoj industriji spojevi fenola pronalaze primjenu kao visoko biorazgradive prirodne boje. [8]

Fenol kao čista tvar se koristi kao dezinfekcijsko sredstvo, kod pripreme krema i sapuna za brijanje zbog svojih baktericidnih svojstva i lokalnih anestetičkih svojstava, u veterini kao unutrašnji antiseptik i želučani anestetik, kod proizvodnje ljepila, kao ekstrakcijsko otapalo u rafineriji i proizvodnji maziva, kao reagens u kemijskim analizama te kao primarni petrokemijski intermedijer. U najvećoj količini se upotrebljava kod proizvodnje fenolnih smola poput fenol formaldehidnih smola (bakelita) koje su jeftine termoreaktivne smole koje se primjenjuju kao ljepila, u građevinarstvu i automobilskoj industriji. Reakcijom fenola i acetona može nastati bisfenol A koji je monomer za epoksidne smole. Također se koristi za proizvodnju monomera za najlon te kod proizvodnje poliestera otpornih na koroziju i poliesterskih poliola kao i kod sinteze nekih lijekova poput aspirina. [5]

2.1.4. FENOL I ZDRAVLJE

Fenol se javlja kao metabolički produkt životinja i ljudi u krvi, urinu i izmetu u slobodnom obliku kao i u konjugiranom obliku kao glukuronid i sulfat. Izlučivanje putem urina glavni je put eliminacije metabolita fenola. Engleski kirurg Joseph Lister 1865. godine otkrio je sterilizirajuće djelovanje fenola koje je, pretpostavlja se, povezano sa njegovom sposobnošću denaturiranja proteina. Naime, ima lipofilna svojstva pa se može vodikovim vezama vezati za protein bakterije. Prema sadašnjim saznanjima bezopasan je u malim količinama, ali u visokim koncentracijama ima značajne zdravstvene učinke za ljude. Ljudi mogu biti izloženi kod proizvodnje, transporta kao i općenito široke upotrebe fenola i to udisanjem, gutanjem te kontaktom kroz kožu i sluznicu oka gdje može izazvati opekline. Fenol se kroz kožu i sluznicu oka brzo apsorbira te utječe na jetru, bubrege, pluća i krvožilni sustav. Rezultati pretjerane izloženosti fenolu su koma, konvulzije, cijanoza te na kraju i smrt. Smrtonosna doza za čovjeka je 1 gram odnosno 140 mg/kg. U povijesti se koristio u obliku injekcija za ubijanje zatvorenika, u tim slučajevima je smrt nastupala za nekoliko sekundi. Ne postoje dokazi koji bi ukazivali na

kancerogeni potencijal fenola te se danas koristi samo ograničeno u farmaceutici. Prema TRGS 905 (njemački propis za rukovanje opasnim tvarima, 10/2002) fenol je klasificiran u klasu 3 mutagena. [5,6]

2.2.FENOLI U OTPADNIM VODAMA I NJEGOVO UKLANJANJE

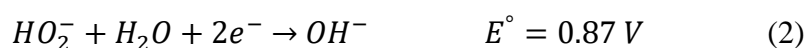
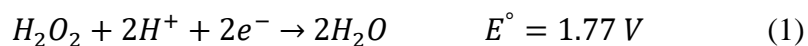
Fenoli se nalaze u otpadnim vodama raznih industrija, poput rafinerije ($6 - 500 \text{ mg L}^{-1}$), koksare ($28 - 3900 \text{ mg L}^{-1}$), prerade ugljena ($9 - 6800 \text{ mg L}^{-1}$) i proizvodnja petrokemijskih proizvoda ($2,8 - 1220 \text{ mg L}^{-1}$). Također, nalaze se i u otpadnim vodama farmaceutske industrije, industriji plastike, proizvoda od drveta, industriji boja te industriji celuloze i papira ($0,1 - 1600 \text{ mg L}^{-1}$). Specifičan primjer su otpadne vode tvornica maslinovog ulja koje su bogate fenolima i derivatima polifenola koji uzrokuju značajnu fitotoksičnost te predstavljaju problem na području Mediterana.

Otpadne vode koje sadržavaju fenol ne smiju se ispuštati u otvorene vode bez prethodnog pročišćavanja. Fenol, također, uzrokuje neugodan okus vode za piće. Agencija za zaštitu okoliša SAD – a, EPA, postavila je standard za pročišćavanje voda manji od $1 \mu\text{g L}^{-1}$ fenola u površinskim vodama. Preporuke Europske unije iz 2006. godine su $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ kao granica za fenole u pitkoj i mineralnoj vodi, dok je granica za površinske otpadne vode $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ odnosno 1 mg L^{-1} za kanalizacijske sustave. [5]

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda čiji je donositelj Ministarstvo zaštite okoliša i energetike (Izdanje NN 26/2020), u Republici Hrvatskoj granične vrijednosti emisija otpadnih voda iz objekata i postrojenja za proizvodnju organskih kemikalija i proizvoda, proizvodnju i preradu tekstila, iz farmaceutske industrije, procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada i otpadnih voda iz objekata i postrojenja za proizvodnju toplinske i električne energije su $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ za površinske vode odnosno $10,00 \text{ mg L}^{-1}$ za sustave javne odvodnje. Granične vrijednosti emisija otpadnih voda iz objekata i postrojenja za proizvodnju i preradu stakla i mineralnih vlakana su 1 mg L^{-1} za površinske vode odnosno 10 mg L^{-1} za sustav javne odvodnje. [9]

U dostupnoj literaturi spominju se brojne tehnike uklanjanja fenola iz vodenih otopina poput parne destilacije, ekstrakcije, adsorpcije, pervaporacije i membranske ekstrakcije.

Također, spominju se i različiti kemijski oksidansi koji su aktivni u potpunoj oksidaciji fenola u vodenoj otopini. Najviše korišteni su ozon i vodikov peroksid (engl. *wet peroxide oxidation*, WPO). Vodikov peroksid (H_2O_2) ima visok sadržaj kisika, nisku cijenu, siguran je za skladištenje i rad te je ekološki prihvatljiv.



Vrijednosti standardnih redukcijskih potencijala vodikovog peroksida prikazanim prethodnim jednadžbama pokazuju da je on jak oksidans, kako u kiselom, tako i u bazičnom mediju. Reaktivnost vodikovog peroksida je niska i uglavnom reagira nepotpuno zbog kinetike, posebno u kiselim uvjetima, ali reaktivnost se može značajno pojačati homogenim ili heterogenim katalizatorima. [5]

Jedna vrsta katalize je i fotokatalitička reakcija. Kombinacija različitih tehnika često se pokazala vrlo korisnom za poboljšanje učinkovitosti procesa razgradnje fenola. Spajanje UV zračenja sa kemijskom oksidacijom s ozonom ili vodikovim peroksidom pokazalo se kao prikladno rješenje te već ima i industrijsku primjenu u obradi voda. Komercijalni *Sonoperoxone Clearwater System* i *Sonoperoxone Blackwater System* su procesi koje je razvio Furness-Newburge, Inc. za obradu različitih otpadnih voda s akustičnom energijom visokog intenziteta, ozonom i vodikovim peroksidom sa i bez dodatnih sustava za odvajanje čvrstih tvari. Prema riječima proizvođača, ovi sustavi učinkovito smanjuju onečišćivala, uklanjaju mirise te pružaju energetske i ekološke benefite. [10]

Oksidacija u blagim uvjetima pomoću reaktivnih vrsta kao što su hidroksilni i sulfatni radikali generirani UV zračenjem u prisutnosti oksidansa, kao što je peroksid ili persulfat, naziva se naprednim oksidacijskim procesom. Ovi procesi su popularna tehnologija za uklanjanje toksičnih organskih onečišćivala te će se o njima govoriti u sljedećem odlomku.

2.3.NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Napredne oksidacijske procese (AOP) počeo je, među prvima, spominjati znanstvenik Glaze 1987. godine te ih je opisao kao procese koji se odnose na razvijanje hidroksilnih radikala u tolikoj količini da mogu utjecati na pročišćavanje vode. Od tada su se navedeni procesi razvili te uključuju niz metoda za stvaranje hidroksilnih radikala, ali i drugih reaktivnih vrsta kisika poput superoksidni anion radikal i singletni kisik. Međutim, hidroksilni radikal je još uvijek vrsta koja se najčešće povezuje sa učinkovitošću naprednih separacijskih procesa. Produkti nastali oksidacijom najčešće su manje toksični od početnih reaktanata. [11]

Prednost naprednih separacijskih procesa u odnosu na druge dostupne metode uklanjanja onečišćivala iz vode je ta da se onečišćivala ne prenose samo iz jedne faze u drugu već se kemijski transformiraju što u najvećem broju slučajeva dovodi do popune mineralizacije (uništenja). Ovim procesima mogu se tretirati onečišćivala u vrlo niskim razinama (ppb) bez nastanka štetnih nusproizvoda. [12]

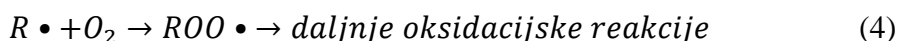
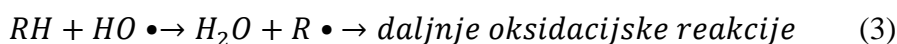
Područja upotrebe naprednih oksidacijskih procesa su razni, a neki od njih su:

- pročišćavanje industrijskih otpadnih voda kao što su, na primjer, otpadne vode iz naftne industrije, industrije metala, tekstilne i papirne industrije te agrokemije;
- pročišćavanje opasnih otpadnih voda kao što su one iz bolnica ili mesne industrije;
- sekundarno pročišćavanje otpadnih voda nastalih u postrojenjima za pročišćavanje voda nakon kojih znaju zaostati postojani farmaceutici i patogeni koji potencijalno ometaju rad endokrinog sustava ljudi;
- uklanjanje onečišćivala organskog porijekla i teških metala. [13]

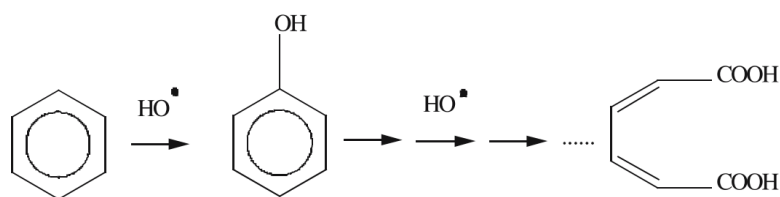
U literaturi se spominju različite vrste naprednih separacijskih procesa, neke od njih su oksidacija ozonom uz UV zračenje, vodikovim peroksidom uz UV zračenje, Fenton i foto-Fenton oksidacija, netermalne plazme, sonolize, fotokatalize, radiolize i procesi oksidacije vode uz superkritične uvjete. Najčešće su ovi procesi inicirani radiolizom, sonolizom ili fotolizom. Pritom radioliza i sonoliza u vodenom mediju mogu proizvesti hidroksilne radikale bez prisutnosti kemijskih oksidansa dok fotokemijski procesi kao što je na primjer foto-Fenton oksidacija zahtijevaju prisutnost prekursora ili katalizatora za proizvodnju hidroksilnih radikala. [11]

Visoka učinkovitost naprednih oksidacijskih procesa leži u termodinamičkim i kinetičkim osnovama jer u njima sudjeluju radikali. Hidroksilni radikal (HO•) može napasti gotovo sve organske molekule te reagira 106 do 1012 puta brže od alternativnih oksidansa kao što je ozon. Nakon fluora, hidroksilni radikal je najsnažniji oksidans te su konstante brzine reakcije različitih spojeva s hidroksilnim radikalom nekoliko redova veličine veća od onih s ozonom. Međutim, ključ učinkovitosti naprednih separacijskih procesa je stvaranje visokih koncentracija hidroksilnih radikala u stabilnom stanju. Druge aktivne kisikove vrste koje također nastaju u naprednim oksidacijskim procesima su superoksidni radikal (O₂^{-•}) te njegov oblik konjugirane kiseline, hidroperoksilni radikal (HO₂•), no oni su daleko slabije aktivni u odnosu na HO•. [12]

Kada hidroksilni radikal napadne molekulu onečišćivala, reakcija se može odvijati u tri glavna mehanizma: apstrakcija vodika, adicija ili supstitucija hidroksilne skupine te prijenos elektrona. Kod većine kiselih spojeva, apstrakcija vodika je prvi korak te je ova reakcija prikazana u nastavku.



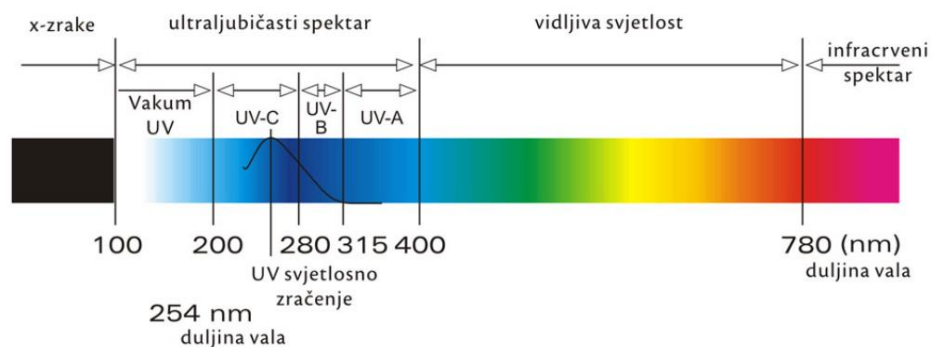
Na primjeru aromatskog spoja, prva faza reakcije je hidroksilacija prstena zatim daljnji napad hidroksilne skupine dovodi do otvaranja prstena i stvaranja otvorenih konjugiranih struktura kako je i prikazano na slici 2.



Slika 2 Reakcijska shema hidroksilacije aromatskog prstena hidroksilnim radikalom te otvaranje prstena daljnim napadom hidroksilnog radikala [12]

2.3.1. FOTOKEMIJA NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH PROCESA

Spektar elektromagnetskog zračenja obuhvaća sve vrste elektromagnetskih valova, od radiovalova niske frekvencije, mikrovalova, infracrvenog (IR) zračenja, vidljivog zračenja, ultraljubičastog (UV) pa sve do rendgenskog i gama zračenja visokih frekvencija. UV-Vidljivi dio spektra, koji se nalazi između IR dijela spektra i rendgenskog dijela spektra, prikazan je na slici 3.



Slika 3 UV-Vidljivi spektar elektromagnetskog zračenja [14]

Do fotokemijskih promjena u molekuli dolazi uz prisutnost zračenja svjetlosti u UV-Vidljivom dijelu spektra. Vidljivi dio spektra uključuje valne duljine od 400 do 800 nm dok se UV dio spektra najčešće dijeli na četiri područja: UVA (blisko UV svjetlo, dugovalno svjetlo ili crno svjetlo), UVB, UVC (kratko UV svjetlo) i VUV (engl. *vacuum ultraviolet light*). Navedena podjela UV zračenja sa pripadajućim valnim duljinama i energijama prikazana je u tablici 2. U primjeni se može koristiti i sunčevo zračenje, ali tada treba uzeti u obzir da ono sadržava samo 3 do 5 % UV zračenja.

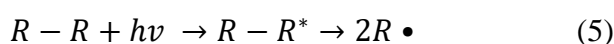
Tablica 2 Vrste UV zračenja sa pripadajućim valnim duljinama i energijama [12]

Vrsta zračenja	λ/nm	Energija / kJ mol^{-1}
UVA	315 - 400	299 - 380
UVB	280 - 315	380 - 427
UVC	190 - 280	427 - 629
VUV	<190	>629

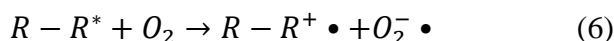
Svjetlost značajno ubrzava napredne oksidacijske procese u odnosu na iste procese bez prisutne svjetlosti. Kao izvori svjetlosti mogu se koristiti visokotlačne živine ili ksenonske žarulje s emisijom u bliskom UV području. Smanjuju se i ukupni troškovi procesa zbog manje potrebne energije za generiranje hidroksilnih radikala u odnosu na radiolizu ili superkritične tehnologije. Općenito, prisutnost svjetlosti povećava fleksibilnost sustava na način da se mogu koristiti različite vrste oksidansa kao i različiti radni uvjeti. Kvantna učinkovitost svjetlosti smanjuje se gubitkom svjetlosti, disperzijom te kompetitivnom apsorpcijom svjetlosti te zbog toga primjena svjetlosti nije prikladna za obradu smjesa tvari visoke apsorpcije ili one koje sadrže velike količine krutih tvari u suspenziji. [12]

2.3.2. IZRAVNA FOTOLIZA

Moguće je koristiti i izravnu fotolizu za obradu voda i otpadnih voda, bez dodavanja kemijskih oksidansa. Na primjer, fotoni svjetlosti valne duljine 254 nm su ekvivalentni energiji od 4,89 eV, a to je dovoljno energije da dođe do homolitičkih ili heterolitičkih kidanja veza u molekuli. Molekule pod djelovanjem izravnog zračenja prelaze iz osnovnog stanja u pobuđeno singletno stanje koje zatim može prijeći i u tripletno stanje. Kod ovakvih pobuđenih molekula može doći do homolize, heterolize, fotoionizacije i drugih procesa. Homolitičkim cijepanjem nastaju radikali:



Radikali nastali u reakciji (5) pokreću lančane reakcije te konačno nastaju produkti male molarne mase. U prisutnosti kisika može doći i do dodatnih reakcija u kojima nastaje superoksidni radikal:

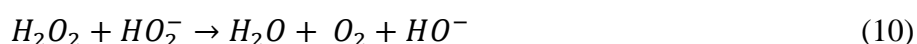
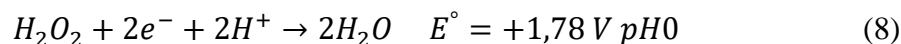
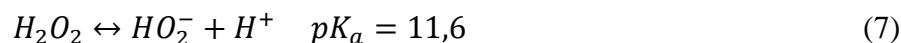


Iako oksidacijska moć superoksidnog radikala nije velika, on može razgraditi supstituirane aromatske spojeve koji imaju visoku apsorpciju u UV području. [12]

U fotokemijskim reakcijama se uz svjetlost, kombiniraju i kemijski oksidansi kao što su, na primjer, peroksid i persulfat. Tehnologija UV/H₂O₂ nalazi se među najstarijim naprednim oksidacijskim procesima i uspješno se koristi u uklanjanju onečišćivala iz industrijskih otpadnih voda, kao što su organske klorirane alifatske spojeve, aromatske spojeve, fenolne spojeve (klorirane i supstituirane) te pesticide. Detaljnije o ovoj metodi govori se u slijedećem odlomku.

2.3.3. UV/H₂O₂

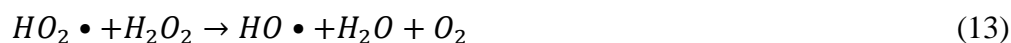
Vodikov peroksid pripada slabim kiselinama, snažan oksidans i nestabilan spoj koji disproportionira s maksimalnom brzinom pri pH vrijedosti pK_a:



Vodikov peroksid uvelike se koristi u svrhu uklanjanja niskih razina onečišćivala iz otpadnih voda (klora, nitrita, sulfita, hipoklorita i slično) i u svrhu dezinfekcije. Neučinkovit je u tretiranju visokih razina onečišćivala poput visoko kloriranih aromatskih spojeva i nekih anorganskih spojeva kao što su cijanidi zbog sporih reakcija u tim slučajevima. Oksidativnu moć vodikovog peroksida znatno poboljšava prisutnost fotona svjetlosti dovoljne energije ($\lambda < 280 \text{ nm}$) jer se tada stvaraju OH• radikali i cijepanjem O – O veze prema reakciji:



Kod većine slučajeva UV/H₂O₂ naprednih oksidacijskih procesa, utvrđeno je da je brzina ovisna o koncentraciji vodikovog peroksida, povećavajući se do optimalne koncentracije iznad koje dolazi do inhibitornog učinka. Pri visokim koncentracijama HO• dolazi do konkurentskih reakcija jer su ti radikali skloni rekombinaciji i regeneraciji H₂O₂ ili reagiraju prema slijedećoj shemi:



Reakcije (12) i (15) troše HO• i smanjuju vjerojatnost oksidacije. Iako reakcijom (12) nastaju HO₂• radikali, oni su mnogo manje reaktivni od HO•. U svakom slučaju nužno je odrediti idealnu koncentraciju ovog oksidansa kako bi se izbjegla prisutnost suviška koji može usporiti

razgradnju. Na optimalnu koncentraciju vodikovog peroksida utječe koncentracija i kemijska priroda onečišćivala.

Prednosti ove metode su komercijalna dostupnost oksidansa, njegova niska cijena te termička stabilnost i jednostavnost korištenja kao i skladištenja uz odgovarajuće mjere opreza. Vodikov peroksid je neograničeno topiv u vodi te je zbog toga učinkovit izvor HO•. Naime, po svakom H₂O₂ nastaju 2 radikala HO• prema reakciji (11).

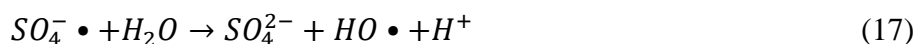
Nedostatak ove metode je niska učinkovitost za obradu voda visoke apsorbancije kod valnih duljina koje su manje od 300 nm ili voda koje sadrže tvari koje mogu biti u kompeticiji s nastajanjem radikala HO•. U tim slučajevima je potrebna velika količina oksidansa. [12]

2.3.4. UV/S₂O₈

Persulfat je neselektivni anion i njegova je otopina relativno stabilna pri sobnoj temperaturi. Pripada jakim oksidansima, a persulfat i njegov sulfatni radikal imaju jedinstvena svojstva kao što su velika kinetička brzina i veća stabilnost u odnosu na hidroksilni radikal. Oksidacijski potencijal persulfata je veći od oksidacijskog potencijala vodikovog peroksida te iznosi 2,01 V, dok je za vodikov peroksid ta vrijednost 1,8 V. Vrijednost oksidacijskog potencijala za sulfatni radikal je 2,6 V. Izravna oksidacija persulfatom, bez topline, svjetlosti ili određenih metalnih iona kao katalizatora, nema značajan učinak na organska onečišćivala. Djelovanjem katalizatora, poput UV zračenja, persulfat može proizvesti sulfatne radikale prema slijedećoj jednadžbi [15]:



Sulfatni ion radikal mogu nadalje dati hidroksilne radikale prema slijedećim jednadžbama:



Stvaranje hidroksilnih radikala potencijalno povećava brzinu razgradnje onečišćivala.

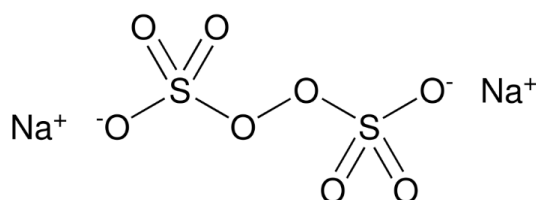
Naime, kako je i ranije spomenuto, sulfatni ion radikal i hidroksilni radikal sa organskim onečišćivalima najčešće reagiraju putem tri mehanizma: prijenosom atoma vodika, adicijom vodika i prijenosom elektrona. Više je vjerojatno da će sulfatni ion radikal reagirati prema

mehanizmu prijenosa elektrona nego što će to hidroksilni radikal za koji je više vjerojatan mehanizam apstrakcije i adicije vodika. Prema tome, reaktivnost hidroksilnih radikala manje je selektivna od sulfatnih ion radikala. [14,16]

Napredni oksidacijski procesi temeljeni na djelovanju sulfatnog ion radikala imaju širi raspon primjene zbog izvanrednog redoks potencijala (2,5 – 3,1 V) te šireg raspona pH (4 - 9). [17]

Najčešći pristup stvaranja sulfatnih ion radikala je aktivacija persulfata, uključujući peroksidisulfat i peroksimonofosfat. Persulfat se teško aktivira zbog snažnih energija veza i simetrične peroksidne kisik – kisik veze. [18]

Prikaz strukture natrijevog persulfata nalazi se na slici 4.



Slika 4 Struktura natrijevog persulfata [19]

2.3.5. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

U ovom poglavlju biti će prikazan kratki pregled dosadašnjih istraživanja na temu uklanjanja fenola naprednim oksidacijskim procesima (AOP).

Uobičajene metode uklanjanja fenolnih spojeva iz vodenog okoliša poput destilacije, ekstrakcije, kemijske i elektrokemijske oksidacije pokazuju visoku učinkovitost. Međutim, napredni oksidacijski procesi kao što su UV/H₂O₂ uz mikrovalno zračenje, Fenton procesi, foto-Fenton procesi i ozonizacija koriste manje kemikalija u usporedbi sa uobičajenim metodama, ali imaju visoku potrošnju energije.

Mikrovalno zračenje koristan je dodatak UV/H₂O₂ metodi tretiranja otpadnih voda te dovodi do kraćeg vremena reakcije, smanjenja aktivacijske energije i jednostavnosti rada. U svom radu Mohammadi i suradnici (2015) navode da je mikrovalno zračenje (2,5 GHz) u kombinaciji sa UV/H₂O₂ poboljšalo oksidativnu razgradnju fenola. Naime, rezultati su pokazali da se konverzija fenola i učinkovitost uklanjanja ukupnog organskog ugljika povećavaju za 50 % primjenom mikrovalnog zračenja. [20]

Karci i suradnici (2013) proučavali su razgradnju i detoksikaciju industrijski važnih derivata fenola u vodi izravnom UVC fotolizom i postupkom UVC/H₂O₂. Rezultati su pokazali bolje uklanjanje kod UVC/H₂O₂ nego kod izravne UVC fotolize. Također, uočeno je da je metoda UVC/H₂O₂ u trajanju od 90 minuta dovelo do potpune razgradnje početnog spoja. [21]

Napredni oksidacijski proces koji također može oksidirati aromatska onečišćivala koristi kombinaciju Fentonovog reagensa, H₂O₂ i željeznog iona pri niskom pH. Fe (II) reagira sa H₂O₂ stvarajući Fe (III) i hidroksilne radikale. Fe (III) se zatim regenerira natrag u Fe (II) vodikovim peroksidom u kiselom okruženju. Postoji više različitih izvedbi Fentonovog procesa. Na primjer, foto-Fentonov proces i elektro-Fentonov proces.

Klasični Fentonov proces može se koristiti kao predtretman drugim metodama smanjenja koncentracije onečišćivala. Na primjer, Amor i suradnici (2015) istraživali su kombinaciju Fentonovog procesa i anaerobnog biološkog procesa za pročišćavanje otpadnih voda od mlina za preradu maslina. Navedene otpadne vode bile su previše zagađene za izravnu biološku obradu jer su sadržavale polifenol i visoku koncentraciju fenolnih spojeva (od 2 do 80 000 mg/L). Rezultati su pokazali da je Fenton predtretmanom uklonjeno 82,5 % polifenola pri pH 3,5, nakon 8 sati reakcije, te je tada efluent bio pogodan za daljnju obradu. [22]

Madani i suradnici (2015) istraživali su utjecaj pH, temperature i koncentracije H₂O₂ na Fenton proces za pročišćavanje otpadnih voda od mlina za preradu maslina. Rezultati su pokazali da je odgovarajući pH od 3 do 4, gdje je niži pH (<3) usporavao stvaranje hidroksilnih radikala zbog prisutnosti Fe(OH)₂⁺, a pri višem pH (>4) usporena je regeneracija Fe (II) taloženjem ferri-oksihidroksida i stvaranja kompleksa pufer-Fe (II) koji usporavaju stvaranje hidroksilnih radikala. Temperatura je imala neznatan utjecaj, a koncentracija H₂O₂ bi mogla biti kritičan čimbenik, ovisno o koncentraciji željeza. [23]

Foto-Fenton proces, kombinacija UV zračenja sa Fentonovim uvjetima ili uvjetima sličnim Fentonovim, je učinkovitija metoda koja manje ovisi o pH. Naime, H₂O₂ može stvarati hidroksilne radikale pod UV zračenjem dok Fe (III) koristi UV foton za regeneraciju Fe (II). Prema istraživanju Mofrada i suradnika (2015), Foto-Fentonova reakcija bila je manje ovisna o pH od Fentonovog procesa. Rezultati su pokazali da je postotak uklanjanja fenola iznosio 60 % pri pH 2 odnosno 70 % pri pH 5. [24]

Valna duljina UV zračenja također ima utjecaja na foto-Fenton procese. Naime, Hadjltaief i suradnici (2015) u svom radu istaknuli su da se korištenjem i UVC ($\lambda = 254$ nm) i UVA

($\lambda = 365$ nm) zraka može postići 100 % razgradnja fenola, iako je UVC učinkovitiji od UVA u smislu da je pomoću UVC potrebno vrijeme reakcije bilo 30 minuta dok je uz UVA to vrijeme iznosilo 60 minuta. [25]

Ozonizacija se odnosi na izravnu reakciju između molekularnog ozona (O_3) i otopljenih spojeva ili daljnju transformaciju O_3 u radikale kao što su $OH\bullet$, $HO_2\bullet$, $O_3^-\bullet$ i $HO_3\bullet$ koji onda direktno reagiraju sa ciljanom komponentom. Kuosa i suradnici (2015) proučavali su ozonizaciju p-nitrofenola pri pH 2, 7 i 10 pri čemu su koristili t-butanol pri pH 2 kako bi se osigurala izravna reakcija. Rezultati su prikazali da nastaju intermedijeri hidrokinon, katehol, 4-nitrokatehol, oksalna kiselina, maleinska kiselina i fumarna kiselina. Pri bazičnom pH (pH 10) proizvodnja intermedijera oksalne kiseline bila je brza dok je pri pH 7 bila sporija. Također, rezultati su pokazali da se razgradnja p-nitrofenola odvija više molekularnim ozonskim putem nego radikalnim te da je gotovo ista pri pH 7 i pH 10. Potrošnja ozona bila je funkcija razgradnje p-nitrofenola te je bila najveća kada se koristi t-butanol u količini od 2,25 μ M. [26]

Znanstvenici Felis i Miksch (2015) odredili su učinkovitost nekoliko naprednih separacijskih procesa (UV, UV/ H_2O_2 , O_3 i UV/ O_3) za uklanjanje nonifenola (engl. *nonyphenols*, NP). Procesi O_3 i UV/ O_3 izvedeni su kao homogene reakcije u vodenom okolišu u protočnom sustavu. U oba procesa učinkovitost razgradnje ovisila je o početnoj koncentraciji ozona. Tijekom homogene ozonalize, početna koncentracija NP bila je 10 mg/L, a koncentracije ozona bile su 0,8, 1,0 i 2,0 mg/L pri čemu je postignuto uklanjanje NP od 45, 52 odnosno 60 % u trajanju reakcije od 3 minute. Za sustav UV/ O_3 s istim koncentracijama ozona, postotci uklanjanja NP iznosili su 60, 62 odnosno 75 %. [27]

Harufmi i suradnici (2015) koristili su napredne separacijske procese (O_3 /UV/ TiO_2) za razgradnju fenola u vodi. Ozon je nastao UV zračenjem kisika u zraku (valne duljine od 175 do 242 nm) što je doprinjelo uštedi energije. U O_3 /UV procesu, razgradnja fenola postignuta je zračenjem otopine uzorka UV svjetlom te dodavanjem ozona. Dok je u procesu O_3 /UV/ TiO_2 uklanjanje fenola postignuto oblaganjem unutrašnjosti vanjske cijevi od kvarcnog stakla TiO_2 te dovođenjem ozona uz zračenje UV svjetlom. Raspad fenola od 50 mg/L i 100 mg/L postignut je unutar 120 odnosno 240 minuta korištenjem O_3 /UV/ TiO_2 procesa. Stopa razgradnje fenola od 200 mg/L bila je 84,3 % nakon 240 minuta. [28]

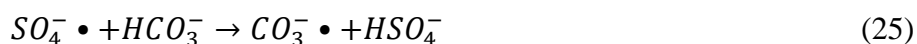
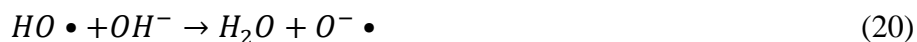
2.3.6. OSTALI MEHANIZMI NAPREDNIH OKISDACIJSKIH PROCESA

Osim ranije spomenutih mehanizama oksidacije radikalima, napredni oksidacijski procesi su značajno složeniji, te dolazi i do drugih mehanizama. Oni su, zajedno sa odgovarajućom vrstom oksidacijskog procesa, navedeni u tablici 5.

Tablica 3 Vrsta naprednog oksidacijskog procesa sa odgovarajućim oksidansima i ostalim mahanizmima koji se pojavljuju [14]

Vrsta naprednog oksidacijskog procesa	Oksidans u naprednim oksidacijskim procesima	Ostali mehanizmi koji se pojavljuju
O ₃	HO •	Direktna oksidacija O ₃
O ₃ /H ₂ O ₂	HO •	Direktna oksidacija O ₃ H ₂ O ₂ oksidacija
O ₃ /UV	HO •	UV fotoliza
UV/TiO ₂	HO •	UV fotoliza
UV/H ₂ O ₂	HO •	UV fotoliza H ₂ O ₂ oksidacija
Fenton reakcije	HO •	Koagulacija željeza Adsorpcija željeza izazvana muljem
Foto-Fenton reakcije	HO •	Koagulacija željeza Adsorpcija željeza izazvana muljem UV fotoliza
Ultrasonična IR radijacija	HO •	Oksidacija nastalim radikalima: H•, HO ₂ •
Toplina/persulfat	SO ₄ ⁻ •	Oksidacija persulfatom
UV/persulfat	SO ₄ ⁻ •	Oksidacija persulfatom UV fotoliza
Fe(II)/persulfat	SO ₄ ⁻ •	Oksidacija persulfatom Koagulacija željeza Adsorpcija željeza izazvana muljem
OH ⁻ /persulfat	SO ₄ ⁻ •/HO •	Oksidacija persulfatom

Kako je i ranije spomenuto, napredni oksidacijski procesi su vrlo složeni te osim osnovnih reakcija (11), (12), (16), (17), (18), kod UV/H₂O₂ i UV/S₂O₈ procesa, moguće su i slijedeće reakcije pri čemu svaka može dodatno utjecati na brzinu i učinkovitost procesa [29]:



Ovako velik broj mogućih reakcija znači i velik broj mogućih sudara reagirajućih čestica, a upravo o broju sudara reagirajućih čestica u jedinici vremena ovisi brzina napredovanja kemijske reakcije. Brzinu kemijskih reakcija proučava kemijska kinetika te će se o njoj govoriti u sljedećem poglavlju.

2.4. KEMIJSKA KINETIKA

Kako je već spomenuto, brzina napredovanja kemijske reakcije ovisi o broju sudara reagirajućih čestica u jedinici vremena. Kako je broj sudara molekula u sekundi vrlo velik, očekivali bi da će brzina svake kemijske reakcije biti velika, a poznato je da se kemijske reakcije odvijaju različitim brzinama. Jasno je, dakle, da brzina kemijske reakcije ne ovisi samo o broju sudara reagirajućih čestica u sekundi. Svaka promjena uvjeta koja povisuje broj sudara molekula u sekundi kao i uspješnost tih sudara povećava brzinu kemijske reakcije. Glavni faktori koji utječu na brzinu kemijske reakcije jesu: priroda reaktanta, koncentracija reaktanta, temperatura, površina čvrstih reaktanata, zračenje (valova i čestica) te prisutnost stranih tvari (katalizatora).

Kemijska reakcija u kojoj sudjeluje samo jedan reaktant, tj. samo jedna molekula, kao što je na primjer reakcija raspada ili pretvorbe molekule, a koja se može opisati jednadžbom:



naziva se *unimolekulska reakcija*, a ona je najčešće i *reakcija prvog reda* i njena brzina se može opisati izrazom:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} \quad (40)$$

gdje prvi dio izraza označava smanjenje koncentracije reaktanta A u vremenu, odnosno drugi dio označava povećanje koncentracije produkta P u vremenu.

Brzina ove reakcije, dakle, jednaka je umnošku koncentracije reaktanta A i konstante brzine, *k*:

$$v = k [A] \quad (41)$$

Kod reakcija prvog reda brzina je direktno proporcionalna koncentraciji reaktanta, a mjerna jedinica konstante brzine je s^{-1} . Međutim, brojne reakcije uključuju dva reaktanta te se takve

reakcije nazivaju *bimolekulske reakcije* odnosno *reakcije drugog reda*, a mogu se opisati slijedećim jednažbama:



Brzine ovih reakcija drugog reda, odnosno brzine promjene koncentracije mogu se opisati slijedećim izrazima:

$$v = k [A]^2 \quad (44)$$

$$v = k [A][B] \quad (45)$$

Mjerna jedinica konstanti brzine reakcija drugog reda su $M^{-1} s^{-1}$ i $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$.

Postoje i reakcije drugog reda koje djeluju kao reakcije prvog reda. U takvim reakcijama nalaze se dva reaktanta, a brzina promjene koncentracije proporcionalna je koncentraciji samo jednog reaktanta. To su sve reakcije u kojima je jedan reaktant u suvišku (u velikoj koncentraciji). Na primjer, reakcija uklanjanja fenola oksidansom može se opisati reakcijom:



pri čemu se, kako je i ranije spomenuto, brzina ove reakcije izražava kao $v = k [Ph] [Ox]$, ali koncentracija fenola je daleko veća od koncentracije oksidansa pa je reakcija prvog reda u odnosu na fenol i ne ovisi o koncentraciji oksidansa. Ovakve reakcije nazivaju se *reakcijama pseudo – prvog reda*. [30]

Kinetika reakcija pseudo prvog reda mogu se opisati jednažbom:

$$c(Ph)_t = c(Ph)_0^{-kt} \quad (47)$$

gdje se $c(Ph)_t$ odnosi na koncentraciju fenola u vremenu t , a $c(Ph)_0$ se odnosi na početnu koncentraciju fenola u reakcijskoj otopini.

Primjenom prirodnog logaritma na jednažbu (47) dobije se jednažba pravca (53):

$$\ln(c(Ph)_t) = kt \ln(c(Ph)_0) \quad (48)$$

$$-\ln\left(\frac{c(Ph)_t}{c(Ph)_0}\right) = kt \quad (49)$$

$$y = ax \quad (50)$$

$$y = -\ln\left(\frac{c(Ph)_t}{c(Ph)_0}\right) \quad (51)$$

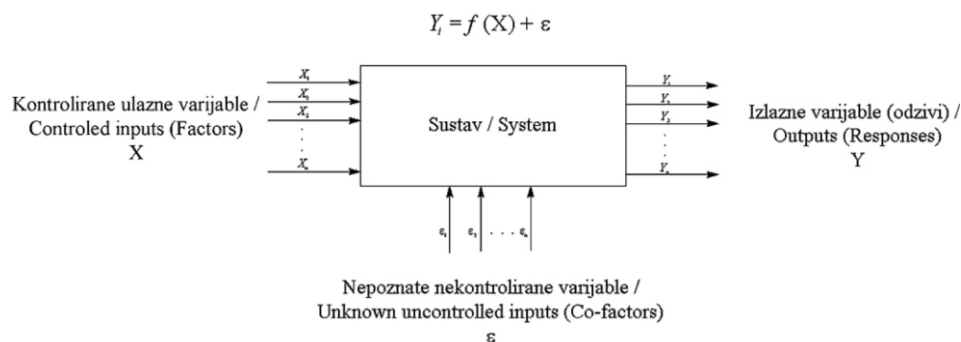
$$x = t \quad (52)$$

$$-\ln\left(\frac{c(Ph)_t}{c(Ph)_0}\right) = kx \quad (53)$$

Kako bi proučavali kinetiku reakcije, na x – osi je vrijeme t , a na y – osi je negativan prirodni logaritam omjera koncentracije fenola u vremenu t i početne koncentracije fenola te je tada nagib pravca konstanta brzine reakcije. Na navedeni način prikazani su rezultati u prvom dijelu poglavlja *Rezultati i rasprava* ovog rada.

2.5.DIZAJN EKSPERIMENTA

Izrada eksperimenata u inženjerstvu ima značajnu ulogu pri razvoju novih proizvoda, te razvoju i poboljšanju već postojećih procesa proizvodnje. Shematski pristup eksperimentiranja može se prikazati metodom crne kutije koja je prikazana na slici 5. Cijeli sustav (proces) čine ulazne varijable, izlazne varijable te nepoznate, nekontrolirane varijable. Ulazne varijable su kontrolirane (faktori) dok su izlazne nekontrolirane te se nazivaju i odzivom sustava, a nepoznate i nekontrolirane varijable su uzrok pogreške mjerenja. Cilj eksperimenta je doći do zaključka o uzročno posljedičnim vezama navedenih varijabli.



Slika 5 Shema modela crne kutije [31]

Smisao korištenja metoda planiranja pokusa (dizajn eksperimenta) je dobiti velik broj informacija o sustavu od interesa uz što manje eksperimentalnog i financijskog angažmana. [31]

Dizajnom eksperimenta potreban je manji broj eksperimenata na način da se procjenjuje ponašanje faktora koji su povezani u širokom rasponu vrijednosti bez ispitivanja svih mogućih kombinacija. Dizajnirani eksperiment trebao bi imati dobro definirani cilj, mogućnost procjene pogreške, zadovoljavajuću preciznost kao i mogućnost diferenciranja različitih utjecaja, a to se postiže primjenom matematičkih modela kao što su model nasumičnih blokova, latinskih kvadrata, punog faktorskog plana, frakcijskog faktorskog plana te središnjih kompozita i slično. [32]

2.5.1. PUNI FAKTORSKI PLAN

Ronald Fisher predložio je metodu faktorskog organiziranja pokusa pri čemu se istodobno promatra kombinacija čimbenika. Najpotpuniji uvid u proučavani sustav omogućava puni faktorski plan pokusa. Pri tome se izvode sve moguće kombinacije razina čimbenika. Upotreba takvog plana omogućuje istovremeno određivanje neograničenog broja čimbenika i utvrđivanje utjecaja osjetljivosti pojedinih čimbenika i stupanj njihovog međusobnog djelovanja (utjecaj međudjelovanja). [31]

Puni faktorski plan ujedno je i najčešće korištena metoda statističkog dizajniranja eksperimenta. Najjednostavniji primjer je puni faktorski plan sa dvije razine. Dakle, k faktora sa po dvije razine za svaki faktor ($L = 2$). Ukoliko se upotrijebi slijedeća jednadžba računa veličine uzorka $N(L,k) = L^k$, tada N za puni faktorski plan sa dvije razine iznosi $N = 2^k$. Veličine se nazivaju niža i viša te se obično označavaju sa +1 i -1. U centralnoj razini projektnog prostora svi faktori poprimaju vrijednost koja je prosjek vrijednosti njihove više i niže razine odnosno vrijednost 0. [32]

Nakon provedenih planiranih eksperimenata, rezultate se trebaju obraditi te prikazati na zadovoljavajući način. Za to se može koristiti metoda odzivnih površina.

2.5.2. METODA ODZIVNIH POVRŠINA

Metoda odzivnih površina koristi statističke i matematičke tehnike koje su korisne za razvoj, poboljšanje i optimizaciju procesa u kojem na odziv od interesa utječe nekoliko varijabli, a cilj je optimizirati taj odziv. Važna primjene ove metode je u dizajnu i razvoju novih proizvoda te

u poboljšanju postojećih proizvoda. Ono što se ovom metodom definira je učinak nezavisnih varijabli, pojedinačnih kao i kombiniranih, na proučavani proces. Osim analize utjecaja nezavisnih varijabli, metoda generira i matematički model koji opisuje kemijske ili biokemijske procese.

Odnos između odziva od interesa, μ , i nezavisnih varijabli može se opisati jednadžbom:

$$\mu = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \varepsilon \quad (54)$$

gdje je f nepoznata funkcija odziva, a x_1 , x_2 i x_n označavaju nezavisne varijable, n je broj nezavisnih varijabli, a ε je statistička pogreška koja predstavlja drugi izvor varijabilnosti koje nisu obuhvaćene sa funkcijom f , kao na primjer, pogreške mjerenja. [39]

Za opisivanje sustava od interesa, a onda posljedično i za istraživanje eksperimentalnih uvjeta do optimizacije, koriste se linearne ili kvadratne polinomne funkcije. Najmanje složen model koji se može koristiti u metodi odzivnih površina osnovan je na linearnoj funkciji, a opisan je slijedećom jednadžbom:

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (55)$$

gdje je k broj varijabli, β_0 je konstanta koja predstavlja koeficijente linearnih parametara, x_i predstavlja varijable, a ε je rezidual povezan s eksperimentima.

Ovaj model koristi se za odzive koji ne pokazuju zakrivljenost. U svrhu procjene zakrivljenosti potrebno je koristiti model drugog reda koji uključuje dodatne članove interakcije između različitih eksperimentalnih varijabli. Može se opisati slijedećom jednadžbom:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (56)$$

gdje β_{ij} predstavlja koeficijent međudjelovanja parametara. Kako bi bilo moguće odrediti kritičnu točku (minimum i maksimum), potrebno je da polinomna funkcija sadrži kvadratne članove kao što je prikazano:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (57)$$

gdje β_{ii} predstavlja koeficijent kvadratnih parametara. Za procjenu parametara iz jednadžbe (57), eksperimentalni dizajn mora biti proveden na način da se sve proučavane varijable provode na najmanje tri faktorske razine. [33]

U ovom radu korištena je metoda odzivnih površina u svrhu proučavanje utjecaja pH vrijednosti i koncentracije kemijskih oksidansa u naprednim separacijskim metodama UV/H₂O₂ i UV/S₂O₈ na proces uklanjanja fenola iz otpadnih voda. Generiran je i matematički model koji opisuje navedene procese.

3. Eksperimentalni dio

3.1.PRIBOR I KEMIKALIJE

Za izvedbu pokusa koristilo se uobičajeno laboratorijsko posuđe kao i reaktor za izvođenje naprednog oksidacijskog procesa čija je shema prikazana na slici 7 te će biti objašnjen u odlomku 3.4.

Kemikalije korištene pri izvođenju eksperimenta su slijedeće:

- ultra čista voda, Milipore Direct-Q UV 3 sistem, Merck
- fenol, C₆H₅OH, 99,8 %, Sigma-Aldrich
- natrijev persulfat, Na₂S₂O₈, 98,9 %, Sigma-Aldrich
- vodikov peroksid, H₂O₂, otopina 30 % - tna, p.a., Gram-Mol d.o.o.
- klorovodična kiselina, HCl, 37 %, Sigma-Aldrich
- natrijev hidroksid, NaOH, Kemika, p.a.

3.2.INSTRUMENTI

Tekućinska kromatografija jedna je od najčešće korištenih kvantitativnih i kvalitativnih tehnika u laboratoriju te omogućava brzu i preciznu analizu uzoraka. Temelji se na razdvajanju analita prema njihovim kemijskim i fizikalnim svojstvima odnosno raspodjeli mase analita između pokretne i nepokretne faze. Jedan od najvažnijih koraka u tekućinskoj kromatografiji je razvoj kromatografske metode koja uključuje odabir najprikladnije pokretne faze, optimizaciju omjera otapala te odgovarajuće kromatografske kolone. [34]

Jedna od najpoznatijih vrsta tekućinske kromatografije je reverzno – fazna kromatografija te je ona u ovom radu i korištena. Naime, organska faza je metanol, a vodena kalijev dihidrogenfosfat te je u analizi korišten njihov omjer od 0,5:0,5. Korištena kolona je XBridge C18, a model HPLC uređaja LCMS-2020, Shimadzu te je on prikazan na slici 6.



Slika 6 HPLC uređaj, LCMS-2020, Shimadzu [35]

Za podešavanje pH otopina, korišten je pH metar.

3.3.DIZAJN EKSPERIMENTA

Provedena je procjena procesnih parametara ciljanog sustava (početna pH vrijednost i koncentracija oksidansa) za obradu vode (1 mmol vodena otopina fenola) sa dva različita oksidansa (H_2O_2 i $Na_2S_2O_8$) primjenom kombinacije empirijskog i statističkog pristupa. Razvijen je dizajn eksperimenta za proces oksidacije fenola metodom punog faktorskog plana sa dvije varijable na tri razine u kombinaciji sa metodom odzivnih površina (Tablica 4). Korištene su jednake numeričke varijable (pH i koncentracija oksidansa) na tri jednake razine za sve eksperimente.

Tablica 4 Puni faktorski plan eksperimenta za proces oksidacije fenola u otpadnim vodama naprednim oksidacijskim tehnikama (UV/ H_2O_2 i UV/ S_2O_8)

Procesni parametar	Kodirana vrijednost	Razina/raspon/vrsta		
Numerički		-1	0	1
pH	x_1	4	7	10
c(oksidansa), mM	x_2	10	105	200

Prirodne nezavisne varijable provedene su u kodirane vrijednosti razvojem modela na razinama koje odgovaraju ciljanom eksperimentalnom dizajnu. Konkretno u ovom slučaju na razine -1, 0 i 1 za numeričke varijable. Početna pH vrijednost (x_1) i koncentracija oksidansa (x_2) odabrani su parametri koji utječu na oksidaciju fenola u vodi naprednim oksidacijskim tehnikama (UV/H₂O₂ i UV/S₂O₈).

3.4. IZVEDBA EKSPERIMENTA

Priprema otopina

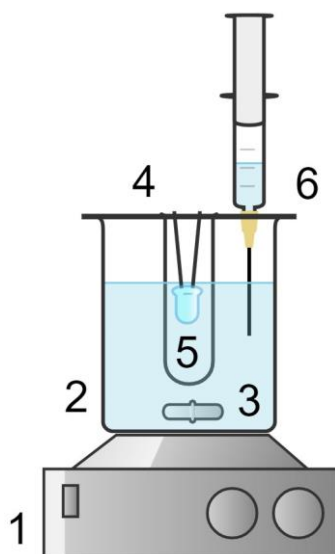
Pripremljena je 1 mmol otopine fenola u odmjerne tikvici od 2 L otapanjem unaprijed izračunate mase fenola u ultra čistoj vodi. Pripravljena otopina razdijeli se u tri manje tikvice te se u svaku uroni pH metar te se namjesti pH na 4, 7 i 10, pomoću otopina klorovodične kiseline i natrijevog hidroksida.

Razvoj HPLC metode

Metoda za analizu uzoraka razvijena je po principu pokušaja i pogreške do zadovoljavajućeg kromatograma odnosno trajanja analize. Najbolji omjer organske i vodene faze pokazao se 0,5:0,5 te trajanje analize 3 minute i 30 sekundi. Korištena je XBridge C18 kolona te metanol i kalijev dihidrogenfosfat kao organska odnosno vodena faza.

Priprema aparature i izvedba eksperimenta

Za izvedbu eksperimenta korišten je reaktor koji je prikazan na slici 7, a čiji su dijelovi slijedeći: magnetna miješalica (1), čaša u kojoj je reakcijska otopina (2), magnetič (3) epruveta na sredini reakcijske čaše koja omogućava jednoliko osvjetljenje reakcijske otopine izrađena od kvarcnog stakla kako bi propuštala UVC zrake (4), UVC lampa (5), poklopac sa ugrađenom špicom za uzimanje uzorka (6).



Slika 7 Shema reaktora za izvođenje naprednog oksidacijskog procesa [37]

Prije provedbe eksperimenta uključi se UV lampa kako bi se ugrijala. Menzutom se izmjeri 80 mL otopine fenola te se ulije u čistu i suhu čašu, doda se i potrební volumen oksidansa (otopina peroksida odnosno persulfata) te magnetiċ i uključi se magnetna mješalica. Reakcija zapoċinje umetanjem UV lampe te se u isto vrijeme uključi štoperica. Uzorci se uzimaju kroz špricu koja se prije svakog uzorka ispire reakcijskom otopinom. Uzorci se stavljaju u unaprijed pripremljene vijale za HPLC te odlaze na analizu.

Eksperimentalni dio izvodio se u tri dijela pri različitim vrijednostima pH (4, 7 i 10):

- fotoliza bez oksidansa kroz 8 minuta te se uzorak uzima na 30, 60, 90, 120, 240 i 480 sekundi;
- eksperiment sa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ pri koncentracijama oksidansa od 10, 105 i 200 mM kroz 1 minutu te se uzorak uzima svakih 10 sekundi;
- eksperiment sa H_2O_2 dodaje se 81,6, 856,8 i 1632 μL u reaktor kroz 1 minutu te se uzorak uzima svakih 10 sekundi.

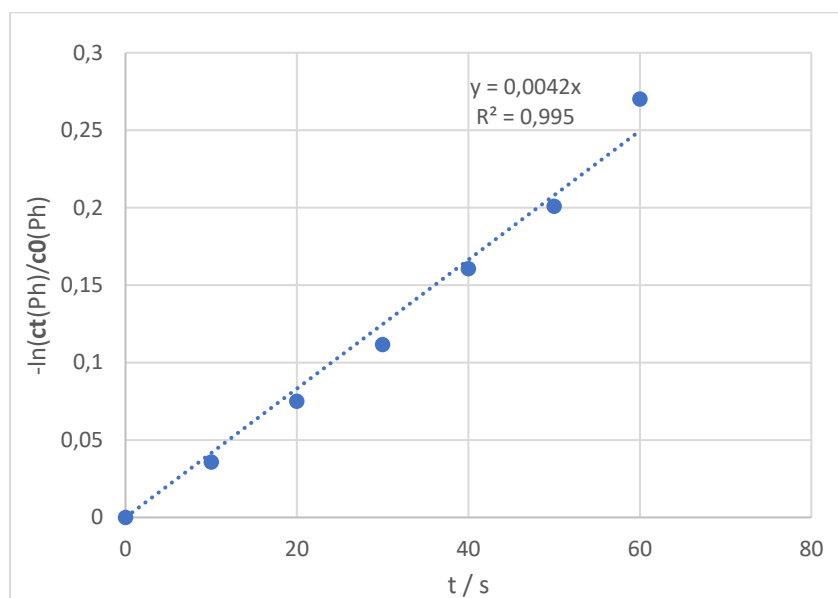
4.Rezultati i rasprava

Cilj ovog rada bio je provesti obradu modelne otpadne vode onečišćene fenolom te utvrditi utjecaj parametara na učinkovitost procesa. Korištena je napredna oksidacijska tehnika uz UVC zračenje i H_2O_2 odnosno $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kao oksidacijsko sredstvo. Izrađen je puni faktorski plan eksperimenta na tri razine. Proučavan je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti (od 4 do 10) i koncentracije oksidansa (od 10 do 200 mM) posebno za svaku vrstu oksidansa.

4.1. OKSIDACIJA FENOLA NAPREDNOM OKSIDACIJSKOM TEHNIKOM UV/ H_2O_2

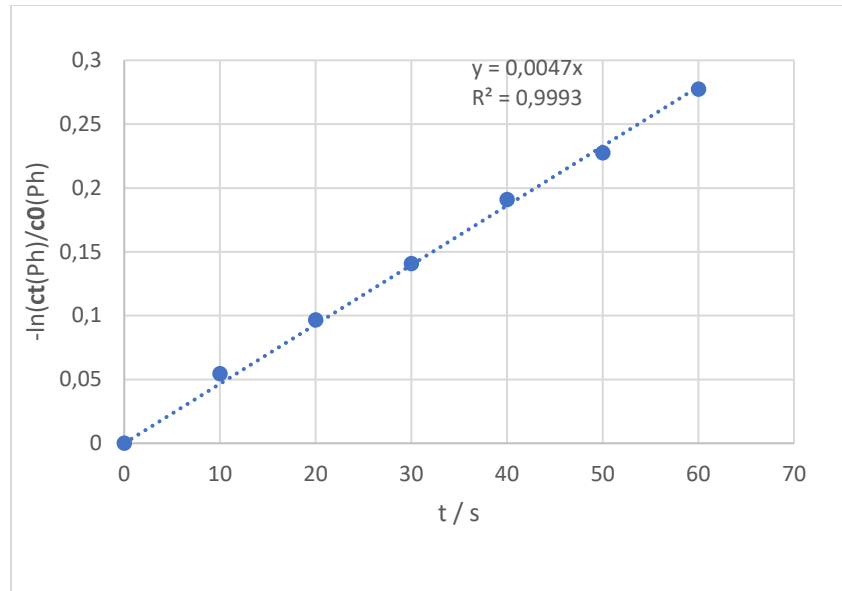
Na temelju dobivenih eksperimentalnih podataka određene su konstante brzine reakcije preko ovisnosti negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu. Pri čemu nagibi pravaca odgovaraju konstantama brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda.

Na slici 8 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/ H_2O_2 procesom pri pH 4 te koncentraciji oksidansa od 10 mM.



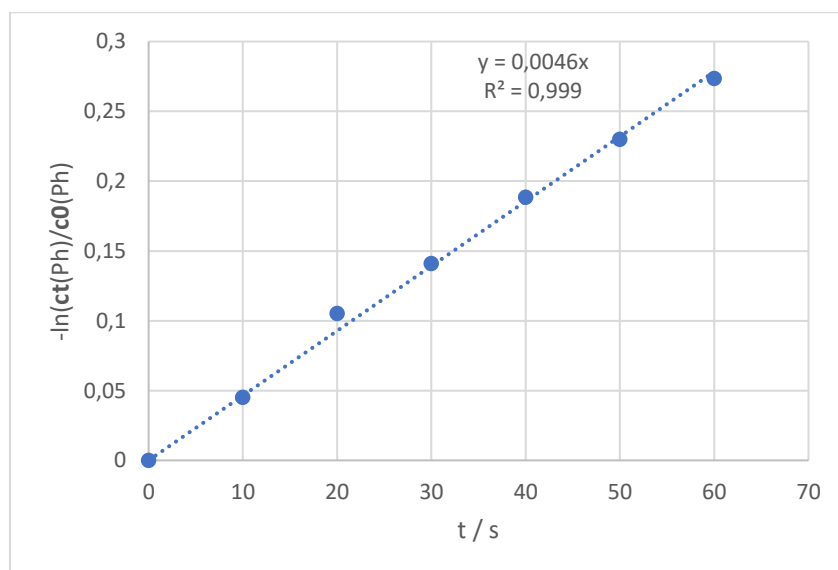
Slika 8 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/ H_2O_2 procesom pri pH 4 te koncentraciji oksidansa od 10 mM

Na slici 9 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 4 te koncentraciji oksidansa od 105 mM.



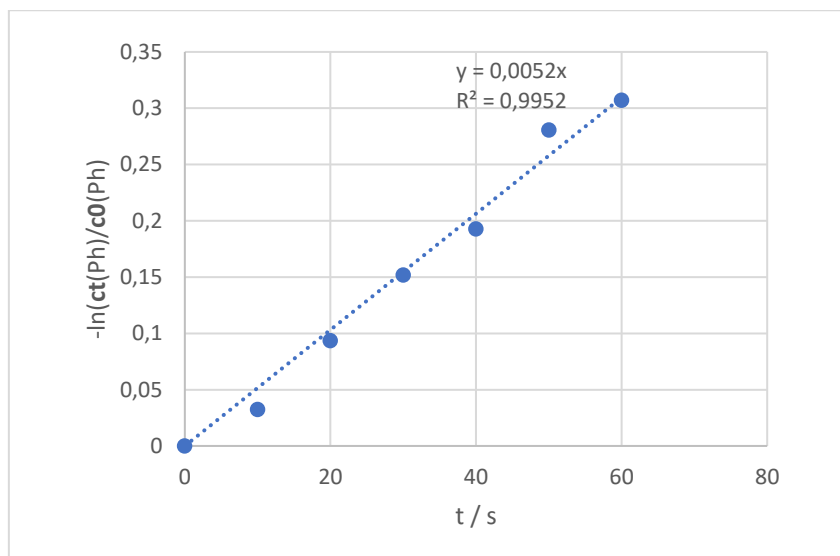
Slika 9 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 4 te koncentracijom oksidansa od 105 mM

Na slici 10 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 4 te koncentraciji oksidansa od 200 mM.



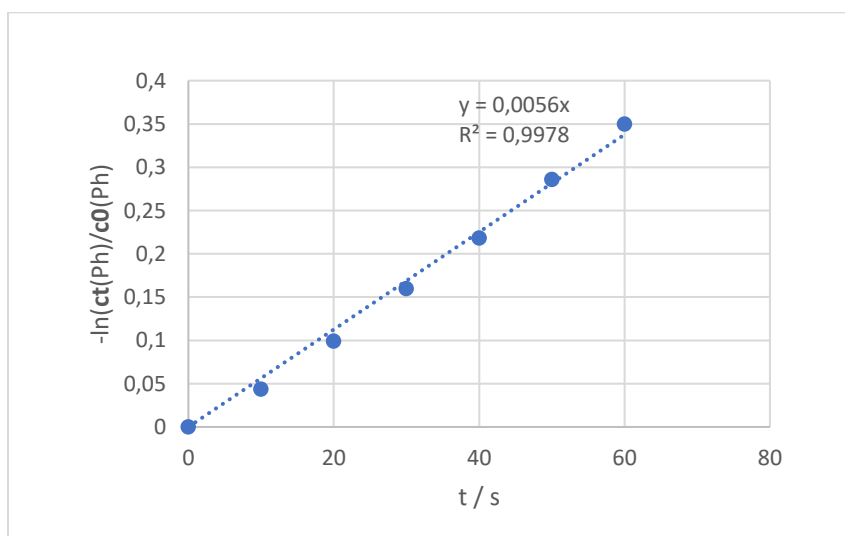
Slika 10 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 4 te koncentracijom oksidansa od 200 mM

Na slici 11 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 7 te koncentraciji oksidansa od 10 mM.



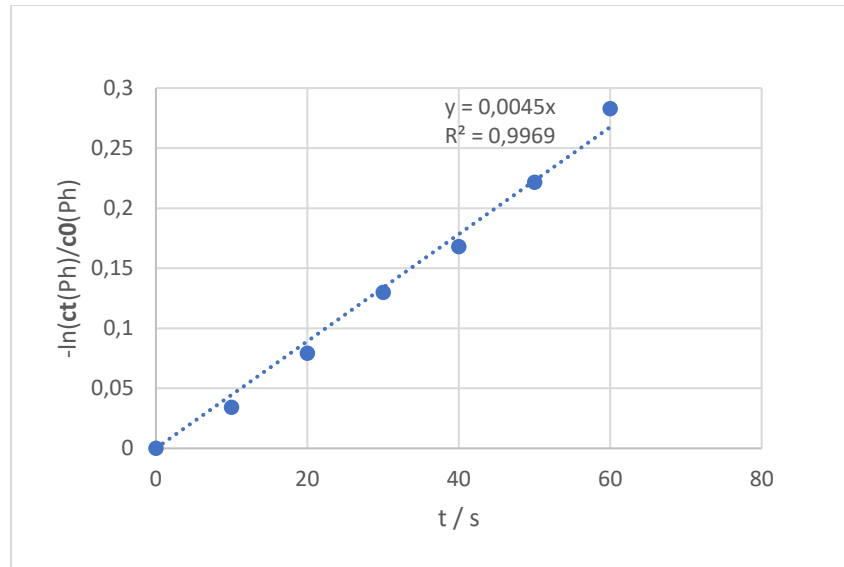
Slika 11 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 7 te koncentracijom oksidansa od 10 mM

Na slici 12 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 7 te koncentraciji oksidansa od 105 mM.



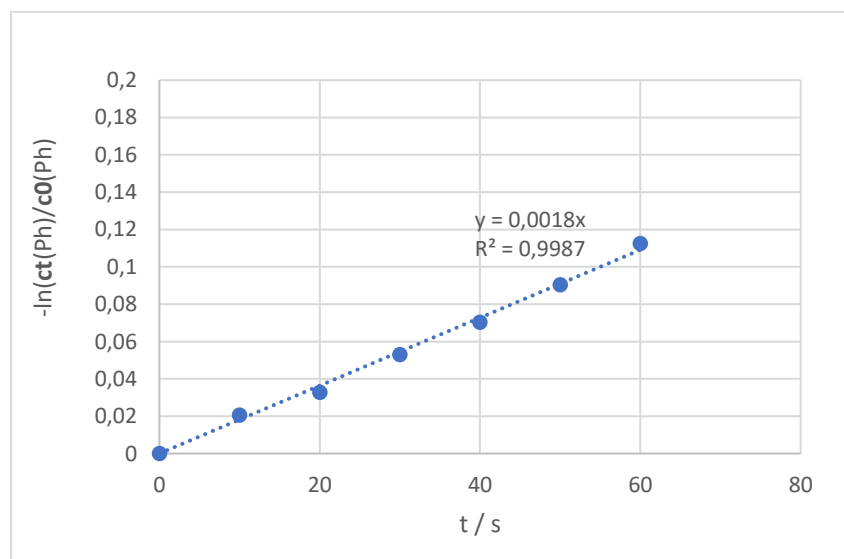
Slika 12 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 7 te koncentracijom oksidansa od 105 mM

Na slici 13 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 7 te koncentraciji oksidansa od 200 mM.



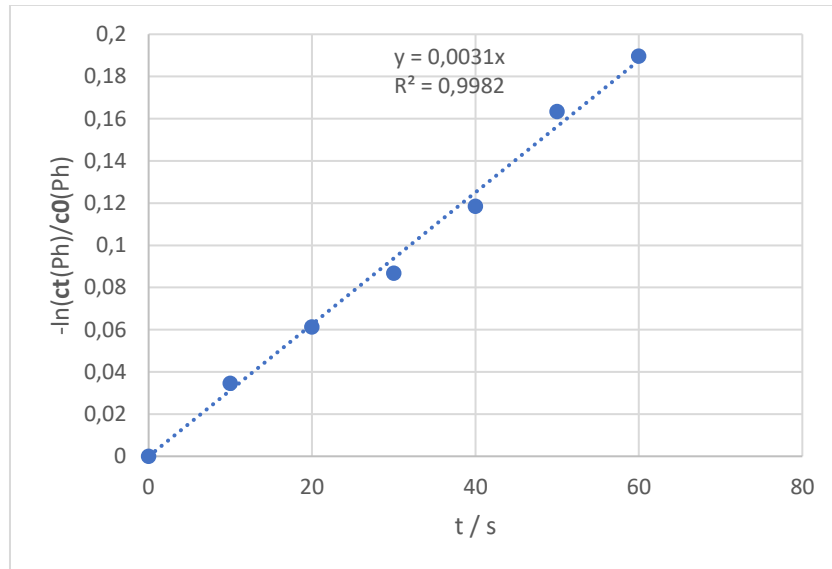
Slika 13 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 7 te koncentracijom oksidansa od 200 mM

Na slici 14 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 10 te koncentraciji oksidansa od 10 mM.



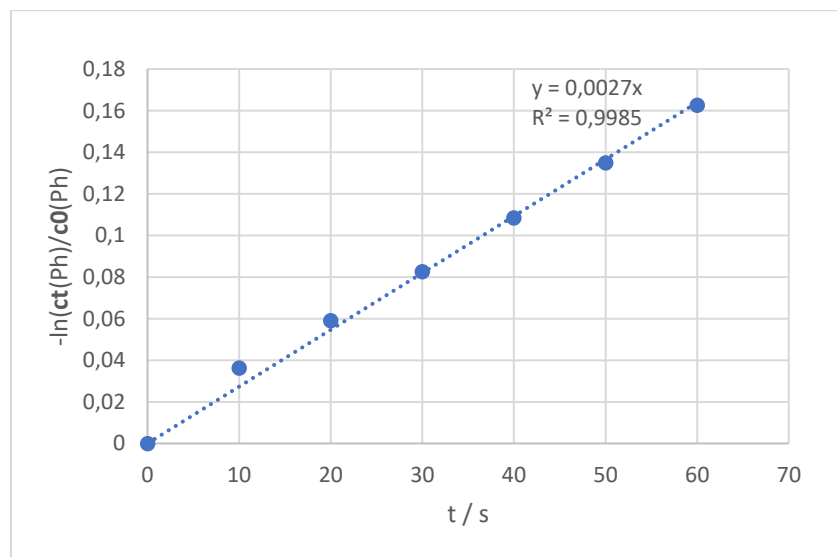
Slika 14 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 10 te koncentracijom oksidansa od 10 mM

Na slici 15 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 10 te koncentraciji oksidansa od 105 mM.



Slika 15 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 10 te koncentracijom oksidansa od 105 mM

Na slici 16 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 10 te koncentraciji oksidansa od 200 mM.



Slika 16 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/H₂O₂ procesom pri pH 10 te koncentracijom oksidansa od 200 mM

Rezultati (slike od 8 do 16) su potvrdili da kinetika razgradnje fenola tehnikom UVC/H₂O₂ odgovara kinetici prvog reda. Raspon vrijednosti koeficijenta determinacije je od 0,995 do 0,9993, a raspon vrijednosti konstanti brzine razgradnje fenola, k , je od 0,0018 do 0,0056 s⁻¹ što je vidljivo u tablično prikazanim rezultatima, u tablici 5.

Tablica 5 Prikaz dobivenih koeficijenta determinacije i konstanti brzine

pH	Koncentracija oksidansa, c/mM	Koeficijent determinacije, R ²	Konstanta brzine, k/s ⁻¹
4	10	0,9950	0,0042
	105	0,9993	0,0047
	200	0,9990	0,0046
7	10	0,9952	0,0052
	105	0,9978	0,0056
	200	0,9969	0,0045
10	10	0,9987	0,0018
	105	0,9982	0,0031
	200	0,9985	0,0027

Višeregresijskom analizom matrice dizajna eksperimenta i dobivenih vrijednosti za ciljani odziv dobiven je polinom koji predviđanja ponašanje sustava od interesa sa vodikovim peroksidom kao oksidansom:

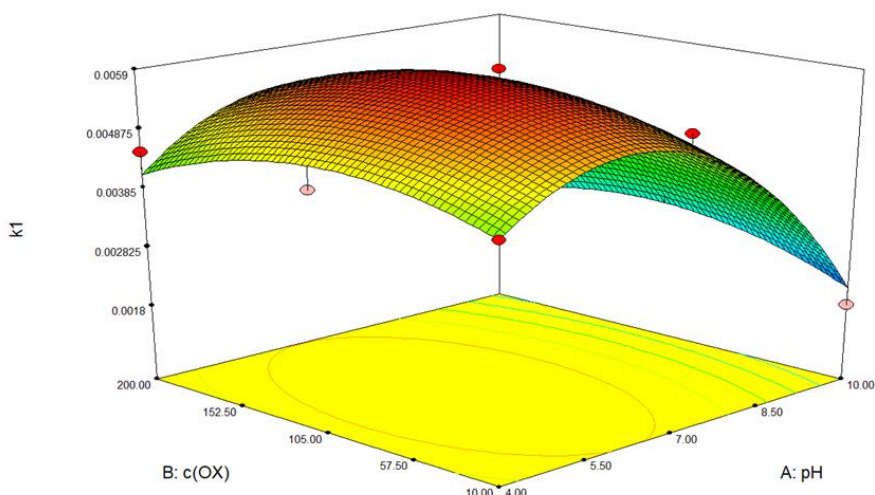
$$k = -0,00233 + 0,002465 pH + 1,08 * 10^{-5} c(ox) + 6,14 * 10^{-7} pH c(ox) - 0,0002 pH^2 - 7 * 10^{-8} c(ox)^2 \quad (58)$$

Provedena je i analiza varijance (naziva se i ANOVA) koja procjenjuje sposobnosti razvijenog modela da opiše varijabilnosti podataka. Rezultati ove analize prikazani su u Tablici 6 gdje se rezultati za p-vrijednosti < 0,05 smatraju zadovoljavajućim.

Tablica 6 Analiza varijance modela odzivnih površina za predviđanje konstante razgradnje fenola tehnikom UV/H₂O₂

Faktori	Statistička analiza				
	SS	df	MSS	F	p
Model	1,33*10 ⁻⁵	5	2,65*10 ⁻⁶	10,08883	0,0429
pH	5,61*10 ⁻⁶	1	5,61*10 ⁻⁶	21,32864	0,0191
c(ox)	6,67*10 ⁻⁹	1	6,67*10 ⁻⁹	0,025361	0,8836
pH c(ox)	1,23*10 ⁻⁷	1	1,23*10 ⁻⁷	0,4660099	0,5438
pH ²	6,72*10 ⁻⁶	1	6,71*10 ⁻⁶	25,57238	0,0149
c(ox) ²	8,02*10 ⁻⁷	1	8,02*10 ⁻⁷	3,051779	0,1790
Rezidual	7,89*10 ⁻⁷	3	2,63*10 ⁻⁷		
Ukupno	1,4*10 ⁻⁵	8			

Temeljem izračunatih vrijednosti F-testa i p-vrijednosti koje su manje od 0,05, zaključak je da je model odgovarajući. Regresijski koeficijent govori o slaganju modela sa eksperimentalno dobivenim vrijednostima. U ovom slučaju on iznosi $R^2=0,943867$. Korigirani regresijski koeficijent iznosi $R_{adj}^2=0,850311$. Visoke vrijednosti navedenih koeficijenata govore da model da odgovarajuće opisuje sustav u ispitivanom rasponu promatranih parametara. Dakle, model opisuje 94,4 % podataka, a 5,6 % je moguća posljedica pogreške modela. Prema niskoj p-vrijednosti člana modela pH te visokoj p-vrijednosti linearnog člana modela c(ox), može se zaključak je da pH utječe na proces oksidacije fenola dok koncentracija oksidansa ne utječe na proces razgradnje fenola. Zajednički utjecaj parametara pH i koncentracije može se vidjeti na 3D prikazu kvadratičnog modela na slici 17.



Slika 17 Trodimenzionalni dijagram zajedničkog utjecaja pH i koncentracije vodikovog peroksida na brzinu razgradnje fenola tehnikom UVC/H₂O₂

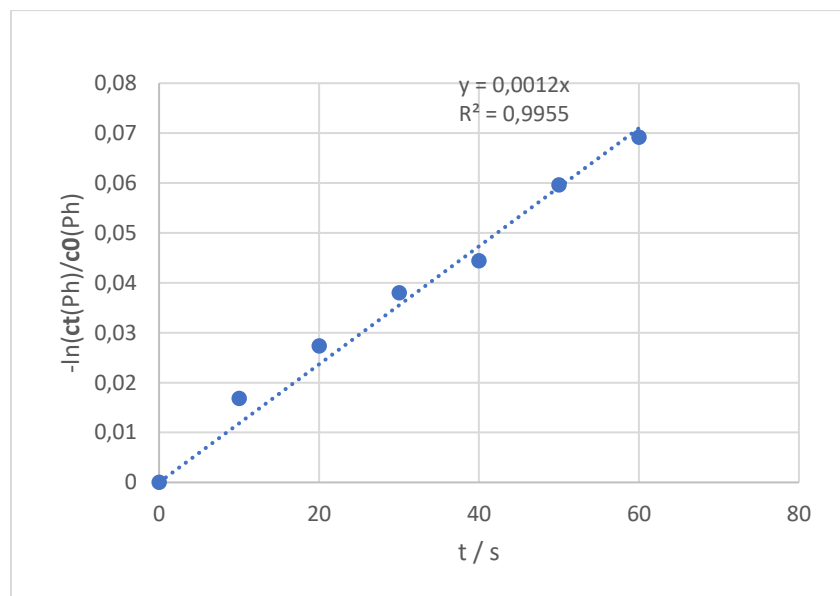
Prema slici 17, vidljivo je da koncentracija vodikovog peroksida ne utječe značajno na proces oksidacije fenola kako su i pokazale p-vrijednosti izračunate analizom varijance. Također, pH vrijednosti značajno utječu na proces razgradnje. Bolja razgradnja postiže se pri nižim pH vrijednostima. Točnije, optimalni uvjeti su pri pH vrijednosti oko 5,5. Niže pH vrijednosti potiču stvaranje reaktivnih vrsta, hidroksilnih radikala koji snažno oksidiraju fenol. Također, niže pH vrijednosti mogu pomoći u poticanju razgradnje peroksida što posljedično opet znači više radikala. S druge strane, vrlo niske ili vrlo visoke pH vrijednosti imaju štetni učinak na proces oksidacije fenola. Naime, prvi vrlo niskim i vrlo visokim pH vrijednostima peroksid se može trošiti na neučinkovite reakcije prije nego što će učinkovito oksidirati fenol.

Prema podacima u dostupnoj literaturi, što je viša koncentracija vodikovog peroksida, to se proizvodi više hidroksilnih radikala prema reakciji (9), a upravo ta reakcija pogoduje uklanjanju fenola. Međutim, prevelika koncentracija vodikovog peroksida loše utječe na učinkovitost uklanjanja fenola. Ova se pojava može objasniti na način da višak vodikovog peroksida reagira sa hidroksilnim radikalima te nastaju voda i $HO_2 \bullet$. Nastali radikal $HO_2 \bullet$ ima slabiji oksidacijski potencijal, a time je i učinkovitost uklanjanja fenola slabija. [38]

4.2. OKSIDACIJA FENOLA NAPREDNOM OKSIDACIJSKOM TEHNIKOM UV/S₂O₈

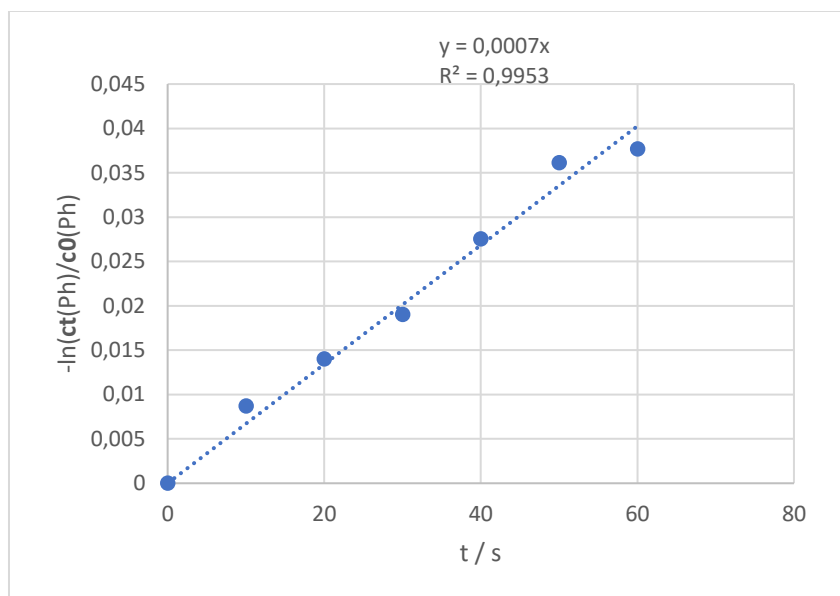
Kao i kod oksidansa vodikovog peroksida, određene su konstante brzine reakcije preko nagiba pravaca ovisnosti negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu.

Na slici 18 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 4 te koncentraciji oksidansa od 10 mM.



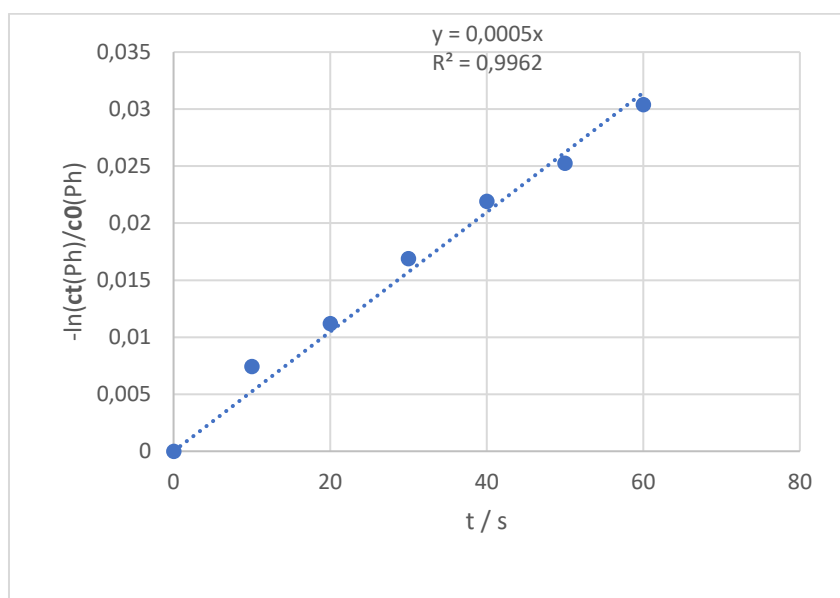
Slika 18 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 4 te koncentracijom oksidansa od 10 mM

Na slici 19 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 4 te koncentraciji oksidansa od 105 mM.



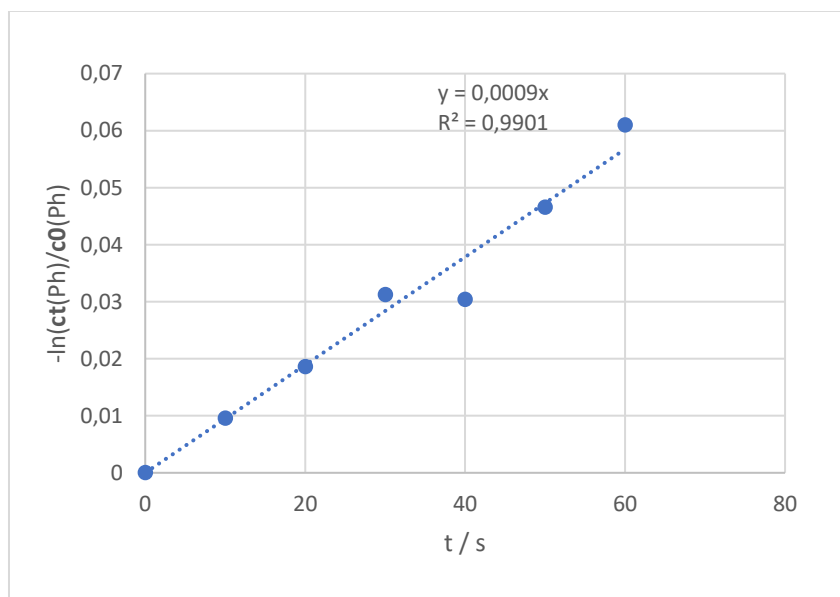
Slika 19 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 4 te koncentracijom oksidansa od 105 mM

Na slici 20 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 4 te koncentraciji oksidansa od 200 mM.



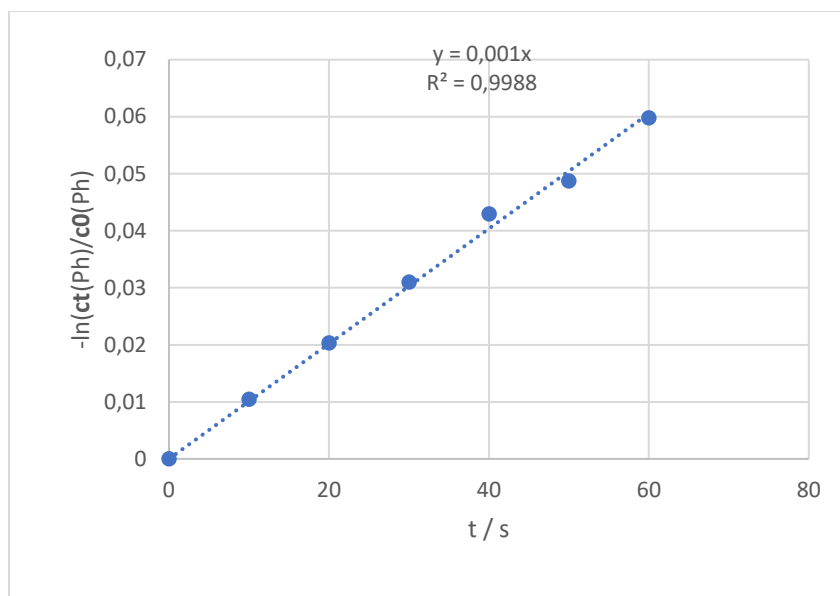
Slika 20 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 4 te koncentracijom oksidansa od 200 mM

Na slici 21 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 7 te koncentraciji oksidansa od 10 mM.



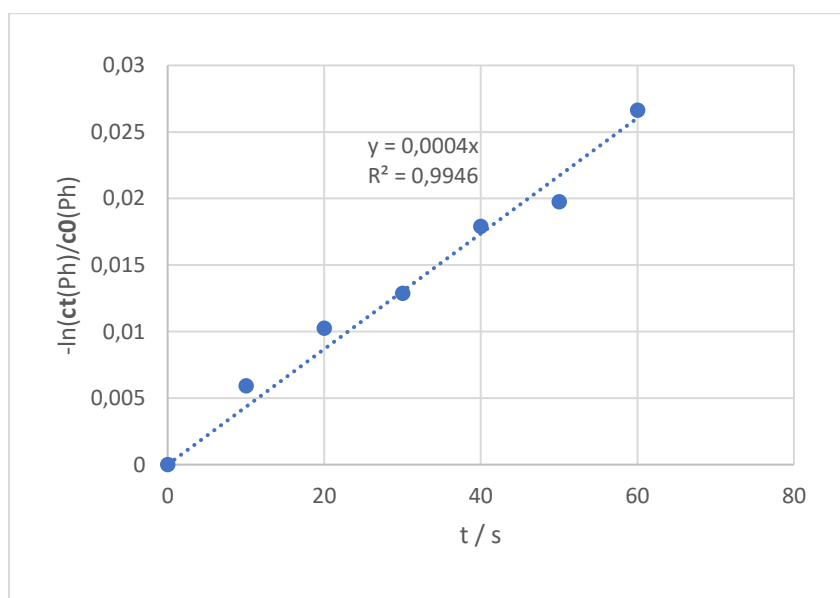
Slika 21 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 7 te koncentracijom oksidansa od 10 mM

Na slici 22 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 7 te koncentraciji oksidansa od 105 mM.



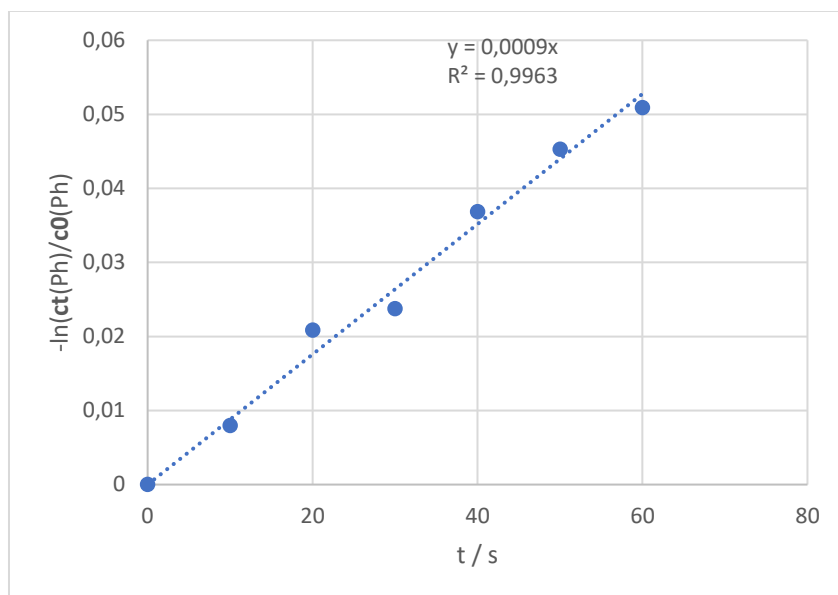
Slika 22 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 7 te koncentracijom oksidansa od 105 mM

Na slici 23 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 7 te koncentraciji oksidansa od 200 mM.



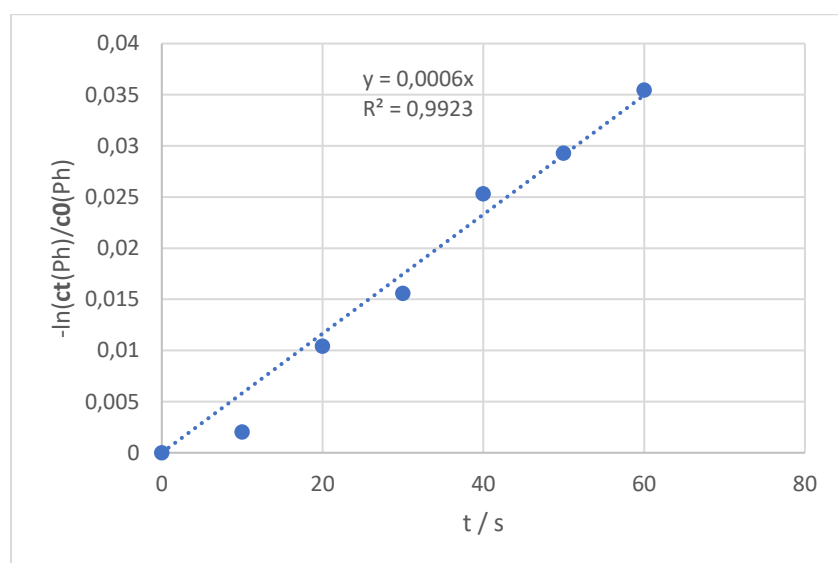
Slika 23 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 7 te koncentracijom oksidansa od 200 mM

Na slici 24 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 10 te koncentraciji oksidansa od 10 mM.



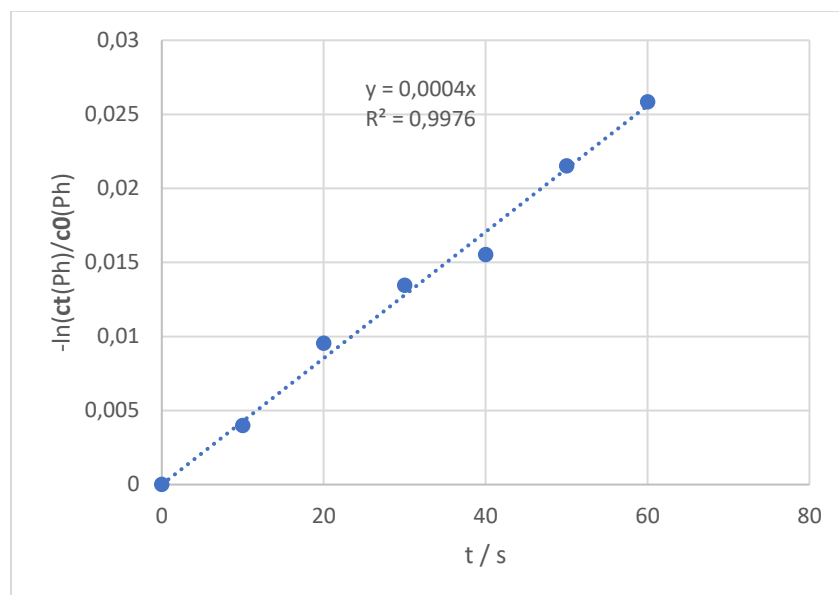
Slika 24 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 10 te koncentracijom oksidansa od 10 mM

Na slici 25 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 10 te koncentraciji oksidansa od 105 mM.



Slika 25 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 10 te koncentracijom oksidansa od 105 mM

Na slici 26 prikazana je ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 10 te koncentraciji oksidansa od 200 mM.



Slika 26 Određivanje konstante brzine kemijske reakcije pseudo prvog reda za razgradnju fenola kroz 60 s, UVC/S₂O₈ procesom pri pH 10 te koncentracijom oksidansa od 200 mM

Rezultati (slike od 11 do 26) su potvrdili da kinetika razgradnje fenola tehnikom UVC/S₂O₈ odgovara kinetici prvog reda. Raspon vrijednosti koeficijenta determinacije je od 0,9901 do 0,9988, a raspon vrijednosti konstanti brzine razgradnje fenola, k , je od 0,0004 do 0,0012 s⁻¹ što je vidljivo u tablično prikazanim rezultatima, u tablici 7

Tablica 7 Prikaz dobivenih koeficijenta determinacije i konstanti brzine

pH	Koncentracija oksidansa, c/mM	Koeficijent determinacije, R ²	Konstanta brzine, k /s ⁻¹
4	10	0,9955	0,0012
	105	0,9953	0,0007
	200	0,9962	0,0005
7	10	0,9901	0,0009
	105	0,9988	0,0010
	200	0,9946	0,0004
10	10	0,9963	0,0009
	105	0,9923	0,0006
	200	0,9976	0,0004

Višeregresijskom analizom matrice dizajna eksperimenta i dobivenih vrijednosti za ciljani odziv dobivena je jednadžba koja predviđanja ponašanje sustava od interesa sa natrijevim persulfatom kao oksidansom:

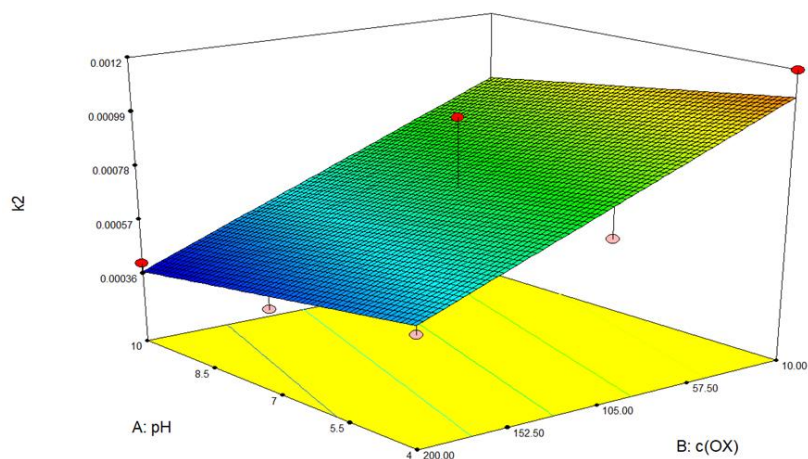
$$k = 0,001241 - 2,8 * 10^{-5}pH - 3 * 10^{-6}c(ox) \quad (59)$$

Provedena je i analiza varijance koja procjenjuje sposobnosti razvijenog modela da opiše varijabilnosti podataka. Rezultati ove analize prikazani su u Tablici 8 gdje se rezultati za p-vrijednosti < 0,05 smatraju zadovoljavajućim.

Tablica 8 Analiza varijance modela odzivnih površina za predviđanje konstante razgradnje fenola tehnikom UV/S₂O₈

Faktori	Statistička analiza				
	SS	df	MSS	F	p
Model	5,23*10 ⁻⁷	2	2,62*10 ⁻⁷	13,45714	0,0061
pH	4,17*10 ⁻⁸	1	4,17*10 ⁻⁸	2,142857	0,1936
c(ox)	4,82*10 ⁻⁷	1	4,82*10 ⁻⁷	24,77143	0,0025
Rezidual	1,17*10 ⁻⁷	6	1,94*10 ⁻⁸		
Ukupno	6,4*10 ⁻⁷	8			

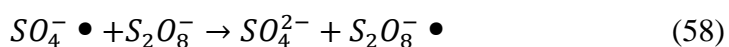
Temeljem izračunatih vrijednosti F-testa i p-vrijednosti koje su manje od 0,05, zaključak je da je model odgovarajući. U ovom slučaju regresijski koeficijent iznosi R²=0,817708. Korigirani regresijski koeficijent iznosi R_{adj}² = 0,756944. Visoke vrijednosti navedenih koeficijenata govore da model da odgovarajuće opisuje sustav u ispitivanom rasponu promatranih parametara. Dakle, model opisuje 81,8 % prikazanih podataka, a 18,2 % je moguća posljedica pogreške modela. Prema niskoj p-vrijednosti linearnog člana modela c(ox) te visokoj p-vrijednosti linearnog člana modela pH, zaključak je da koncentracija oksidansa utječe na proces oksidacije fenola dok pH ne utječe značajno na proces razgradnje fenola. Zajednički utjecaj promatranih parametara može se vidjeti na 3D prikazu linearnog modela na slici 27.



Slika 27 Trodimenzionalni dijagram utjecaja pH i koncentracije oksidansa na brzinu razgradnje fenola tehnikom UVC/S₂O₈

Prema slici 27, vidljivo je da pH ne utječe značajno na proces razgradnje fenola kako su i pokazale p-vrijednosti izračunate analizom varijance. Također, koncentracija oksidansa značajno utječe na proces razgradnje. Bolja razgradnja postiže se pri nižim vrijednostima koncentracije oksidansa.

Rezultati dostupni u literaturi pokazuju da se učinkovitost uklanjanja fenola povećava povećanjem koncentracije persulfata. Najveća učinkovitost je pri koncentraciji od 150 mM, ali kada se koncentracija povećala iznad te vrijednosti, učinkovitost uklanjanja se smanjila zbog suzbijanja $SO_4^- \bullet$ u reakciji (58). Kao optimalna koncentracija navodi se 150 mM. Povećanje koncentracije persulfata znači stvaranja više sulfatnih radikala koji su u ovom procesu odgovorni za oksidaciju fenola. [36]



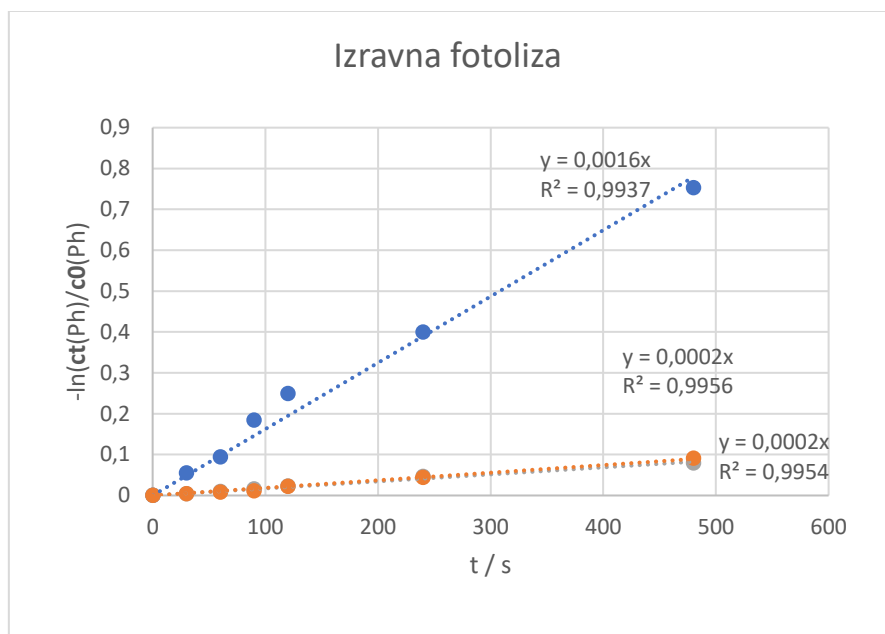
Kao što je eksperiment u ovom radu pokazao, u dostupnoj literaturi se također navodi da pH ne utječe značajno na oksidaciju fenola. Međutim, blagi porast je opažen pri učinkovitosti uklanjanja fenola pri kiselom pH, kako u svom radu navode Maleki i suradnici koji su proučavali fotodegradaciju fenola u šaržnom reaktoru osvijetljenog lampom srednjeg tlaka od 400 W. Razlog bi mogao biti uloga sulfatnog radikala čiji je veći afinitet reagirati prema mehanizmu prijenosa elektrona. Sulfatni radikal i jest dominantan u kiselim uvjetima naprednog oksidacijskog procesa sa UV zračenjem i kemijskim oksidansom persulfatom. [40]

Sličan utjecaj se može primijetiti i na slici 27 gdje su nešto bolji rezultati prema nižim vrijednostima pH.

4.3. IZRAVNA FOTOLIZA

Kada se otopina fenola izloži samo UVC zračenju, također može doći do razgradnje fenola. U ovom procesu, fenol izravno apsorbira fotone svjetlosti što uzrokuje kidanje kemijskih veza te razgradnju. Na slici 28 prikazana je grafička ovisnost negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za izravnu fotolizu pri pH 4, pH 7 i pH 10 provedenu u ovom radu.

Rezultati su pokazali da niži pH, točnije pH 4, znatno pogoduje razgradnji fenola pri čemu se rezultati pri pH 7 i pH 10 gotovo preklapaju što je i vidljivo na slici 28. Naime, pri nižim pH vrijednostima, kao što je, u ovom slučaju, pH 4, fenol se pretežno nalazi u svom protoniranom obliku koji pokazuje povećanu fotoreaktivnost u usporedbi sa fenolom pri neutralnim i lužnatim vrijednostima pH. Dakle, protoniranje fenola pri kiselim uvjetima, povećava njegovu apsorpciju fotona svjetlosti te se povećavaju i šanse kidanja veza i razgradnje. Također, uz povećanu apsorpciju fotona, u kiselim uvjetima, mogu se stvarati hidroksilni radikali, na primjer fotolizom molekula vode ili reakcijom protoniranog fenola sa hidroperoksilnim radikalima (HO_2^\bullet). Također, dostupna literatura navodi da niže pH vrijednosti pogoduju razgradnji fenola. Naime, Maleki i suradnici (2006) proučavali su fotodegradaciju fenola u šaržnom reaktoru osvjetljenom živinom žaruljom srednjeg tlaka od 400 W. Rezultati su pokazali da niži pH pogoduje razgradnji fenola. [40]



Slika 28 Grafički prikaz ovisnosti negativnog prirodnog logaritma omjera koncentracije fenola i početne koncentracije fenola o vremenu za izravnu fotolizu pri pH 4 (plava), pH 7 (zeleni) i pH 10 (narančasta)

Na temelju usporedbe konstantni kinetike kemijskih reakcija izravne fotolize (slika 28) i naprednih oksidacijskih procesa koji koriste i kemijski oksidans (tablice 6 i 8), veće su vrijednosti prisutne kod naprednog oksidacijskog procesa što opravdava pojačani interes za upotrebom naprednih oksidacijskih procesa te se upravo ti procesi nameću kao vrlo dobro rješenje za obradu otpadnih voda.

5. Zaključak

Provedena je obrada modelne vode onečišćene fenolom te je utvrđen utjecaj parametara na učinkovitost procesa. Korištena je napredna oksidacijska tehnika uz UVC zračenje i H_2O_2 odnosno $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kao oksidacijsko sredstvo. Izrađen je puni faktorski plan eksperimenta na tri razine. Promatran je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti (od 4 do 10) i koncentracije oksidansa (od 10 do 200 mM) posebno za svaku vrstu oksidansa.

Rezultati su pokazali da kinetika oksidacije fenola tehnikom UVC/ H_2O_2 odgovara kinetici prvog reda. Vrijednosti koeficijenta determinacije kreću se između 0,995 i 0,9993, a vrijednosti konstanti brzine razgradnje fenola, k , kreću se između 0,0018 i 0,0056 s^{-1} .

Rezultati su pokazali da kinetika razgradnje fenola tehnikom UVC/ S_2O_8 prati kinetiku prvog reda. Vrijednosti koeficijenta determinacije kreću se između 0,9901 i 0,9988, a vrijednosti konstanti brzine razgradnje fenola, k , kreću se između 0,0004 i 0,0012 s^{-1} .

Provedena je i analiza varijance (ANOVA) čiji su rezultati pokazali da je kod upotrebe H_2O_2 kao oksidansa kvadratični model prikladan dok je kod $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ to linearni model odnosno pojedini modeli prikladno opisuju empirijske podatke. U slučaju H_2O_2 kao oksidansa, model opisuje 94,4 % prikazanih podataka, a 5,6 % može biti posljedica pogreške modela dok su kod $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ te vrijednosti 81,8 % odnosno 18,2 %.

Prema niskoj p-vrijednosti linearnog člana modela pH te visokoj p-vrijednosti linearnog člana modela $c(\text{ox})$, pH vrijednost utječe na proces razgradnje fenola dok koncentracija oksidansa ne utječe na proces razgradnje fenola UV/ H_2O_2 tehnikom dok kod UV/ S_2O_8 utječe koncentracija oksidansa, a pH vrijednost ne utječe na proces razgradnje fenola.

Provedena je i izravna fotoliza fenola UVC zračenjem te su rezultati pokazali da niže pH vrijednosti pogoduju razgradnji fenola u ovim uvjetima.

6.Literatura

- [1] M. P. Rayaroth, C. T. Aravindakumar, N. S. Shah, G. Boczkaj, Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment – unexpected nitration side reactions – a serious environmental issue: A review, *Chemical Engineering Journal* **430** (2022) 133002
- [2] M. R. Heidari, M. Malakootian, G. Boczkaj, X. Sun, Y. Tao, S. H. Sonawane, H. Mehdizadeh, Evaluation and start-up of a fan electro-Fenton-sequencing batch reactor for dairy wastewater treatment, *Water Resources and Industry* (2021) DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2021.100149>
- [3] N. Filipowicz, M. Momotko, G. Boczkaj, H. Cieslinski, Determination of phenol biodegradation pathways in three psychrotolerant yeasts, *Candida subhashii* A01₁, *Candida oregonensis* B02₁ and *Schizoblastosporion starkeyi-henricii* L01₂ from Rucianka peatland, *Enzyme and Microbial Technology* **141** (2020) 109663
- [4] J. L. Wang, L. J. Xu, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formulation of Hydroxyl Radical and Application, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **42:3** (2011) 251-325
- [5] G. Busca, S. Berardunelli, C. Resini, L. Arrighi, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, *Journal of Hazardous Materials* **160** (2008) 265-288
- [6] M. Weber, M. Weber, M. Kleine-Boymann, Phenol, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **26** (2012) 503-505
- [7] R. J. Schmidt, Industrial catalytic processes – phenol production, *Applied Catalysis: General* **280** (2005) 89 – 103
- [8] B. R. Albuquerque, S. A. Heleno, M. B. P. P. Oliveira, L. Barros, I. C. F. R. Ferreira, Phenolic compounds: current industrial applications, limitations and future challenges, *Food Function* (2020) (DOI: 10.1039/D0FO02324H)
- [9] Pretraga interneta: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html (pristupljeno 16.03.2023.)
- [10] Pretraga interneta: Sonoperoxone ® Blackwater Systems - Furness-Newburge, Inc/Furness-Newburge, Inc (furnessnewburge.com) (pristupljeno 17.03.2023.)

- [11] K. E. O`Shea, D. D. Dionysiou, Advanced Oxidation Processes for water Treatment, *The Journal of Physical Chemistry* **3** (2012) 2112-2113
- [12] M. I. Litter, Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, *Environmental Chemistry* **2** (2005) 325-366
- [13] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, I. Poulios, D. Mantzavinos, Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **83** (2008) 769-776
- [14] Pretraga interneta: <http://ljekarne-lipa.hr/stetno-djelovanje-uv-zracenja/> (pristupljeno 15.05.2023.)
- [15] Y. Deng, R. Zhao, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Current Pollution Reports* **1** (2015) 167-176
- [16] Ya-Ting Lin, Chenju Liang, Jiun Hua Chen, Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol, *Chemosphere* **82** (2011) 1168-1172
- [17] Y. Zhao, X. Yuan, X. Li, L. Jiang, H. Wang, Burgeoning prospects of biochar and its composite in persulfate-advanced oxidation process, *Journal of Hazardous Materials* **409** (2021) 124893
- [18] X. Yuan, R. Guan, Z. Wu, L. Jiang, Y. Li, X. Chen, G. Zeng, Effective treatment of oily scum via catalytic wet persulfate oxidation process activated by Fe^{2+} , *Journal of Environmental Management* **217** (2018) 411-415
- [19] Pretraga interneta: <https://www.gas-sensing.com/support/gas-information/sodium-persulfate.html> (pristupljeno 26.6.2023.)
- [20] Mohammadi S., Kargari A., Sanaeepur H., Abbassian K., Najafi A., Mofarrah E., Phenol removal from industrial wastewaters: a short review, *Desalination and Water Treatment* **53** (2015) 2215–34
- [21] Karci A., Alaton I. A., Hanci T. O., Bekbolet M., Degradation and detoxification of industrially important phenol derivatives in water by direct UV-C photolysis and H_2O_2 /UV-C process: a comparative study, *Chemical Engineering Journal* **224** (2013) 4–9

- [22] Amor C., Lucas M. S., García J., Dominguez J. R., Heredia J. B., Peres J.A., Combined treatment of olive mill wastewater by Fenton's reagent and anaerobic biological process, *Journal of Environmental Science and Health* **50** (2015) 161–8
- [23] Madani M., Aliabadi M., Nasernejad B., Abdulrahman R. K., Kilic M. Y., Kestioglu K, Treatment of olive mill wastewater using physico-chemical and Fenton processes, *Desalination and Water Treatment* **53** (2015) 2031–40
- [24] Mofrad M. R., Nezhad M. E., Akbari H., Atharizade M., Miranzadeh M. B., Evaluation of efficacy of advanced oxidation processes Fenton, Fenton-like and photo-Fenton for removal of phenol from aqueous solutions, *Journal of The Chemical Society of Pakistan* **37** (2015) 266–71
- [25] Hadjltaief H. B., Zina M. B., Galvez M. E., Costa P. D., Photo-Fenton oxidation of phenol over a Cu-doped Fe-pillared clay, *Comptes Rendus Chimie* **18** (2015) 1161–9
- [26] Kuosa M., Kallas J., Häkkinen A., Ozonation of p-nitrophenol at different pH values of water and the influence of radicals at acidic conditions, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **3** (2015) 325–32
- [27] Felis E., Miksch K., Nonylphenols degradation by means of UV, UV/H₂O₂, O₃ and UV/O₃, *Water Science and Technology* **71** (2015) 446–53
- [28] Harufumi S., Sadao A., Hideki Y., Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water, *Journal of Water Process Engineering* **7** (2015) 54–60
- [29] M. Kwon, S. Kim, Y. Yoon, Y. Jung, T. M. Hwang, J. Lee, J. W. Kang, Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ processes for wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal* **269** (2015) 379-390
- [30] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, I. dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [31] M. Ukrainczyk, Planiranje pokusa u industriji, *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam* **5** (2010) 96–105
- [32] M. Cavazzuti, Optimization Methods: From Theory to Design, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg* (2013) (DOI: 10.1007/978-3-642-31187-1)
- [33] M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar, L. A. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta* **76** (2008) 965-977

- [34] Pretraga interneta: <https://labtim.hr/tekucinska-kromatografija/> (pristupljeno 13.07.2023.)
- [35] Pretraga interneta: <https://www.shimadzu.com/an/products/liquid-chromatograph-mass-spectrometry/single-quadrupole-lc-ms/lcms-2020/index.html> (pristupljeno: 15.07.2023.)
- [36] A. Seid-Mohammadi, G. Asgari, A. Poormohammadi, M. Ahmadian, H. Rezaivahidian, Removal of phenol at high concentrations using UV/Persulfate from saline wastewater, *Desalination and Water Treatment* (2015) 1944-3986
- [37] Korištenje online programa: <https://chemix.org/>
- [38] L. Yiyu, L. Yong, X. Binwei, Z. Weiqin, Phenol Oxidation by Combined Cavitation Water Jet and Hydrogen Peroxide, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **20(4)** (2012) 760-767
- [39] D. Bas, I. H. Boyaci, Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology, *Journal of Food Engineering* **78** (2007) 836-845
- [40] A. Maleki, A. H. Mahvi, M. Alimohamadi i Azar Ghasri, Advanced Oxidation of Phenol by Ultraviolet Irradiation in Aqueous System, *Pakistan Journal of Biological Sciences* **9** (2016) 2338-2341