

# Oksidacija prioritetnih onečišćivala feratom(VI)

---

**Radin, Edi**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*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:149:535467>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-25**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Edi Radin

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Edi Radin

OKSIDACIJA PRIRORITETNIH ONEČIŠĆIVALA FERATOM(VI)

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Šime Ukić

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Šime Ukić

dr. sc. Lidija Furač, viši predavač

dr. sc. Mirjana Novak Stankov

Zagreb, rujan 2018.

*Zahvaljujem se svojem mentoru izv. prof. dr. sc. Šimi Ukiću na strpljenju, trudu te uloženom vremenu kako bi izradio ovaj završni rad.*

*Zahvaljujem se dr. sc. Lidiji Furač na trudu, pomoći te savjetovanju koje mi je pružila kroz ove tri godine studiranja.*

*Velika zahvala asistentu i prijatelju Matiji Cvetniću na nesebičnom trudu i pomoći pri izradi završnog rada.*

*Posebna zahvala mojim dragim prijateljima s geodetskog fakulteta na podršci koju su mi pružili prilikom izrade završnog rada.*

*Na kraju, velika zahvala mojim dragim roditeljima koji su mi omogućili bezbrižno i nesmetano školovanje i bili mi velika podrška kroz ove tri godine studiranja.*

## SAŽETAK

Sve veća primjena pesticida i farmaceutika dovodi do povećanja njihove koncentracije u vodama. Svrstavaju se u nova onečišćivala koja imaju potencijalno toksična svojstva za ljude, ali i za cijeli ekosustav. Neki od tih spojeva, nalaze se na listi prioriternih tvari *Direktive 2013/39/EU* pa se njihova koncentracija u vodenom okolišu kontinuirano prati. Takva onečišćivala teško se uklanjaju konvencionalnim procesima obrade voda, pa se stoga pokušavaju razviti nove metode kojima bi se pospješilo uklanjanje. Napredni oksidacijski procesi pokazali su se kao vrlo uspješnima u uklanjanju novih onečišćivala te je interes za takve procese u porastu. Napredne oksidacijske tehnike uključuju procese temeljene na osvjetljenju UV zrakama, ozonizaciji, Fentonovim reakcijama, ultrazvuku te upotrebi ferata(VI) u procesima oksidacije.

Cilj ovog istraživanja je procijeniti mogućnost oksidacije atrazina, simazina i diklofenaka feratom(VI). Ispitan je utjecaj pH i koncentracije oksidansa na konverziju navedenih onečišćivala.

**Ključne riječi:** simazin, atrazin, diklofenak, napredni oksidacijski procesi, ferati, metoda odzivnih površina

## SUMMARY

The growing implementation of pesticides and pharmaceuticals results in an increased concentration of these substances in water. They are categorized as a new group of pollutants that have potential toxic characteristics harmful not only for humans, but for the entire ecosystem. Therefore, some of these substances are listed as priority pollutants within Directive 2013/39/EU, meaning that their concentration in the water environment is continuously kept under surveillance. Pollutants of this kind are difficult to eliminate by conventional water treatment processes, which is why new and hopefully more effective methods are continuously developed. Among them, advanced oxidation processes (AOPs) have proved to be highly successful; accordingly the popularity of this approach increase constantly. AOPs include processes based on UV irradiation, ozonation, Fenton reactions, ultrasound treatment and oxidation by ferrate(VI) salts.

The objective of this study was to estimate the potential of oxidation of atrazine, simazine and diclofenac using ferrate(VI). The impact of pH and oxidant concentration on the conversion of the mentioned pollutants was investigated.

**Key words:** simazine, atrazine, diclofenac, advanced oxidation processes, ferrate, response surface methodology

# SADRŽAJ

1.	UVOD .....	1
2.	TEORIJSKI DIO .....	2
2.1	ONEČIŠĆENE VODE .....	2
2.2	NOVA ONEČIŠĆIVALA .....	2
2.3	PESTICIDI.....	4
2.3.1	Atrazin.....	5
2.3.2	Simazin.....	6
2.4	FARMACEUTICI.....	6
2.4.1	Diklofenak .....	7
2.5	OTPADNE VODE .....	8
2.5.1	Tehnološke otpadne vode.....	8
2.5.2	Oborinske otpadne vode.....	8
2.5.3	Sanitarne otpadne vode .....	9
2.6	METODE OBRADE OTPADNIH VODA .....	9
2.7	NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI .....	10
2.8	NAPREDNE OKSIDACIJSKE TEHNIKE TEMELJENE NA FERATNOM IONU.....	11
2.9	STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA .....	13
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	15
3.1	PRIBOR I KEMIKALIJE.....	15
3.2	INSTRUMENTI .....	15
3.3	IZVEDBA EKSPERIMENTA .....	16
4.	REZULTATI I RASPRAVA .....	18
4.1	OKSIDACIJA ATRAZINA.....	18
4.2	OKSIDACIJA SIMAZINA .....	20
4.3	OKSIDACIJA DIKLOFENAKA .....	23
5.	ZAKLJUČAK .....	26
6.	LITERATURA.....	27

# 1. UVOD

Od najstarijih vremena pa do danas voda predstavlja najcjenjeniju tvar u prirodi. Kod živih bića omogućava osnovne fiziološke potrebe poput probave hrane, reguliranja tjelesne temperature, te izbacivanja štetnih tvari iz organizma. Upravo zbog ovih funkcija smatra se da je voda izvor života. Također, 75 % zemlje prekriveno je vodenim ekosustavima što predstavlja veliku važnost za ljudski, ali i za životinjski svijet.

S razvojem industrije i tehnologije došlo je do sve većih potreba za vodom, što za posljedicu ima sve veće količine otpadne vode opterećene raznim vrstama onečišćivala, organskog i anorganskog podrijetla. Na žalost, velike količine otpadnih voda ne pročišćavaju se prije ispuštanja u prirodne vodotoke, što dovodi do onečišćenja površinskih i podzemnih voda te smanjenja količina pitke vode. U prirodnim vodama postoje tvari koje su razgradive biološkim putem te su toksične samo u visokim koncentracijama. Mnogo veću opasnost predstavljaju tvari i spojevi koji ili nisu razgradivi prirodnim putem ili imaju toksičan učinak prema flori i fauni, posebice kada se nalaze u znatno većoj mjeri od dopuštene<sup>1</sup>.

U novije vrijeme, istraživanja su usmjerena prema pesticidima i farmaceuticima koji u vode dospijevaju izravno ili u obliku razgrađenih produkata odnosno metabolita. Stoga je, Europska komisija za zaštitu okoliša u skladu s Okvirnom direktivom o vodama<sup>2</sup> sastavila listu prioritetnih tvari izdvojenih sa sumnjom da izazivaju rizik za vodeni okoliš. Lista je sastavljena na temelju toksičnosti, postojanosti, bioakumulacije i opasnosti za zdravlje ljudi i životinja. Druga vrsta tvari, tzv. *nova onečišćivala*, smatraju se potencijalnim kandidatima za listu prioritetnih tvari. Nova onečišćivala su farmaceutici i ostale tvari koje se pronalaze u otpadnim vodama diljem svijeta. Mnogi takvi spojevi se mogu pronaći u vrlo niskim koncentracijama u obrađenim otpadnim vodama pa tako i u vodi za piće.

Tradicionalne fizikalne, biološke i kemijske metode obrade voda nisu učinkovite u uklanjanju novih onečišćivala, već se razvijaju nove, poput naprednih oksidacijskih procesa (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs). Zbog međusobnih razlika u strukturi, za svako onečišćivalo je potrebno naći optimalne uvijete za njegovo uklanjanje. Određivanje kinetike razgradnje novih onečišćivala omogućava predviđanje njihovog ponašanja u vodenom okolišu i doprinosi poboljšanju kontrole onečišćavanja<sup>3</sup>.



## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1 Onečišćene vode**

Prirodna organska onečišćenja voda nastaju iz biljnih i životinjskih ostataka, a svaki uravnoteženi ekosustav u mogućnosti je sam provesti biološko pročišćavanje. Međutim, razvojem ljudske zajednice i industrijalizacije povećala se količina organskog i kemijskog opterećenja u vodama koja nisu podložna biološkoj razgradnji.

Načini onečišćenja vode su<sup>4</sup>:

- Industrijski otpad koji sadrži velike količine teških metala (živa, olovo), sumpora, nitrata i mnogih drugih štetnih kemikalija.
- Kanalizacijski otpad koji sadrži patogene bakterije i mikroorganizme.
- Ispuštanje ulja i nafte u more koji uništavaju biljni i životinjski svijet u moru.
- Radioaktivni otpad.
- Spaljivanje fosilnih goriva čije čestice sa vodom uzrokuju stvaranje kiselih kiša.
- Globalno zatopljenje koje povećava temperaturu vode i time pridonosi odumiranju biljnog i životinjskog svijeta.
- Umjetna gnojiva i pesticidi.

Dvije milijarde ljudi u svijetu nema osnovne higijenske uvjete, a problem zagađenja pitke vode jednako pogađa zemlje u razvoju i ekonomski visoko razvijene zemlje. Danas, zbog onečišćene i zagađene vode dnevno umire oko 4000 ljudi te je prijeko potrebno uvoditi nove tehnologije pročišćavanja vode, unaprjeđivati postojeće te ulagati u gradnju i održavanje infrastrukture za vodu<sup>3</sup>.

### **2.2 Nova onečišćivala**

Sve veći problem u obradi otpadnih predstavljaju tzv. nova onečišćivala. To su kemijski spojevi koji se obično ne pojavljuju u okolišu, ali imaju mogućnost ulaska u okoliš čime mogu imati štetan utjecaj na ekološki sustav i ljudsko zdravlje. Trenutno postoji više od 700 novih onečišćivala, njihovih metabolita i razgradnih produkata prisutnih u europskom vodenom okolišu<sup>5</sup>.

Tablica 1. Popis prioritetnih tvari iz područja vodne politike Europske Unije<sup>2</sup>

Broj	CAS broj	Naziv prioritetne tvari	Utvrđen kao prioritetno opasna tvar
1	15972-60-8	alaklor	
2	120-12-7	antracen	DA
3	1912-24-9	atrazin	
4	71-43-2	benzen	
5	ne primjenjuje se	bromirani difenil-eteri	DA
6	7440-43-9	kadmij i njegovi spojevi	
7	85535-84-8	kloroalkani, C10-C13	DA
8	470-90-6	klorfenvinfos	
9	2921-88-2	klorpirifos	
10	107-06-2	1,2-dikloroetan	
11	75-09-2	diklorometan	
12	117-81-7	di(2-etilheksil)ftalat	DA
13	330-54-1	diuron	
14	115-29-7	endosulfan	DA
15	206-44-0	fluoroanten	
16	118-74-1	heksaklorobenzen	DA
17	87-68-3	heksaklorobutadien	DA
18	608-73-1	heksaklorocikloheksan	DA
19	34123-59-6	izoproturon	
20	7439-92-1	olovo i njegovi spojevi	
21	7439-97-6	živa i njezini spojevi	DA
22	91-20-3	naftalen	
23	7440-02-0	nikal i njegovi spojevi	
24	ne primjenjuje se	nonilfenoli	DA
25	ne primjenjuje se	oktilfenoli	
26	608-93-5	pentaklorobenzen	DA
27	87-86-5	pentaklorofenol	
28	ne primjenjuje se	poliaromatski ugljikovodici	DA
29	122-34-9	simazin	
30	ne primjenjuje se	tributilkositreni spojevi	DA
31	12002-48-1	triklorobenzeni	
32	67-66-3	triklorometan	
33	1582-09-8	trifluralin	DA
34	115-32-2	dikofol	DA
35	1763-23-1	perfluorooktan sulfonička kiselina i njezini derivati	DA
36	124495-18-7	kinoksifen	DA
37	ne primjenjuje se	dioksini i spojevi poput dioksina	DA
38	74070-46-5	aklonifen	
39	42576-02-3	bifenoks	
40	28159-98-0	cibutrin	
41	52315-07-8	cipermetrin	
42	62-73-7	diklorvos	
43	ne primjenjuje se	heksabromociklododekan	DA
44	76-44-8/1024-573	heptaklor i heptaklor epoksid	DA
45	886-50-0	terbutrin	

Nova onečišćivala podijeljena su u 20 razreda ovisno o njihovom podrijetlu, a jedni od najučestalijih jesu: farmaceutici, pesticidi, sredstva za osobnu njegu, razni aditivi, nanomaterijali te površinski aktivne tvari i njihovi metaboliti. Način na koji nova onečišćivala ulaze u vodeni okoliš ovisi o načinu njihove primjene i odlaganja. Ulaze u okoliš zbog neadekvatnog odlaganja industrijskog i poljoprivrednog otpada, curenjem iz farmaceutskih

tvrtki i slučajnim prolijevanjem. Ispuštanje novih onečišćivala u vodeni okoliš može trajati dugi vremenski period jer su metode njihove detekcije još uvijek u razvoju. Većina novih onečišćivala nije uključena u program stalnog praćenja, pa je njihova sudbina, ponašanje i ekotoksičnost još uvijek nepoznata<sup>5</sup>.

Jednom kada dođu u vodeni okoliš, nova onečišćivala mogu biti široko rasprostranjena i akumulirati se u ljudskom i životinjskom tkivu ugrožavajući zdravlje. Europska komisija za zaštitu okoliša donijela je *Direktivu 2009/90/EC* koja utvrđuje tehničke značajke za kemijske analize i praćenja stanja okoliša, te *Direktivu 2013/39/EU* o prioritetnim tvarima u vodama. Na listi *Direktive 2013/39/EU* nalazi se 45 prioritetnih tvari, od kojih je 21 tvar označena kao opasna<sup>2</sup>. U tablici 1. prikazan je popis prioritetnih tvari iz područja vodene politike Europske Unije.

Europska Unija je 2013. godine na prioritetnu listu *Direktive 2013/39/EU* uvrstila tri farmaceutika: dikofenak, 17 $\beta$ -estradiol i 17 $\alpha$ -etinilestradiol kako bi se njihovim kontinuiranim praćenjem spriječio rizik uzrokovan njihovom prisutnošću u vodi<sup>6</sup>.

## 2.3 Pesticidi

Pesticidi su kemijska i mikrobiološka sredstva koji se koriste za suzbijanje uzročnika biljnih bolesti, korova, štetnih insekata, grinja ili za reguliranje rasta biljaka. Prema djelovanju, pesticidi se dijele na<sup>7</sup>:

- insekticide – suzbijanje insekata
- fungicide – suzbijanje gljiva
- herbicide – suzbijanje korova
- limacide – suzbijanje puževa
- nematocide – suzbijanje nematoda
- rodenticide – suzbijanje glodavaca
- akaricide – suzbijanje grinja
- avicide – suzbijanje ptica

Pesticide, također, dijelimo i prema njihovom kemijskom sastavu pa tako imamo<sup>8</sup>:

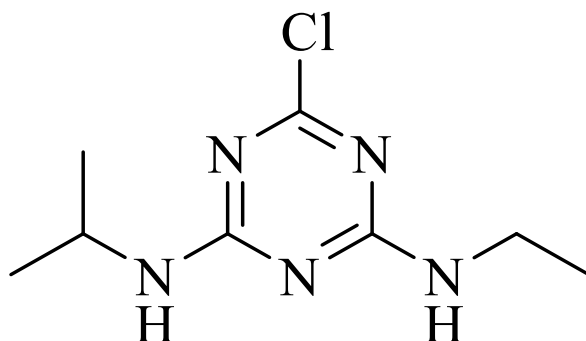
- organofosfate
- karbamate
- organoklorine
- piretrine i piretroide

- benzoidne kiseline
- triazine
- derivate fenoksiacetata
- derivate dipiridina
- derivate glicina
- ditiokarbamate

Prilikom primjene u poljoprivredi, pesticidi se ispiru i procjeđuju u podzemne i površinske vode. Pesticidi su iznimno stabilne kemijske vrste te se akumuliraju u okolišu i ostaju prisutne u svom toksičnom obliku desetljećima. Zagađenje voda pesticidima predstavlja jedan od najvećih problema današnjice te predstavlja veliku opasnost za ljude i životinje<sup>7</sup>. Pesticidi sličnih kemijskih struktura imaju slična toksična, fizikalna i kemijska svojstva te se na sličan način ponašaju u okolišu. Neki od pesticida koji se nalaze na listi *Direktive 2013/39/EU* prikazani u tablici 1. jesu: alaklor, atrazin, klorfenvinfos, diuron, izoproturon, simazin, ciburtrin i drugi. *Direktivom 98/83* Europske komisije propisuje se dozvoljena koncentracija pojedinog pesticida u vodenim uzorcima na 0,1 µg/L, a ukupna koncentracija svih pesticida na 0,5 µg/L<sup>8</sup>.

### 2.3.1 Atrazin

Atrazin (2-kloro-4-etilamino-6-izopropilamino-s-triazin, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub>) je pesticid koji pripada u skupinu triazinskih herbicida. Njegova topivost u vodi iznosi 33 mg/L pri 25° C. Atrazin je bijela kristalinična tvar bez mirisa s točkom tališta 172-175 °C i molekulskom masom 215,70 g/mol<sup>9</sup>.

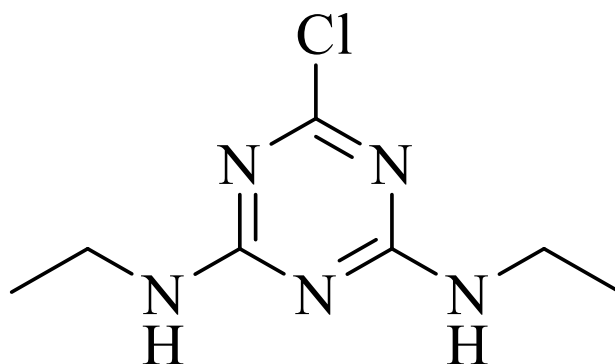


Slika 1. Kemijska struktura atrazina<sup>9</sup>

Atrazin je zbog svoje visoke učinkovitosti i niske cijene jedan od najčešće upotrebljivanih pesticida u svijetu. Zbog učestale uporabe, uvršten je na listu prioriternih onečišćivala, te se njegova koncentracija u vodama kontinuirano prati. Atrazin je klasificiran kao kancerogena tvar i endokrini disregulator. Također, izaziva srčani udar, niski krvni tlak, otkazivanje bubrega, oštećenje pluća te oštećenje nadbubrežne žlijezde<sup>10</sup>.

### 2.3.2 Simazin

Simazin (2-kloro-4,6-dietilamino-s-triazin,  $C_7H_{12}ClN_5$ ) je pesticid koji pripada u skupinu triazinskih herbicida. Njegova topivost u vodenom mediju iznosi 6,2 mg/L pri 20 °C. Simazin je bijela kristalinična tvar bez mirisa s točkom tališta 225-227 °C i molekulskom masom 201,66 g/mol<sup>11</sup>.



Slika 2. Kemijska struktura simazina<sup>11</sup>

Simazin u vodeni okoliš dopijeva putem otpadnih voda iz tvornica u kojima se proizvodi te korištenjem u poljoprivredi. Također je, kao i atrazin, uvršten na listu prioriternih vodenih zagađivala. Simazin je karakteriziran kao slabo toksični, ne iritira kožu i oči, ali je također endokrini disregulator, te je toksičan za vodene beskralježnjake<sup>12</sup>.

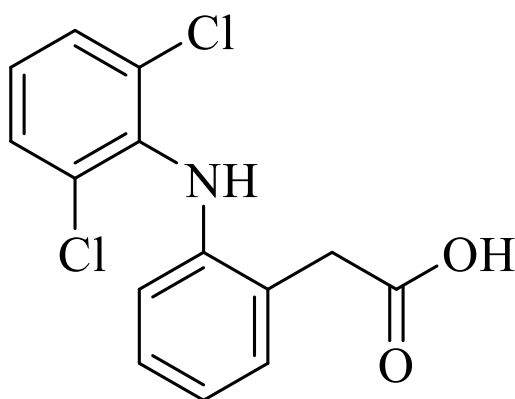
## 2.4 Farmaceutici

Lijekovi ili farmaceutici su tvari ili smjese različitih tvari koje u određenim količinama i pri određenim uvjetima služe za sprječavanje, ublažavanje i liječenje bolesti u ljudskom i životinjskom tijelu. Zbog sve veće primjene u svakodnevnom životu, farmaceutici se kontinuirano unose u okoliš pa tako predstavljaju sve veću opasnost za prirodu i organizme u njoj<sup>13</sup>. Znatna količina upotrijebljenog farmaceutika može biti izlučena 30 do 90 % iz tijela u

nepromijenjenom obliku. To znači da su komunalne otpadne vode jedan od izvora farmaceutika u okolišu. Osim konzumiranih farmaceutika, česti je slučaj da se lijekovi kojima je istekao rok trajanja bacaju u kućni otpad što se smatra najgorim oblikom zagađivanja<sup>14</sup>. Farmaceutici koji završe u otpadnim vodama bilo putem izlučevina ili neodgovornog bacanja lijekova vrlo se teško uklanjaju standardnim postrojenjima za obradu otpadnih voda. Mogućnost uklanjanja farmaceutika uvelike ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima same tvari, njejoj stabilnosti i o tipu otpadne vode u kojoj se nalazi. Uspješnost uklanjanja farmaceutika može varirati od 0 do 100 %. Pojedini farmaceutici predstavljaju veliki problem znanstvenicima: oni koji se proizvode i konzumiraju u velikim količinama, oni koji su vrlo aktivni u malim koncentracijama i oni koji su postojani i podliježu bioakumulaciji. U ovim kategorijama postoje dva tipa farmaceutika koja se mogu izdvojiti kao prioriteta: antibiotici te hormoni i lijekovi za endokrine poremećaje<sup>13</sup>.

#### 2.4.1 Diklofenak

Diklofenak (2-[(2,6-diklorfenil)amino] benzenoetena kiselina,  $C_{14}H_{10}Cl_2NO_2$ ) je sintetički ne steroidni protuupalni lijek koji posjeduje analgetsko, antiinflamatorno i antipiretičko djelovanje. Njegova topljivost u vodi iznosi 23,73 mg/L pri 25° C. Diklofenak je bijeli kristalinična tvar bez mirisa s točkom tališta 283 - 285 °C i molekulskom masom 296.147 g/mol<sup>15</sup>.



Slika 3. Kemijska struktura diklofenaka<sup>15</sup>

Diklofenak je najčešće otkriven i prisutan farmaceutik u vodi, što se može objasniti njegovom širokom primjenom. Aktivna je tvar u nizu komercijalnih pripravaka kao što su: voltaren, cambia, cataflam, zipsor. Svjetska se potrošnja diklofenaka procjenjuje na 940 t/god, s prosječnom dnevnom dozom od 100mg<sup>16</sup>. Prosječna koncentracija diklofenaka nakon

obrade otpadnih voda iznosi 4,7 µg/L te površinskih od 1,27 µg/L. U vodi za piće vrijednosti iznose od 10 do 380 ng/L.

## 2.5 Otpadne vode

Otpadne vode su vode koje su korištene u određenu svrhu pri čemu su se njihova kemijska, fizikalna i biološka svojstva promijenila. Voda se smatra onečišćenom ako je količina otpadnih tvari u njoj veća od količine propisane standardima o kakvoći vode ili se zbog prisutne vrste otpadnih tvari ne može koristiti za određenu namjenu<sup>17</sup>. Otpadna voda sadrži mnoga onečišćivala, poput biljnih ostataka, patogenih mikroorganizama, teških metala, organskih spojeva (pesticidi, farmaceutici) i mikroonečišćivala<sup>18</sup>. Prema hrvatskom *Zakonu o vodama*, otpadne vode su sve potencijalno onečišćene tehnološke, sanitarne, oborinske i druge vode<sup>17</sup>.

### 2.5.1 Tehnološke otpadne vode

Tehnološke otpadne vode su sve otpadne vode koje nastaju u tehnološkim postupcima za obavljanje bilo kakve gospodarske djelatnosti i ne uključuju sanitarne otpadne vode i oborinske vode<sup>18</sup>. Različiti tehnološki procesi u industrijama uvjetuju i različite sastave otpadnih voda te razlikujemo dvije osnovne grupe<sup>19</sup>:

- biološki razgradive – mogu se miješati s gradskim otpadnim vodama, odnosno odvoditi zajedničkom kanalizacijom (npr. iz nekih prehrambenih industrija),
- biološki nerazgradive – podvrgavaju se prethodnom postupku pročišćavanja prije miješanja s gradskom otpadnom vodom (npr. iz kemijske, metalne industrije).

Njihovo ispuštanje može biti: nekontrolirano ispuštanje, kontrolirano ispuštanje u okoliš nakon predobrade, ilegalno ispuštanje većinom u kanalizacijski sustav, kontrolirano ispuštanje u kanalizacijski sustav nakon predobrade, odlaganje u tankere za obradu<sup>17</sup>.

### 2.5.2 Oborinske otpadne vode

Oborinske otpadne vode prolaze kroz atmosferu i ispiru ju pri čemu otapaju i prenose prema Zemljinoj površini sastojke koji su ispušteni u atmosferu<sup>20</sup>. Također, oborinske otpadne vode nastaju oborinskim ispiranjem s površina prometnica, parkirališta ili drugih javnih površina, postupno otapajući onečišćenja na navedenim površinama te otječu u sustave javne odvodnje ili izravno u površinske vode<sup>21</sup>. Ispiranjem poljoprivrednih površina oborinama

nastaju poljoprivredne otpadne vode, a sadrže znatnije količine neutrošenih fosfornih i dušičnih gnojiva, te nerazgrađenih herbicida i pesticida. U skupinu oborinskih otpadnih voda, također, ubrajamo i vode koje potječu od otapanja snijega. Posebno su opterećene one vode koje nastaju pri završnom otapanju snijega kada je koncentracija onečišćenja na snijegu izrazito velika<sup>22</sup>.

### **2.5.3 Sanitarne otpadne vode**

Otpadne sanitarne vode podrazumijevaju iskorištenu vodu iz kućanstava i sanitarnih čvorova, vode iz ugostiteljstva, različitih servisa, slastičarni, pekara i sl<sup>23</sup>. Otpadne sanitarne vode su opterećene organskim tvarima koje predstavljaju hranu mikroorganizmima, što znači da je moguće ova onečišćenja ukloniti biorazgradnjom<sup>24</sup>.

## **2.6 Metode obrade otpadnih voda**

Način obrade otpadnih voda ovisi o količini i sastavu otpadne vode, mogućnosti ponovne upotrebe te ekonomskoj isplativosti. Metode obrade dijele se na: primarne, sekundarne i tercijarne<sup>25</sup>. Minimalna razina potrebnog pročišćavanja je obično sekundarna obrada, no neki gradovi i industrije dužni su instalirati tercijarne ili napredne procese pročišćavanja otpadnih voda za uklanjanje onečišćujućih tvari koje su otporne na konvencionalnu obradu<sup>26</sup>.

Primarna obrada otpadnih voda započinje otklanjanjem komadnih, krutih, netopivih tvari pomoću raznih rešetaka i mrežica kako bi se spriječilo začepljenje i oštećenje sustava. Nakon toga podliježe se postupku sedimentacije čime se uklanjaju taložne i plutajuće tvari uz dodavanje kemikalija poput koagulanata i flokulanata. Tim se postupkom ukloni oko 50 % suspendiranih čvrstih materija<sup>27</sup>.

U sekundarnoj se obradi kontroliranim dodavanjem i rastom posebnih mikroorganizama, uz dodavanje potrebnoga kisika za oksidaciju, smanjuju organska onečišćenja na prihvatljivu razinu. Koriste se filtri sa nasađenim mikroorganizmima, rotirajući biološki reaktori te procesi s aktivnim muljem<sup>27</sup>.

Tercijarna obrada otpadnih voda je dodatni postupak koji prati primarne i sekundarne postupke obrade. Uključuje različite procese obrade kako bi se ispunili specifični zahtjevi kvalitete izlazne vode<sup>25</sup>. Tercijarna obrada otpadnih voda uključuje primjenu kemijskih procesa kojima se uklanjaju suspendirane tvari, otopljene organske i anorganske tvari te bakterije i virusi. Ti kemijski procesi mogu biti klasični procesi kemijske oksidacije i



napredni oksidacijski procesi.<sup>27</sup>

## 2.7 Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs) su oksidacijski procesi koji se provode u vodenom mediju, a temelje se na reakciji vrlo reaktivnih radikala sa molekulom onečišćivala koje ciljano želimo ukloniti. Procesu su razvijeni s ciljem uklanjanja spojeva koji stvaraju problem pri kemijskim i biološkim sustavima za pročišćavanje voda zbog njihove otpornosti na biorazgradivost ili toksičnih učinaka<sup>28</sup>.

Napredni oksidacijski procesi predstavljaju važne, obećavajuće, učinkovite i ekološki prihvatljive metode razvijene za uklanjanje organskih onečišćenja iz industrijskih i komunalnih voda<sup>29</sup>. Oni uključuju procese temeljene na UV zračenju, ozonizaciji, Fenton reakcijama, tretmanu ultrazvukom i tzv. *wet-air* oksidaciju dok se manje konvencionalni procesi temelje na radijaciji, mikrovalovima i upotrebi feratnog reagensa<sup>30</sup>. Obrada voda naprednim oksidacijskim tehnikama obuhvaća područja poput<sup>28</sup>:

- obrada industrijskih otpadnih voda zagađenih raznim destilatima, agrokemikalijama, izbjeljivačima, tekstilnim bojilima, gorivima i otpacima iz obrade metala
- pročišćavanje voda koje sadrže opasne kemikalije
- uklanjanje patogena i ostataka farmaceutika iz komunalnih voda
- uklanjanje organskih onečišćivala poput pesticida, teških metala, arsena i kroma
- za kondicioniranje i stabilizaciju biološkog mulja iz sustava za obradu otpadnih voda

Napredni oksidacijski procesi se najčešće dijele u dvije skupine<sup>31</sup>:

### 1. Fotokemijski procesi:

- fotokatalitička oksidacija UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,
- fotokatalitička oksidacija UV/O<sub>3</sub>,
- foto-fenton procesi,
- fotokatalitička oksidacija UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> i
- heterogena fotokataliza.

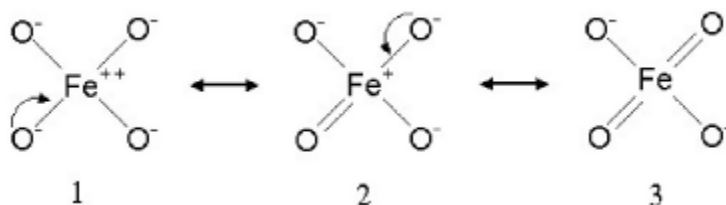
## 2. Ostali procesi:

- alkalna ozonizacija ( $O_3/OH^-$ ),
- ozonizacija sa vodikovim peroksidom ( $O_3/H_2O_2$ ),
- fenton procesi ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ),
- elektrokemijska oksidacija i
- ultrazvuk.

Fotokemijski procesi koriste vanjski izvor energije (ultraljubičasto zračenje, električna i toplinska energija) za brže generiranje reaktivnih radikala čime se ubrzava kemijska reakcija. Zbog korištenja jakih izvora energije, fotokemijski su procesi skupi i zahtijevaju velike mjere sigurnosti. Za razliku od njih, ostali procesi ne zahtijevaju korištenje vanjskih izvora energije što ih čini ekonomičnijima, ali su zbog sporijeg generiranja reaktivnih radikala dugotrajniji.

## 2.8 Napredne oksidacijske tehnike temeljene na feratnom ionu

Iako se željezo najčešće nalazi u oksidacijskim stanjima +2 i +3, možemo ga naći i u većim oksidacijskim stanjima kao što su +4, +5 i +6, ali jedino je željezo u +6 oksidacijskom stanju postojano u obliku stabilne soli. U posljednjih nekoliko godina, sve se više pažnje posvećuje upotrebi ferata, Fe(VI), zbog njihovih novootkrivenih svojstava poput: oksidacijske moći, selektivne reaktivnosti, stabilnosti u obliku soli i ne-toksičnosti produkata nastalih razgradnjom feratnog iona. Fe(VI) je proglašen kao obećavajuća višenamjenska kemijska tvar u procesi obrade voda te se radi na tome da u budućnosti kao oksidans zamijeni kromate, permanganate i rutenate<sup>32</sup>.



Slika 4. Rezonantne strukture feratnog iona<sup>32</sup>

Feratni ion tetraedarske je strukture, sa tri rezonantne strukture prikazane na slici 4. U središtu tetraedarske strukture nalazi se ion željeza oksidacijskog stanja +6 oko kojega su

smještena 4 ekvivalentna kisikova iona. U vodenim otopinama je karakteristične crvenoljubičaste boje. Maksimum apsorbancije na UV/Vis spektru nalazi se na 510 nm<sup>32</sup>.

Iako je Fe(VI) ion otkriven još u ranom osamnaestom stoljeću, detaljna proučavanja svojstava ferata i njihova proizvodnja započela je 1950-ih razvojem učinkovitijih sinteza ali i naprednijih analitičkih metoda kojima je bilo moguće kvalitetnije nadzirati proces.

Danas postoje tri načina dobivanja ferata:

- oksidacijom iz otopine,
- oksidacijom iz taline i
- elektrolizom.

Feratni ion javlja se u obliku različitih soli kao što su Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, BaFeO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>. Od svih soli, najčešće se upotrebljava K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> zbog dosta jednostavnog dobivanja te njene velike stabilnosti<sup>32</sup>.

Vodikov peroksid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ozon (O<sub>3</sub>) i klor (Cl<sub>2</sub>) jedni su od najčešće upotrebljanih oksidansa u procesima obrade voda dok se ferati koriste kao koagulacijska sredstva. U novije vrijeme česta je upotreba ferata kao oksidacijskog sredstva zbog njegovih višenamjenskih svojstava. Uočeno je da se prilikom oksidacije i dezinfekcije vode, feratni ion reducira u trovalentno željezo Fe(III) odnosno željezo hidroksid (Fe(OH)<sub>3</sub>) koji je jak koagulans. Tako se jednim injektiranjem ferata mogu postići tri cilja<sup>33</sup>:

- oksidacija onečišćivala
- dezinfekcija vode
- uklanjanje suspendiranih i koloidnih čestica

U tablici 2. uspoređen je reduksijski potencijal feratnog iona sa drugim oksidansima koji se koriste u procesima obrade voda pri različitim uvjetima pH vrijednosti. U usporedbi sa ostalim oksidansima, ferati su se pokazali kao najjači oksidans u kiselom mediju dok u lužnatom njihova oksidacijska moć opada. Reakcija koja se odvija prilikom oksidacije organskih onečišćivala uključuje<sup>33</sup>:

I. Redukciju Fe(VI) u Fe(V)



II. Redukciju Fe(V) u Fe(III) prilikom oksidacije onečišćivala



Tablica 2. Usporedba redukcijskog potencijala Fe(VI) sa drugim oksidansima koji se koriste u procesima obrade voda<sup>32</sup>

Oksidans	pH	Reakcija	Potencijal, V
Ferat(VI)	Kiselo	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,20
	Lužnato	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	0,70
Hipoklorit	Kiselo	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,48
	Lužnato	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,84
Ozon	Kiselo	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,08
	Lužnato	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24
Vodikov peroksid	Kiselo	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
	Lužnato	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	0,88
Permanganat	Kiselo	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
	Lužnato	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,59

## 2.9 Statističko planiranje eksperimenta

Puni faktorski plan je najčešće korištena metoda eksperimentalnog dizajna. Najjednostavnija forma, puni faktorski plan s dva nivoa, sastoji se od  $k$  faktora i dva nivoa za svaki faktor. Ova dva nivoa nazivaju se gornji i donji i obično se označavaju sa +1 i -1. Vrijednost 0 pripisuje se središnjoj točki u kojoj svi faktori imaju vrijednost između njihovog gornjeg i donjeg nivoa. Nakon utvrđivanja broja potrebnih eksperimenata i njihovog provođenja, dobivene rezultate je potrebno obraditi i prikazati. Za to se često koristi metoda odzivnih površina (engl. *Response Surface Methodology*, RSM)<sup>34</sup>.

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

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \varepsilon \quad (3)$$

gdje  $\varepsilon$  predstavlja šum ili pogrešku uočenu u odgovoru  $y$ . Površina dobivena iz  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  naziva se odzivna površina i može se prikazati grafički, kao trodimenzionalni graf ili kao graf kontura. Dva različita modela se obično koriste u metodi odzivnih površina, model prvog stupnja i model drugog stupnja<sup>34</sup>.

Nakon utvrđivanja odnosa između zavisnih i nezavisnih varijabli, primjenjuje se analiza varijance za formalno testiranje značaja glavnih utjecaja i međudjelovanja. Kada se jednom ustanovi zakonitost ili odnos nezavisnih varijabli preko matematičkog modela za određenu pojavu, moguće je donositi konkretne zaključke o prirodi te pojave<sup>34</sup>.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 Pribor i kemikalije

Za izvedbu eksperimenta korišteno je standardno laboratorijsko posuđe i reaktor za napredne oksidacijske procese opremljen magnetskom miješalicom.

Za izvođenje eksperimenta korištene su sljedeće kemikalije:

- Za pripremu otopina:
  - ultra čista voda,  $\rho=18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ , Milipor
  - atrazin, 99,1 %, Sigma-Aldrich
  - simazin, 99,9 %, Sigma-Aldrich
  - diklofenak, 99,6 %, Sigma-Aldrich
  - natrijev hidrogenfosfat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , Kemika, p.a.
  - boraks,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ , Kemika, p.a.
- Kao oksidans:
  - kalijev ferat,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , Kemika p.a.
- Za podešavanje uvjeta u ispitivanim sustavima:
  - 0,01 M otopina natrijeva hidroksida, NaOH, Kemika, p.a.
  - 0,01 M otopina sumporne kiseline,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Kemika p.a.

Mobilna faza kod HPLC analiza pripravljena je koristeći 50 % faze A i 50 % faze B:

- faza A: 0,1 % otopina mravlje kiseline, HPLC kakvoće, J. T. Baker
- faza B: acetonitril, HPLC kakvoće, J. T. Baker

#### 3.2 Instrumenti

Prilikom izrade eksperimentalnog rada korišteni su sljedeći instrumenti:

- pH metar, Jenway 3510 pH Meter
- HPLC sustav Shimadzu (SIL-10F jedinica za automatsko uzorkovanje, SPD-M10A UV/DAD detektor, LC-20AD VP pumpa)

### 3.3 Izvedba eksperimenta

#### *Priprema otopina*

Eksperimenti su provedeni korištenjem sintetskih otopina koje su pripravljene točnom odvagom i otapanjem mase krutog pesticida i farmaceutika, koja je proporcionalna željenoj početnoj koncentraciji otopine od 0,100 mM za otopinu diklofenaka i 0,025 mM za otopine simazina i atrazina. Odvagana količina farmaceutika kvantitativno je prenesena i otopljena u odmjerne tikvici od 2000 mL. Za pripremu otopina korištena je ultra čista voda.

#### *Priprema boratnog pufera*

U odmjernu tikvicu od 2 L dodano je 5 mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> i 1 mM Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10 H<sub>2</sub>O te je tikvica potom nadopunjena do oznake. pH vrijednost tako pripremljenog pufera iznosila je 9,0 ± 0,2.

#### *Priprema oksidansa*

Otopina ferata pripremljena je otapanjem 0,2476 g krutog kalijeva ferata u boratnom puferu u tikvici od 25 mL kako bi konačna koncentracija spoja iznosila 50 mM.

#### *Razvoj HPLC metode*

Za analizu je korištena Waters Sunfire C18 kolona, 150×4,6 mm, 5µm veličina punila. Sva tri analita su mjerena na UV protočnom spektrofotometru koji se nalazi u sklopu Shimadzu LC-20 instrumenta. Simazin, atrazin i diklofenak su mjereni na valnoj duljini od 220 nm. Trajanje analize iznosilo je 15 minuta.

#### *Tijek eksperimenta*

U suhi reaktor menzurom je odmjereno 100 mL sintetske otopine te je uključena magnetska miješalica. Pomoću pH elektrode podešena je početna pH vrijednost otopine. U reaktor se zatim mikropipetom dodaje zadani volumen oksidansa te se započinje s mjerenjem. Svakih 5 minuta špricom za uzorkovanje uzima se 0,9 ml uzorka te se kvantitativno prenosi u vijale u koje je prethodno dodano 0,1ml natrijeva tiosulfata (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) koji zaustavlja reakciju. Tako pripremljeni uzorci analiziraju se HPLC mjernom tehnikom korištenjem prethodno razvijene metode specifične za svaku pojedinu tvar.

Za svaki spoj provedeno je 9 reakcija pri čemu su sve reakcije provedene pri vrijednostima pH od: 6, 8 i 10 prema istoj proceduri. Koncentracije oksidansa koje su dodavane u reaktor jesu:

- 0,125 mM, 0,688 mM i 1,250 mM za otopine simazina i atrazina
- 0,500 mM, 2,750 mM i 5,000 mM za otopinu diklofenaka

### *Dizajn eksperimenta*

Određivanje procesnih parametara istraživanog sustava za oksidaciju prioriteta onečišćivala iz vode provedeno je primjenom kombinacije empirijskog i statističkog pristupa. Za proces razgradnje svakog prioriteta onečišćivala razvijen je eksperimentalni plan metodom punog faktorskog plana s dvije numeričke varijable (pH, koncentracija oksidansa) na tri razine u kombinaciji s metodom odzivnih površina (RSM).

Tablica 3. Vrijednosti parametara unesene u puni faktorski plan eksperimenta za analizu procesa razgradnje prioriteta onečišćivala (PO)

Procesni parametar	Vrijednosti		
	6	8	10
pH	6	8	10
$\frac{c(\text{PO})}{c(\text{FeO}_4^{2-})}$	1:5	1:27,5	1:50

Puni faktorski plan eksperimenta ostvaren je kombiniranjem vrijednosti parametara iz tablice 3 (nezavisnih varijabli) po principu svaki sa svakim. Time je ostvarena ukupna brojka od 9 kombinacija pH vrijednosti i omjera koncentracija onečišćivala i ferata za koje su provedeni eksperimenti. Razvoj plana, statistička analiza te ANOVA provedene su korištenjem programskog paketa Design Expert 10.0 (StatEase, SAD).



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 Oksidacija atrazina

Cilj ovog eksperimenta bio je oksidirati atrazin iz vodene otopine feratnim ionom te pritom utvrditi utjecaj procesnih parametara na učinkovitost obrade. Promatran je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti koja je varirana od 6 do 10 i koncentracije oksidansa  $\text{FeO}_4^{2-}$  koja je izražena kao omjer koncentracije prioritelnog onečišćivala i oksidansa, a varirana je od 1:5 do 1:50. Ostvareni rezultati nalaze se u tablici 4.

Tablica 4. Ostvarene vrijednosti konverzije atrazina,  $X$ , prilikom oksidacije prioritelnih onečišćivala feratnim ionom.

Eksperiment	pH	$\frac{c(\text{PO})}{c(\text{FeO}_4^{2-})}$	$X / \%$
1	6	1:5	70,2
2	6	1:27,5	82,3
3	6	1:50	84,1
4	8	1:5	81,1
5	8	1:27,5	86,2
6	8	1:50	91,4
7	10	1:5	80,6
8	10	1:27,5	82,8
9	10	1:50	85,4

Regresijska analiza procesnih parametara (nezavisnih varijabli) i dobivenih vrijednosti konverzije (zavisna varijabla) rezultirala je polinomom drugog reda prikazanim općenitom jednadžbom (4):

$$X = a_0 + a_1 \cdot \text{pH} + a_2 \cdot \frac{c(\text{PO})}{c(\text{FeO}_4^{2-})} + a_3 \cdot \text{pH} \cdot \frac{c(\text{PO})}{c(\text{FeO}_4^{2-})} + a_4 \cdot \text{pH}^2 + a_5 \cdot \left[ \frac{c(\text{PO})}{c(\text{FeO}_4^{2-})} \right]^2 \quad (4)$$

Parametri modela s provedenom regresijskom analizom i analizom varijance (ANOVA), provedeni s obzirom na 95 %-tni interval pouzdanosti, navedeni su u tablici 5. Dobiveni model M1 zadovoljavajuće opisuje eksperimentalne podatke što potvrđuju visoke vrijednosti koeficijenta determinacije:  $R^2=0,9852$ , i prilagođenog koeficijenta determinacije:  $R^2_{\text{adj}}=0,9605$ . Dakle čak 98,52 odnosno 96,05 % varijance nezavisne varijable rezultat je promjena vrijednosti nezavisnih varijabli. Dodatna potvrda prikladnosti odabranog modela za opis eksperimentalnih podataka dobivena je provedbom  $F$ -testa. Izračunata  $F$  vrijednost veća je od kritične vrijednosti ukazujući tako na značajnu korelaciju nezavisnih varijabli s

zavisnom varijablom. Neovisno o tome, pokazalo se da nisu sve nezavisne varijable iz modela M1 dovoljno značajne. Naime, vrijednosti parametra  $p$  za prve četiri varijable u modelu M1 manje su od upotrijebljene razine značaja,  $\alpha=0,05$  (budući da je korištena 95%-tna vjerojatnost), što ukazuje da one statistički značajno doprinose varijanci konverzije. Nažalost, za petu varijablu pokazalo se da ne doprinosi značajno varijabilnosti nezavisne varijable.

Tablica 5. Regresijska analiza i analiza varijance modela M1.

Regresijska analiza					
$R^2$		0.9852			
$R^2_{adj}$		0.9605			
Standardna pogreška		1.134			
Broj promatranja		9			

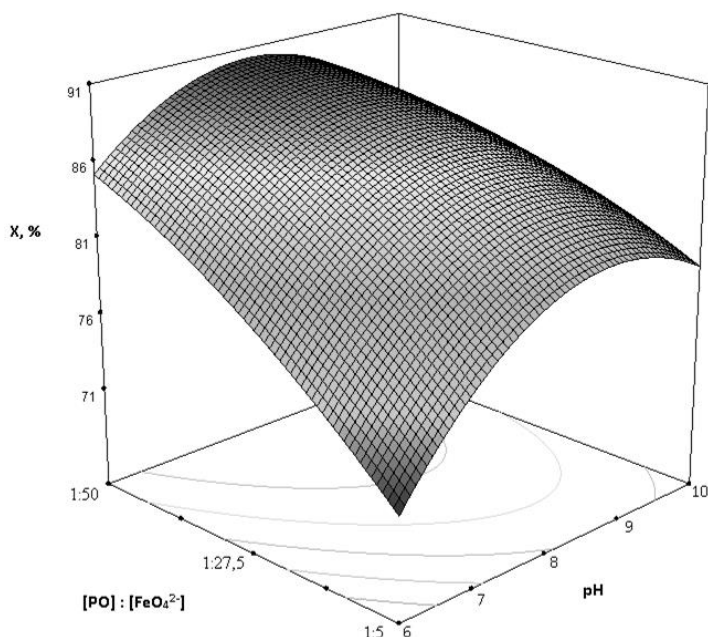
ANOVA					
	$df$	$SS$	$MS$	$F$	$F_{ZNAČAJNI}$
Regresija	5	256.719	51.344	39.945	0.006
Odstupanja	3	3.856	1.285		
Ukupno	8	260.576			

Koeficijenti modela	Vrijednosti koeficijenata	Standardna pogreška	$p$
$a_0$	10.9	12.723	0.454
$a_1$	21.2	3.224	0.007
$a_2$	-353.6	78.561	0.020
$a_3$	13.6	2.848	0.017
$a_4$	-1.3	0.200	0.007
$a_5$	866.9	331.113	0.079

Na slici 5 vizualno je prikazan odnos pH vrijednosti otopine i koncentracije  $\text{FeO}_4^{2-}$  naspram konverzije procesa razgradnje atrazina. Iz slike je vidljivo kako porastom pH vrijednosti, odnosno odmicanjem od neutralnog medija, konverzija atrazina raste. Kako se atrazin u ispitivanom području pH nalazi u disociranom obliku ( $pK_a=1,70$ ), porast pH vrijednosti utječe isključivo na ponašanje feratnog iona u otopini. U neutralnom mediju, feratni ion postojan je u 2 oblika<sup>32</sup>:  $\text{HFeO}_4^-$  i  $\text{FeO}_4^{2-}$ ,  $pK_a=7,3$ . Porastom pH vrijednosti, u otopini prevladava deprotonirani oblik feratnog iona odnosno  $\text{FeO}_4^{2-}$  koji ima veću moć razgradnje atrazina. Također, iz slike 5 vidimo da koncentracija dodanog oksidansa ima znatan utjecaj na konverziju prioritetnog onečišćivala. Povećavanjem dodane koncentracije  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , u otopini raste broj feratih iona čime se razgradnja atrazina poboljšava. Prema slici 5, područje optimalnih uvjeta razgradnje atrazina pokriva područje visokih koncentracija

feratnog iona i visokih pH vrijednosti. Optimalni uvjeti razgradnje atrazina u vodi su pH 8 uz omjer koncentracija onečišćivala i feratnog iona 1:50 (slika 5).



Slika 5. 3D dijagram utjecaja pH vrijednosti i koncentracije  $\text{FeO}_4^{2-}$  na razgradnju atrazina.

## 4.2 Oksidacija simazina

Cilj ovog eksperimenta bio je oksidirati simazin iz vodene otopine pomoću feratnog iona te pritom utvrditi utjecaj procesnih parametara na učinkovitost obrade. Promatran je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti koja je varirana od 6 do 10 i koncentracije oksidansa  $\text{FeO}_4^{2-}$  koja je izražena kao omjer koncentracije prioriternog onečišćivala i oksidansa, a varirana je od 1:5 do 1:50. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara nalaze se u tablici 7.

Tablica 6. Ostvarene vrijednosti konverzije simazina,  $X$ , prilikom oksidacije prioriternih onečišćivala feratnim ionom.

Eksperiment	pH	$\frac{c(\text{PO})}{c(\text{FeO}_4^{2-})}$	$X / \%$
1	6	1:5	83,2
2	6	1:27,5	84,3
3	6	1:50	87,1
4	8	1:5	82,1
5	8	1:27,5	84,6
6	8	1:50	91,2
7	10	1:5	82,8
8	10	1:27,5	83,1
9	10	1:50	91,5

Kao regresijski model za opis vladanja sustava korišten je polinom drugog reda općenito opisan jednadžbom (4). Parametri modela uz provedenu statističku analizu dani su u tablici 7.

Tablica 7. Regresijska analiza i analiza varijance modela M2.

Regresijska analiza	
$R^2$	0.9036
$R^2_{adj}$	0.7428
Standardna pogreška	1.821
Broj promatranja	9

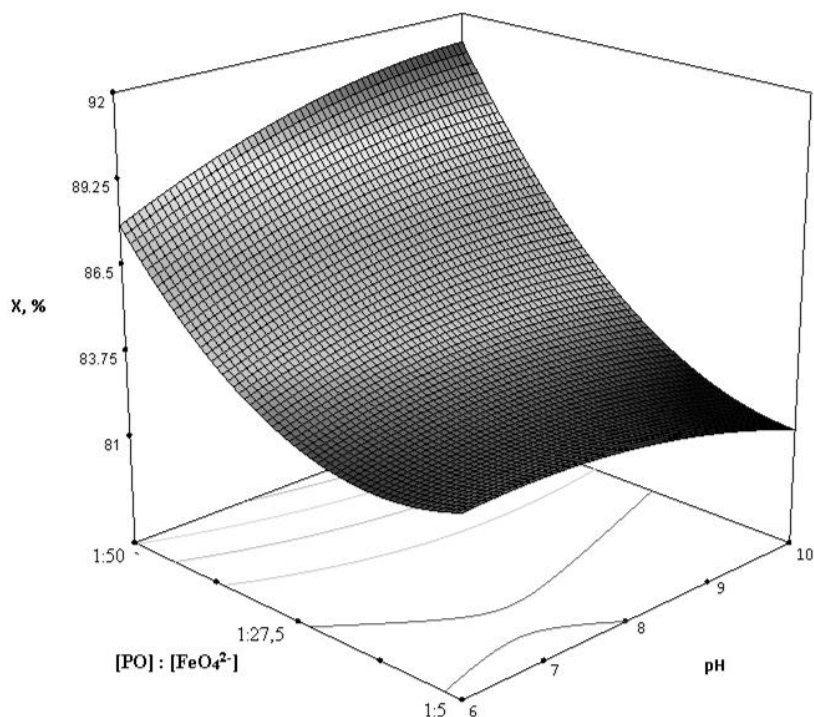
ANOVA					
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>F</i> <sub>ZNAČAJNI</sub>
Regresija	5	93.231	18.646	5.622	0.093
Odstupanja	3	9.951	3.317		
Ukupno	8	103.182			

Koeficijenti modela	Vrijednosti koeficijenata	Standardna pogreška	<i>p</i>
$a_0$	84.7	20.439	0.025
$a_1$	3.1	5.179	0.596
$a_2$	-445.9	126.200	0.039
$a_3$	-3.5	4.574	0.503
$a_4$	-0.2	0.322	0.657
$a_5$	1970.3	531.901	0.034

Dobiveni model M2 nešto lošije opisuje eksperimentalne podatke što potvrđuju niže vrijednosti koeficijenata determinacije i prilagođenog koeficijenta determinacije: 0,9506, odnosno 0,7428. Dakle, 95,06 % odnosno 74,28 % varijance nezavisne varijable rezultat je promjena vrijednosti nezavisnih varijabli. Nadalje, potvrda prikladnosti odabranog modela za opis eksperimentalnih podataka dobivena je provedbom *F*-testa. Izračunata *F* vrijednost veća je od kritične, ukazujući tako na značajnu korelaciju nezavisnih varijabli s zavisnom varijablom. Neovisno o tome, pokazalo se da nisu sve nezavisne varijable iz modela M2 dovoljno značajne. Naime, vrijednosti parametra *p* za treću i petu varijablu u modelu M2 manje su od upotrijebljene razine značaja,  $\alpha=0,05$  (budući da je korištena 95%-tna vjerojatnost), što ukazuje da one statistički značajno doprinose varijanci konverzije. Nažalost, pokazalo se da ostale tri varijable ne doprinose značajno varijabilnosti nezavisne varijable. Sve tri spomenute varijable imaju u sebi u uključen pH utjecaj, pa samim time možemo smatrati da pH vrijednost otopine nema značajnog utjecaja na razgradnju simazina

feratom(VI). Isto je vrlo lako moguće uočiti i na slici 6.



Slika 6. Dijagram utjecaja pH vrijednosti i koncentracije  $\text{FeO}_4^{2-}$  na razgradnju simazina

Iz slike 6 vidljivo je da koncentracija dodanog oksidansa ima znatan utjecaj na konverziju simazina. Povećanjem koncentracije  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  u otopini raste broj feratnih iona u otopini čime se razgradnja simazina poboljšava. Benzenski prsten na kod simazina ima dvije supstituirane etilamino skupine koje povećavaju reaktivnost aromatskog prstena. Radi povećane reaktivnosti prstena, oba oblika feratnog iona imaju dovoljno veliku moć za razgradnju prioritnog onečišćivala. Iako  $\text{HFeO}_4^-$  u ovom slučaju ima dovoljnu moć za razgradnju onečišćivala, krivulja postiže maksimum u području visoke koncentracije oksidansa i visokim vrijednostima pH zbog veće oksidacijske moći deprotoniranog feratnog iona. Zbog toga je prema slici 6, područje optimalnih uvjeta razgradnje simazina pokriva područje visokih koncentracija feratnog iona te područje visokih pH vrijednosti.

### 4.3 Oksidacija diklofenaka

Cilj ovog eksperimenta bio je oksidirati diklofenak iz vodene otopine pomoću feratnog iona te pritom utvrditi utjecaj procesnih parametara na učinkovitost obrade. Promatran je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti koja je varirana od 6 do 10 i koncentracije oksidansa  $\text{FeO}_4^{2-}$  koja je izražena kao omjer koncentracije prioritnog onečišćivala i oksidansa, a varirana je od 1:5 do 1:50. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara nalaze se u tablici 10.

Tablica 8. Ostvarene vrijednosti konverzije diklofenaka,  $X$ , prilikom oksidacije prioritnih onečišćivala feratnim ionom

Eksperiment	pH	$\frac{c(\text{PO})}{c(\text{FeO}_4^{2-})}$	$X / \%$
1	6	1:5	86,2
2	6	1:27,5	70,6
3	6	1:50	77,1
4	8	1:5	85,6
5	8	1:27,5	69,6
6	8	1:50	73,2
7	10	1:5	78,9
8	10	1:27,5	63,2
9	10	1:50	70,9

Kao regresijski model za opis vladanja sustava korišten je polinom drugog reda općenito opisan jednadžbom (4). Parametri modela uz provedenu statističku analizu dani su u tablici 9. Dobiveni model M3 zadovoljavajuće opisuje eksperimentalne podatke što potvrđuju visoke vrijednosti koeficijenta determinacije:  $R^2=0,9863$ , i prilagođenog koeficijenta determinacije:  $R^2_{\text{adj}}=0,9634$ . Dakle čak 98,63 % odnosno 96,34 % varijance nezavisne varijable rezultat je promjena vrijednosti nezavisnih varijabli. Dodatna potvrda prikladnosti odabranog modela za opis eksperimentalnih podataka dobivena je provedbom  $F$ -testa. Izračunata  $F$  vrijednost veća je od kritične vrijednosti ukazujući tako na značajnu korelaciju između nezavisnih i zavisne varijable. I u ovom slučaju se pokazalo kako nisu sve nezavisne varijable iz modela dovoljno značajne. Naime, slično kao kod modela M2, varijable povezane s pH vrijednosti otopine (prva, druga i četvrta nezavisna varijabla) pokazale su  $p$  vrijednost veću od primijenjene razine značaja 0,05, što ukazuje da one nemaju statistički značajan utjecaj na proces razgradnje diklofenaka feratom(VI).

Tablica 9. Regresijska analiza i analiza varijance modela M3.

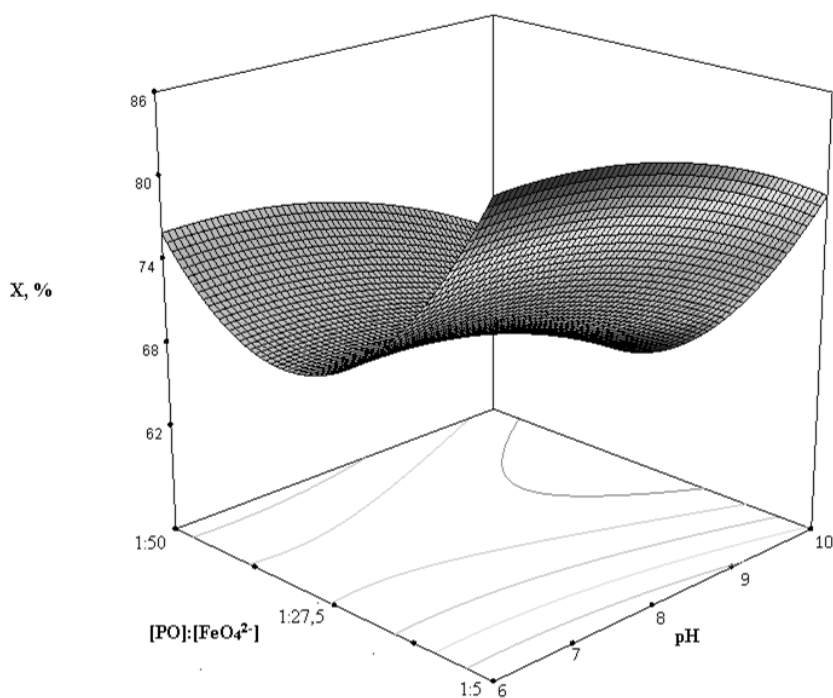
Regresijska analiza	
$R^2$	0.9863
$R^2_{adj}$	0.9634
Standardna pogreška	1.458
Broj promatranja	9

ANOVA					
	$df$	$SS$	$MS$	$F$	$F_{ZNAČAJNI}$
Regresija	5	458.847	91.769	43.199	0.054
Odstupanja	3	6.373	2.124		
Ukupno	8	465.220			

Koeficijenti modela	Vrijednosti koeficijenata	Standardna pogreška	$p$
$a_0$	70.9	16.357	0.023
$a_1$	4.9	4.145	0.320
$a_2$	-499.5	100.997	0.016
$a_3$	-0.8	3.661	0.832
$a_4$	-0.4	0.258	0.208
$a_5$	2549.7	425.675	0.009



Slika 7. 3D dijagram utjecaja pH vrijednosti i koncentracije  $\text{FeO}_4^{2-}$  na razgradnju diklofenaka

Slika 7 daje dodatnu potvrdu prethodnom razmatranju. Vidljivo je da koncentracija dodanog feratnog oksidansa ima znatan utjecaj na konverziju diklofenaka. Povećanjem

koncentracije  $K_2FeO_4$  u otopini raste broj feratnih iona čime se razgradnja diklofenaka smanjuje. Nadalje, vidljivo je da promjena pH vrijednosti otopine nema toliko izražen utjecaj na konverziju, iako se uočava blago smanjenje konverzije s porastom pH vrijednosti. Povećanjem pH vrijednosti feratni ion se nalazi u deprotoniranom obliku koji ima veću oksidacijsku moć. No razlog smanjenja konverzije povećanjem pH vrijednosti i koncentracije oksidansa je taj što kiseli farmaceutici, koji imaju karboksilnu funkcionalnu skupinu kao diklofenak, pokazuju manju reaktivnost prema feratnom ionu. Karboksilna skupina je elektron odvlačeća skupina, odvlači elektrone aromatskog prstena prema sebi čime deaktivira aromatski prsten te tako smanjuje reaktivnost aromatskog prstena prioritarnog onečišćivala sa feratnim ionom. Zbog toga je prema slici 7, područje optimalnih uvjeta razgradnje diklofenaka pokriva područje niskih koncentracija feratnog iona te niskih pH vrijednosti.



## 5. ZAKLJUČAK

U ovom su radu provedena istraživanja oksidacije triju onečišćivala: dvaju pesticida (atrazin i simazin) i jednog farmaceutika (diklofenak) korištenjem ferat(VI) iona kao oksidansa. Istražen je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti i koncentracije oksidansa, na učinkovitost razgradnje triju spomenutih onečišćivala. Utjecaj promatranih procesnih parametara prikazan je metodom odzivnih površina, a za procjenu sposobnosti razvijenog modela i njegovih članova provedena je analiza varijance svakog RSM modela.

Za oksidaciju atrazina feratnim ionom razvijen je polinomni model M1 koji dobro opisuje ponašanje sustava ( $R^2_{adj}=0,9605$ ) u ispitivanom rasponu procesnih parametara. Utvrđeno je da pH vrijednost i koncentracija dodanog oksidansa imaju značajan utjecaj na proces razgradnje atrazina. Prema razvijenom modelu, najveća konverzija atrazina trebala bi iznositi 91,4 %, a postizala bi se pri pH vrijednosti otopine 8 i omjeru onečišćivala i ferata 1:50.

Za oksidaciju simazina feratnim ionom razvijen je polinomni model M2 koji, u ispitivanom rasponu procesnih parametara, nešto lošije opisuje ponašanje sustava ( $R^2_{adj}=0,7428$ ) nego što je to bio slučaj kod modela za atrazin. Utvrđeno je da se pri uvjetima pH 10 i  $[PO]:[FeO_4^{2-}]=1:50$  postiže najveća konverzija koja iznosi 91,5 %. Također, utvrđeno je kako koncentracija feratnog iona u otopini znatno utječe na proces razgradnje simazina, dok pH vrijednost nema značajan utjecaj.

Model M3, razvijen za oksidaciju diklofenaka feratom, također dobro opisuje ponašanje sustava u ispitivanom rasponu procesnih parametara što vidimo iz vrijednosti za  $R^2_{adj}$  koja iznosi 0,9634. Najveća konverzija u iznosu od 86,2 % postiže se pri vrijednosti pH 6 i  $[PO]:[FeO_4^{2-}]=1:5$ . Slično kao u slučaju simazina, promjena pH vrijednosti otopine nije se pokazala značajnom za njegovu konverziju, već je na nju značajno utjecala promjena koncentracije oksidansa.

## 6. LITERATURA

1. The United Nations World Water Development Report 2014, Water And Energy, Vol. 1, UNESCO CLD, Paris, 2014.
2. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039&from=HR> (pristupio 28. svibnja 2018.)
3. V. Geissen, H. Mol, E. Klump, G. Umlauf, M. Nadal, M. van der Ploeg, S. van de Zee, C. J. Ritsema, Emerging Pollutants In The Environment: A Challenge For Water Resource Management, *International Soil and Water Conservation Research* **3** (2015) 57-65.
4. <https://www.conserve-energy-future.com/sources-and-causes-of-water-pollution.php> (pristupio 3. svibnja 2018.)
5. M. J. Martinez Bueno, M. J. Gomez, S. Herrera, A. Aguera, R. Fernandez-Alba: Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: *Wastewater Reuse Applications And Contaminants Of Emerging Concern* **152** (2012) 267-273.
6. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039&from=EN> (pristupio 28. svibnja 2018.)
7. <http://www.pestrid.hr/> (pristup 28. svibnja 2018.)
8. W. X. Liu, Y. Wang, W. He, N. Qin, X. Z. Kong, Q. S. He, B. Yang, C. Yang, Y. J. Jiang, S. E. Jorgensen, F. L. Xu, Aquatic biota as potential biological indicators of the contamination, bioaccumulation and health risks caused by organochlorine pesticides in a large, shallow Chinese lake (Lake Chaohu), *Ecological Indicators* **60** (2016) 335-345.
9. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/atrazine> (pristupio 28. svibnja 2018)
10. B. Szatkowska, M. Kwiatkowska, J. Michałowicz, P. Sicinska, B. Huras, B. Bukowska, Impact of chlorfenvinphos, an organophosphate insecticide on human blood mononuclear cells (in vitro), *Pesticide Biochemistry and Physiology* **102** (2012) 175-181.
11. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/simazine> (pristupio 28. svibnja 2018.)
12. K. Banyiova, A. Necasova, J. Kohoutek, I. Justan, P. Cupr, New experimental data on the human dermal absorption of Simazine and Carbendazim help to refine the

- assessment of human exposure, *Chemosphere* **145** (2016) 148-156.
13. B. Roig, *Pharmaceuticals in the Environment: Current knowledge and need assessment to reduce presence and impact*, 1. izd, IWA.Publishing London, 2010
  14. M. Wu, D. Atchley, L. Greer, S. Janssen, D. Rosenberg, J. Sass, *Dosed without prescription: preventing pharmaceutical contamination of our nation's drinking water*, NRDC white paper, New York, 2009
  15. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/diclofena> (pristupio 28. svibnja 2018.)
  16. X. Lu, Y. Shao, N. Gao, J. Chen, Y. Zhang, H. Xiang, Y. Guo, *Degradation of diclofenac by UV-activated persulfate process: Kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments*, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **141** (2017) 139-147.
  17. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009\\_12\\_153\\_3744.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_12_153_3744.html) (pristupio 28. svibnja 2018.)
  18. O. Lefebvre, R. Moletta: *Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater*, *Water Research* **40** (2006) 3671-3682.
  19. P. Lessard, M. B Beck: *Operational water quality management: control of storm sewage at a wastewater treatment plant*, *Research Journal of the Water Pollution Control Federation* **62** (1990) 810-819.
  20. <https://patents.google.com/patent/US6585895B2/en> (pristupio 29. svibnja 2018.)
  21. <https://www.niwa.co.nz/freshwater-and-estuaries/stormwater-management/stormwater-an-introduction> (pristupio 29. svibnja 2018.)
  22. A. Taebi, R. L. Droste, *Pollution loads in urban runoff and sanitary wastewater*, *Science of the total environment* **327** (2004) 175-184.
  23. J. A. Roberts, P. M. Sutton, P. N. Mishra: *Application of the membrane biological reactor system for combined sanitary and industrial wastewater treatment*, *International Biodeterioration & Biodegradation* **46** (2000) 37-42.
  24. <http://www.waterencyclopedia.com/Tw-Z/Wastewater-Treatment-and-Management.html> (pristupio 30. svibnja 2018.)
  25. M. J. Hammer, *Water and Wastewater Technology*, 4. izd., Prentice Hall, London, 2001.
  26. [http://www.riteh.uniri.hr/zav\\_katd\\_sluz/zvd\\_teh\\_term\\_energ/katedra4/Inzenjerstvo\\_zast\\_zas\\_okolisa/.pdf](http://www.riteh.uniri.hr/zav_katd_sluz/zvd_teh_term_energ/katedra4/Inzenjerstvo_zast_zas_okolisa/.pdf) (pristupio 30. svibnja 2018)
  27. G. Centi, S. Perathoner, chapter 10: *Advanced Oxidation Processes in Water Treatment*, u: D. Duprez, F. Cavani: *Handbook Of Advanced Methods And Processes In Oxidation Catalysis*, London, 2014.

28. M. A. Oturan, J. J. Aaron: Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, Universite Paris-Est, Marne-la-Vallée, France, 2014.
29. A. S. Stasinakis, Use Of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – A Mini Review, *Global NEST Journal* **10** (2008) 376-385.
30. C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A Parsons, I. Poullos, D. Mantzavinos, Perspective: Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **83** (2008) 769–776.
31. M. I. Litter, Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, *The Handbook of Environmental Chemistry* **2** (2005) 325–366.
32. Y Lee, M. Cho, J. Y. Kim, J. Yoon, Chemistry of ferrate in aqueous solution and its application as a green chemical, *Journal of environmental Science* **10** (2004) 161-174.
33. A. Talaiekhosani, M. R. Talaei, S. Rezaia, An Overview on Production and Application of Ferrate(VI) for Chemical Oxidation, Coagulation and Disinfection of Water and Wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **5** (2017) 1828-1842.
34. A. I. Khuri, S. Mukhopadhyay, Response Surface Methodology, *WIREs Computational Statistics* **2** (2010) 128-149.

## ŽIVOTOPIS

Edi radin [REDACTED] Osnovnu školu pohađao je u Fažani, a 2011. godine upisuje Opću gimnaziju u Puli. Maturirao je 2015. godine te potom odlazi u Zagreb gdje upisuje studij Primijenjen kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Nakon završene druge godine studija odradio je stručnu praksu u Tvornici duhana Rovinj.