

Optimalni procesni parametri kod uklanjanja fenolnih spojeva iz otpadne vegetacijske vode maslina metodom elektrokoagulacije

Janžić, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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:149:342916>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Janžić

OPTIMALNI PROCESNI PARAMETRI KOD UKLANJANJA FENOLNIH SPOJEVA IZ
OTPADNE VEGETACIJSKE VODE MASLINA METODOM
ELEKTROKOAGULACIJE

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva:
Doc. dr.sc. Marijana Kraljić Roković
Dr.sc. Suzana Sopčić
V. pred. dr.sc. Lidija Furač

Zagreb, srpanj 2015.

Najiskrenije se zahvaljujem mentorici doc.dr.sc. Marijani Kraljić Roković na predloženoj temi i mentorstvu te na stručnoj i nesebičnoj pomoći i idejama tijekom izrade diplomskog rada.

Također, zahvaljujem se mag. ing. cheming. Marinu Kovačiću na snimljenom TOC-u tijekom provođenja eksperimentalnog dijela ovog rada.

Posebno se zahvaljujem svojim bližnjima na potpori, strpljenju i razumijevanju za vrijeme moga školovanja.

SAŽETAK

Proces obrade otpadne vegetacijske vode masline (OMW) je jedan od glavnih ekoloških problema u Mediteranskim gradovima. Otpadna voda sadrži razne organske spojeve kao što su dugolančane masne kiseline te fenolne komponente, koje imaju negativan utjecaj na okoliš.

U ovom radu su provedena ispitivanja uklanjanja fenolnih spojeva iz OMW procesom elektrokoagulacije uz dodatak NaCl ($c_{\text{NaCl}}=0,25 \text{ mol dm}^{-3}$). Ovi dodaci povećavaju električnu provodnost otopine te je na taj način smanjena ukupna potrošnja električne energije. S obzirom da se problem obrade vegetacijske vode masline odvija u priobalnom području otpadnu vodu je moguće ispustiti u more pri čemu kloridi neće predstavljati opasnost za okoliš. U radu su korištene elektrode od željeza. Ispitani su razni utjecaji parametara na proces, kao što su vrijeme obrade procesa, pH vrijednosti i struja. Početna pH vrijednost je varirala od 3-7 pri čemu je utvrđeno je da djelotvornost procesa pada s povećanjem pH vrijednosti s 69% na 46% što je povezano s formiranjem kompleksnih spojeva. S povećanjem vremena provedbe procesa s 30 na 60 minuta djelotvornost je porasla s 58% na 68%, a s povećanjem struje od 0,1 A na 0,4 A djelotvornost je narasla s 23% na 68% pa se može zaključiti da djelotvornost uklanjanja fenolnih spojeva također raste s porastom struje i vremena provedbe procesa.

Metodom cikličke voltametrije ispitana je otopina OMW, a uz to je kao kontrolna otopina korištena otopina ELM koja sadrži slične fenolne spojeve kao i OMW. Ispitivanje je provedeno da bi se utvrdila mogućnost korištenja ove metode kod određivanja fenolnih spojeva i da bi se eventualno dokazalo nastajanje kompleksnih spojeva.

Formiranje kompleksnih spojeva se pokušalo dokazati i korištenjem UV/Vis spektroskopije u otopini ELM u koju su dodani ioni Fe^{3+} .

Ključne riječi: otpadna vegetacijska voda maslina, elektrokoagulacija, fenolni spojevi, pH, formiranje kompleksa

ABSTRACT

The treatment of olive oil mill wastewater (OMW) is one of the most important environmental problems in the Mediterranean countries. The wastewater includes organic chemicals such as long-chain fatty acids and phenolic compounds, which have negative impact on the environment.

In this work, electrocoagulation treatment of olive mill wastewater is applied for removal of phenolic compounds by addition of NaCl ($c_{\text{NaCl}}=0,25 \text{ mol dm}^{-3}$). The NaCl additions increased conductivity of solution and thus reduced electric energy consumption. Since most olive oil production plants are situated on the Mediterranean coastline, additions of NaCl and the disposal of the treated effluent containing NaCl into the sea is acceptable. Carbon steel electrodes were used in the experiments. The effects of key factors on electrocoagulation process have been investigated, such as treatment time, pH value and current. The initial pH value was in the range from 3 to 7. The removal efficiency decreased with increase of pH which is associated with the formation of complex phenolic compounds. By increase of treatment time removal efficiency increased from 58% (30 min) to 68% (60 min), and by increasing current (0,1 A to 0,4 A) removal efficiency increased from 23% to 68%. Therefore it can be concluded that phenolic compounds removal efficiency increased with current and treatment time increase.

Using cyclic voltammetry method OMW and olive leaf extract (ELM) solutions were tested. ELM solution was used since similar phenolic compound are expected to be present within the solution. The measurements were carried out in order to study the possibility of using this method for phenolic compound analysis and to determine formation of complex.

UV-Vis spectroscopy was used as additional method to determine complex formation between Fe^{3+} and phenolic compounds.

Key words: olive oil mill wastewater, electrocoagulation, phenolic compounds, pH, complex formation

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Otpadne vode.....	2
2.1.1. Industrijske otpadne vode.....	2
2.1.2. Proces industrijske obrade maslina pri proizvodnji maslinovog ulja.....	2
2.2. Fenolni spojevi.....	4
2.3. Koagulacija i elektrokoagulacija.....	6
2.3.1. Mehanizam koagulacije.....	7
2.3.2. Destabilizacijski mehanizmi kod koloida.....	8
2.3.3. Najčešće korišteni metalni koagulanti.....	10
2.4. ELEKTROKOAGULACIJA.....	11
2.4.1. Glavne reakcije u procesu EK.....	13
2.4.2. Sporedne reakcije u procesu EK.....	15
2.4.3. Bitni parametri u procesu EK.....	15
2.4.4. Stvaranje kompleksa i utjecaj pH-vrijednosti na kompleksiranje.....	17
2.5. METODE ISPITIVANJA.....	21
2.5.1. Ciklička voltometrija.....	21
2.5.2. UV/Vis spektrofotometrija.....	22
2.5.3. Metoda za određivanje ukupnog organskog ugljika.....	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	24
3.1. Osnovne karakteristike OMW-a.....	24
3.2. Određivanje koncentracije fenolnih spojeva.....	24
3.3. Elektrokoagulacija.....	28
3.3.1. Postupak pripreme otopine za elektrokoagulaciju i postupak pripreme elektroda.....	28
3.3.2. Provedba elektrokoagulacije.....	29
3.4. Ciklička voltometrija.....	30
3.4.1. Provedba mjerenja.....	30
4. REZULTATI.....	31
4.1. Uklanjanje fenolnih spojeva.....	31
4.2. Ispitivanje otopina ELM i OMW metodom cikličke voltetrije.....	34
4.3. Ispitivanje otopina ELM metodom UV/Vis spektroskopije.....	37

5. RASPRAVA.....	38
5.1. Uklanjanje fenolnih spojeva.....	38
5.2. Potrošnja elektrode.....	42
5.3. Ispitivanje otopina ELM i OMW metodom cikličke voltametrije.....	42
5.4. Ispitivanje otopina ELM metodom UV/Vis spektroskopije.....	45
6. ZAKLJUČAK.....	46
7. LITERATURA.....	48
PREGLED KORIŠTENIH KRATICA.....	50
PREGLED KORIŠTENIH SIMBOLA.....	51

1. UVOD

Industrijalizacija poljoprivrede dovela je do povećanja proizvodnje organskog otpada. Nusprodukt u proizvodnji maslinovog ulja je otpadna vegetacijska voda maslina (OMW), koja sadrži štetne polifenolne komponente i uzrokuje ozbiljne okolišne probleme. Otpadna vegetacijska voda se najčešće ispušta direktno u more, ali zbog sve strožih regulativa postupno se uvode postupci u kojima se ova voda tretira prije ispuštanja u okoliš. Vegetacijske vode se razlikuju po sastavu ovisno o razdoblju branja maslina, o načinu prerade i trajanju uskladištenja u odgovarajućim bazenima. Što se tiče fenolnih spojeva u maslinama je najzastupljeniji oleuropein. Obojenje ovih otopina može varirati od tamno-crvene do crne boje, što se pripisuje visokoj masenoj koncentraciji fenolnih spojeva.

Neke od tehnika kao što su membranska separacija, filtracija, adsorpcija, koagulacija te elektrokoagulacija pogodni su tretmani za uklanjanje krutih tvari, boje, mirisa te polifenolnih spojeva u OMW. Za obradu otpadnih voda se može koristiti jedna tehnika ili kombinacija više tehnika.

Cilj ovog rada je bio ispitati učinkovitost uklanjanja fenolnih spojeva procesom elektrokoagulacije (EK). Prilikom procesa EK troše se velike količine električne energije, stoga se u ovom radu proces EK provodio uz dodatak NaCl koji povećava vodljivost otopine i smanjuje potrošnju električne energije. Proces EK se također provodio i pri različitim pH-vrijednostima s ciljem utvrđivanja utjecaja pH vrijednosti na učinkovitost procesa. U ovom radu se također pokušalo utvrditi da li dolazi do formiranja kompleksa između iona željeza i fenolnih spojeva što može imati značajan utjecaj na tijek i djelotvornost procesa EK. Metodom cikličke voltometrije se dokazala prisutnost fenolnih spojeva u otopinama OMW i otopini ekstrakta lista masline (ELM) koja je poslužila kao kontrolna otopina. Da bi se dokazalo formiranje kompleksnih spojeva, korištena je metoda UV-Vis spektroskopije.

2. OPĆI DIO

2.1. Odpadne vode

Otpadne vode su sve potencijalno onečišćene tehnološke, kućanske, oborinske i druge vode. Nastaju uporabom vode iz brojnih vodoopskrbnih sustava za određene namjene, pri čemu dolazi do promjena njenih prvotnih značajki: fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških.

U otpadne vode svrstavaju se:

- **kućanske otpadne vode**
- **industrijske otpadne vode**
- **oborinske otpadne vode** [1]

2.1.1. Industrijske otpadne vode

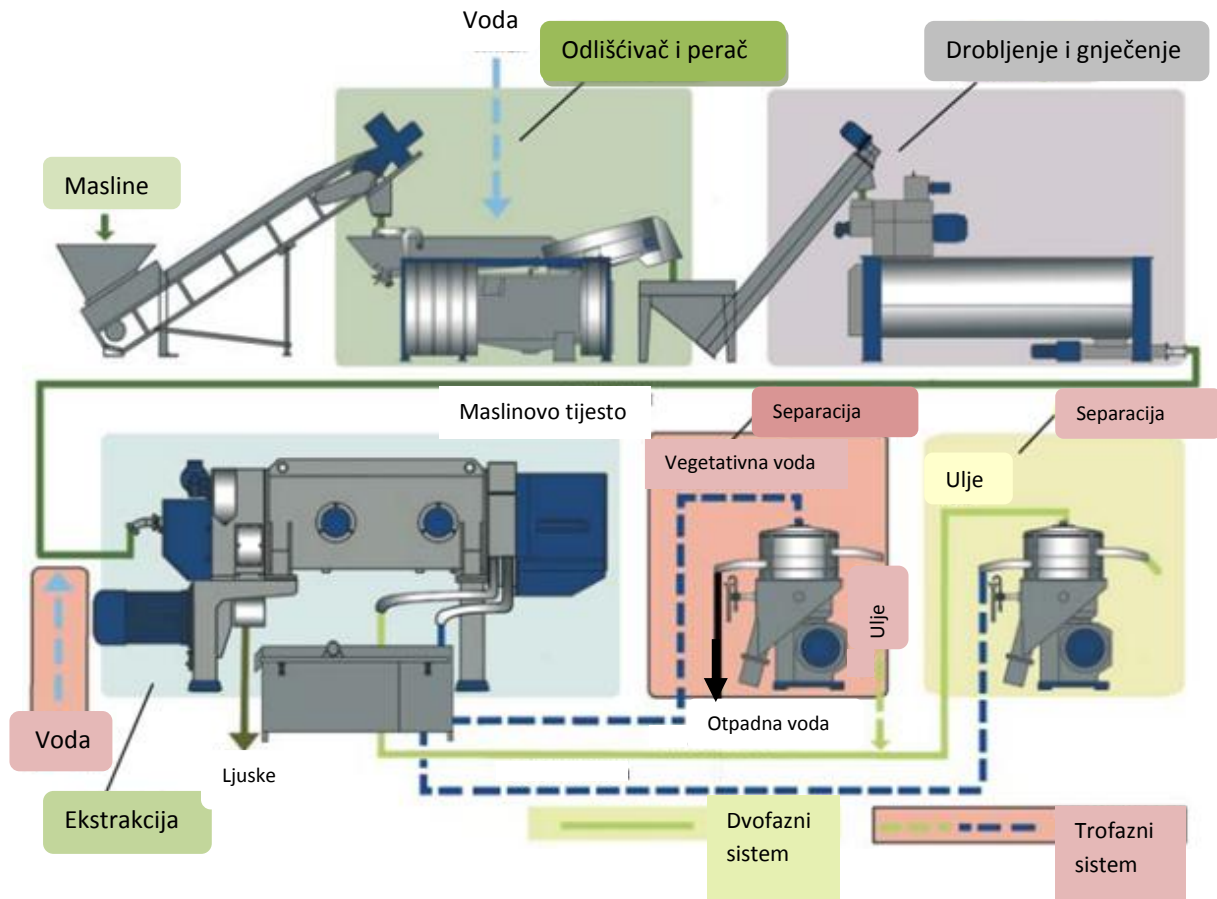
Različiti tehnološki procesi u industrijama uvjetuju i različite sastave otpadnih voda i prema tome, imamo dvije osnovne grupe:

- **biološki razgradive** - one koje se mogu miješati s gradskim otpadnim vodama, odnosno odvoditi zajedničkom kanalizacijom (npr. iz nekih prehrambenih industrija).
- **biološki nerazgradive** - one koje se moraju podvrgnuti prethodnom postupku pročišćavanja prije miješanja s gradskom otpadnom vodom (npr. iz kemijske, metalne industrije) [2].

2.1.2. Proces industrijske obrade maslina pri proizvodnji maslinovog ulja

Prikupljeni plodovi maslina se stavljaju u plastične koševe te se važu i obilježavaju. Masline se prebacuju u odličivač gdje se peru i uklanjaju se listovi koji su dospjeli s ubranim maslinama. Oprane masline prihvaća transporter maslina čiji je zadatak da premosti prostor od peračice do elevatora maslina koji ih podiže do prihvata elektro mlina. Samljeveno tijesto maslina ispod mlina usisava jednoradna klipna pumpa koja pri tlačnom taktu tijesto šalje u izabranu miješalicu putem inox cjevovoda, pneumatskih ventila i kontrolnih stakala.

Rad u 3 faze: Dekanter putem odgovarajućih adaptera u svojoj unutarnjoj konstrukciji vrši separaciju pristiglog tijesta na fazu komina, fazu vegetacijske vode i fazu ulja. U ovakvom sustavu rada stroj mora za ispravan rad koristiti cca do 40% dodatne higijenske vode (40% = 40 L vode na 100 kg tijesta). Otpadna voda iz procesa prerade u sebi sadrži fenolne spojeve, povišenu razinu kiselosti kao i mikro plutajuće čestice obogaćene masnoćom [3].



Slika 2.1. Proces industrijske obrade maslina (www.pieralisi.com)

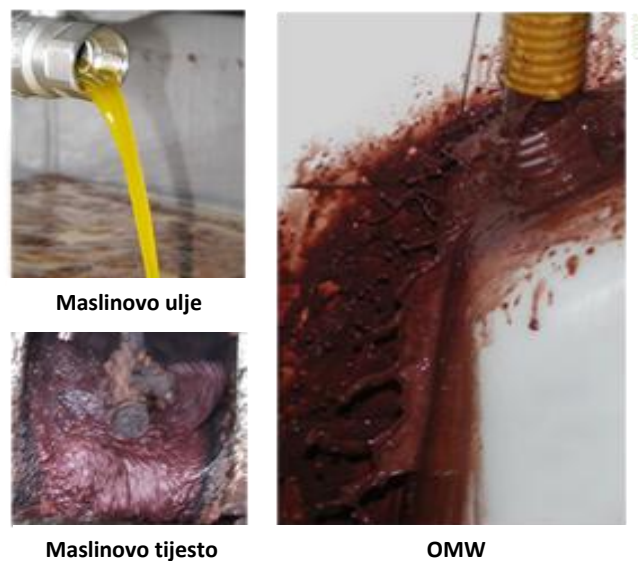
U normalnim uvjetima 1m^3 OMW sadrži 830 kg vode i 170 kg suhog ostatka, 20 kg ostatka su minerali i 150 kg su organske komponente [4].

Karakteristike otpadnih voda:

- intenzivna ljubičasta/tamno smeđa/crna boja,
- jak specifičan miris maslinovog ulja,
- visoki postotak organskih onečišćivala,

- pH između 3 i 6,
- visok sadržaj polifenola,
- visok sadržaj čvrste tvari [5].

Prisutnost spojeva poput lignina i tanina koji su odgovorni za tamnu boju ovih otpadnih voda, kao i posebno opasnih (toksičnih) fenolnih spojeva čine ove otpadne vode opasnom prijetnjom ekosustavima u koje se nekontrolirano ispuštaju. U otpadnim vodama nakon obrade maslina otkriveno je preko 30 vrsta fenolnih spojeva.

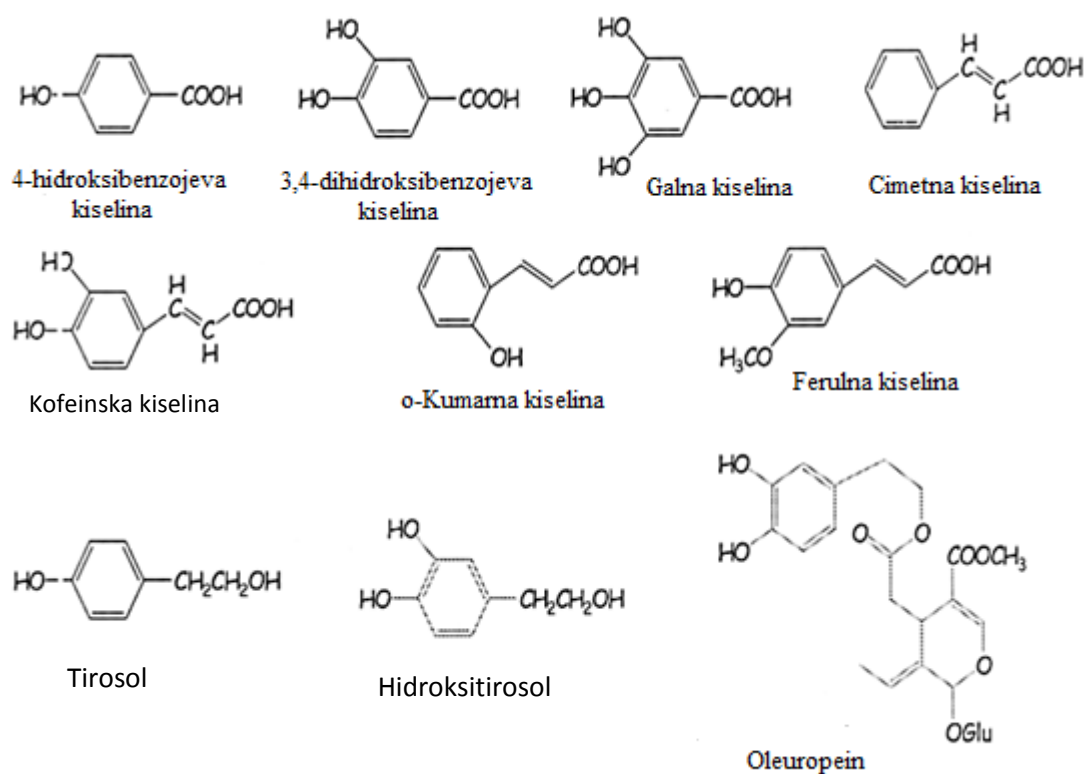


Slika 2.2. Prikaz maslinovog ulja, tijesta i OMW-a

2.2. Fenolni spojevi

Fenolni spojevi su sekundarni biljni metaboliti koji su prisutni u gotovo svim materijalima biljnog podrijetla. Oni mogu povećati oksidacijsku stabilnost ulja, posebice maslinovog [6]. Fenolni spojevi imaju antikarcinogena, antimutagena, kardioprotektivna i antimikrobna svojstva [7]. Polifenoli adsorbiraju slobodne radikale i imaju pozitivan utjecaj na kardiovaskularne bolesti i neke oblike raka. Robustna maslinova ulja imaju ukupnu razinu fenola oko 300 mg/kg, a ulja koja se smatraju blagim imaju razinu fenola oko 180 mg/kg[3]. Fenolni spojevi sadrže jednu ili više hidroksilnih skupina vezanih na aromatski prsten. Polifenoli se prema kemijskoj strukturi dijele na fenolne kiseline (hidroksibenzojeve i hidroksicimetne), flavonoide, tanine te ostale fenolne spojeve [8]. U maslinama i maslinovom ulju jedna od osnovnih komponenti je hidroksitirozol koji je derivat oleuropeina, glavnog

predstavnik fenolnih spojeva kod masline. Antioksidativna aktivnost fenolnih kiselina i njihovih derivata ovisi o broju i položaju hidroksilnih grupa u aromatskom prstenu [9]. Najvišu antioksidacijsku moć imaju *orto*-difenoli (hidroksitirozol) a najmanju tirozol jer ima samo jednu hidroksilnu skupinu [10]. Fenolni spojevi se u OMW nalaze i u obliku jednostavnih monofenola i flavonoida te kao polifenoli nastali polimerizacijom monofenola. Mogu se klasificirati u tri grupe spojeva: derivati cimetne kiseline (p-kumarna, kofeinska i ferulna kiselina), derivati benzojeve kiseline (hidroksibenzojeva, galna, vanilna kiselina) te spojevi na bazi tirozola [11].



Slika 2.3. Kemijske strukture fenolnih spojeva i fenolnih kiselina u OMW

2.3. Koagulacija i elektrokoagulacija

Industrijske otpadne vode sadrže onečišćenja uključujući koloidne čestice i otopljene organske tvari. Fino disperzirani koloidi ili suspendirane tvari se obično međusobno odbijaju negativnim električnim nabojem generiranim na površini i održavaju koloidnu sredinu sve dok se ne počnu tretirati u procesu flokulacije/koagulacije. Proces flokulacije/koagulacije se može definirati kao ionsko premošćivanje sitnih odvojenih čestica da bi se stvorile flokule praćene grupiranjem u veće agregate da bi se istaložile pomoću gravitacije. U mehanizam je uključena neutralizacija naboja na suspendiranim tvarima ili kompresija dvosloja. Prevelika količina koagulanata može promijeniti naboj vanjskog sloja koloidnih čestica i destabilizirati ih u obrnutu fazu [12].

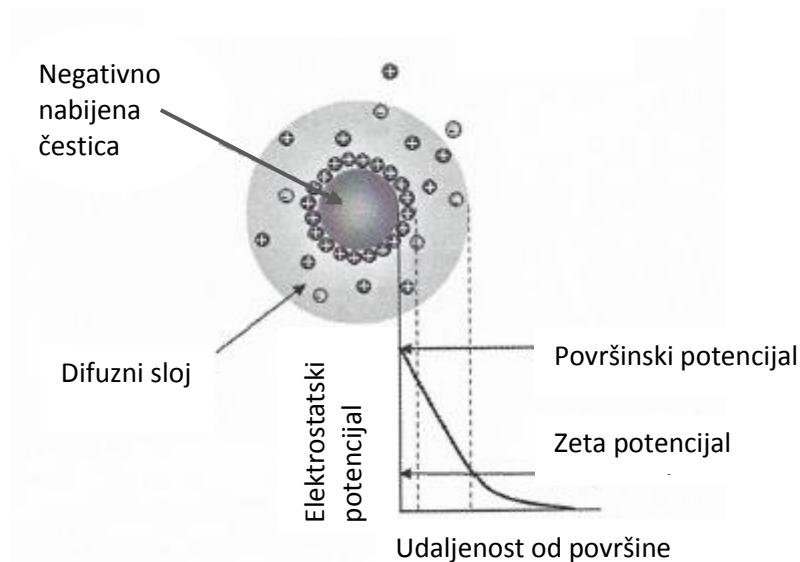
Zagađivači u otpadnim vodama su uglavnom koloidne čestice, koje nije lako ukloniti standardnim postupcima filtracije, sedimentacije ili flotacije zbog njihove stabilnosti u vodi. Koloidi su mikroskopske čestice koje imaju bar jednu dimenziju u rasponu od 1nm do 10 μ m, koje su dispergirane unutar druge tvari. Aktivna površina koloida u disperzijama je velika zbog njihove male veličine te zato površinska svojstva imaju značajnu ulogu u njihovoj karakterizaciji.

Stabilnost i destabilizacija koloida u otopinama je rezultat njihovog površinskog naboja.

Površina koloida uronjena u otopinu može postati nabijena ionizacijom površinskih grupa, ionskom adsorpcijom, disocijacijom ionskih krutina ili izomorfnom supstitucijom.

Mnoge površine sadrže ionizirane funkcionalne grupe, kao na primjer -OH, -COOH ili -NH₂. Površinski naboj stoga ovisi o ionizaciji ovih funkcionalnih grupa i o pH-vrijednosti otopine.

Kada se na površini formira naboj on utječe na ione u otopini. Pri tome ioni sa suprotnim nabojem se privlače prema površini dok se ioni istog naboja odbijaju od površine. Ovakvo razdvajanje naboja na površini čestice rezultira formiranjem električnog dvosloja (EDL) prikazanog na slici 2.4. [13].

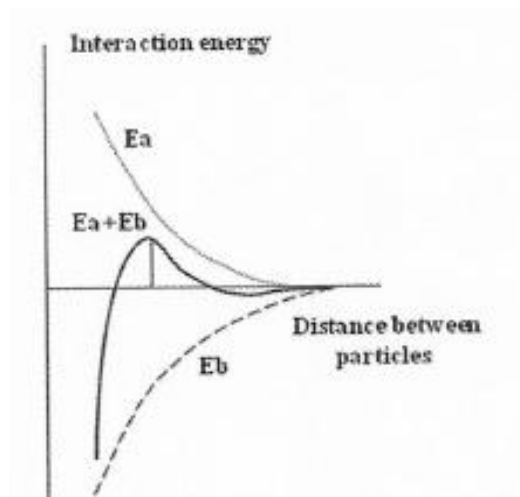


Slika 2.4. Prikaz elektrokemijskog dvosloja, EDL

2.3.1. Mehanizam koagulacije

Postupkom koagulacije dolazi do neutralizacije nabijenih čestica u koloidnoj suspenziji tijekom međusobnih sudara s protuionima što dovodi do aglomeriranja, odnosno adsorpcije jednog koloida na površinu drugog. U prirodnim vodama mikrosuspendirane čestice su po svom sastavu huminske tvari, glina i silikatna kiselina i uglavnom su negativno nabijene. Za izdvajanje tih primjesa dodaju se koagulant u prikladnom kemijskom obliku, gdje su čestice koagulanata pozitivno nabijene. Važan uvjet za međusobnu koagulaciju je neutralizacija naboja. Stabilnost (ili destabilizacija) koloida u vodi određena je ravnotežom između elektrostatskih odbojnih i privlačnih sila (London- van der Waalsovih sila) (slika 2.5.). Kada se dvije čestice približavaju jedna prema drugoj dolazi do ukupne promjene energije.

Odbojne sile su uzrokovane preklapanjem električnih dvosloja. Kada stvorene nakupine sastavljene od više koloidnih čestica postignu određenu veličinu, talože se i izdvajaju iz disperzne faze. Drugim riječima, dolazi do smanjenja neto površinskog naboja do one točke u kojoj koloidne čestice mogu prići dovoljno blizu jedna drugoj pri čemu ih van der Waalsove sile drže zajedno i omogućuju da se agregiraju [14].



Slika 2.5. Odnos između privlačnih i odbojnih sila

Faktori koji utječu na proces koagulacije:

- sastav i priroda vode
- intenzitet miješanja
- temperatura
- pH- vrijednost
- konstrukcija uređaja
- utjecaj vanjskog električnog i magnetnog polja

2.3.2. Destabilizacijski mehanizmi kod koloida

Koloidi mogu biti stabilni u vodi zbog elektrostatskih odbijanja između čestica. U tehnologijama koagulacije i flokulacije, čestice se destabiliziraju dodatkom anorganskih ili organskih kemikalija koje imaju utjecaj na svojstva električnog dvosloja (EDL) jer smanjuju energiju odbijanja među česticama. Flokulacija se javlja kada se aglomerirane čestice vežu jedna s drugom slabim vezama. Mehanizmi koji mogu destabilizirati koloidne čestice u vodi su:

- 1.) **Kompresija električnog dvosloja**- povećanjem koncentracije iona u masi otopine dolazi do kompresije EDL te kako se debljina dvosloja smanjuje tako se čestice lakše

povezuju. Koncentracija soli u suvišku ne dovodi do restabilizacije čestica. Ovaj mehanizam se ne provodi pri obradi vode zato što su za destabilizaciju potrebne vrlo visoke koncentracije soli.

- 2.) **Adsorpcija i neutralizacija naboja-** javlja se kada se suprotno nabijeni ioni ili polimeri adsorbiraju na površinu čestica. Oni smanjuju površinski naboj a tako i odbojnu silu među česticama. Prevelika doza koagulanata može dovesti do restabilizacije čestica jer se promijeni naboj.

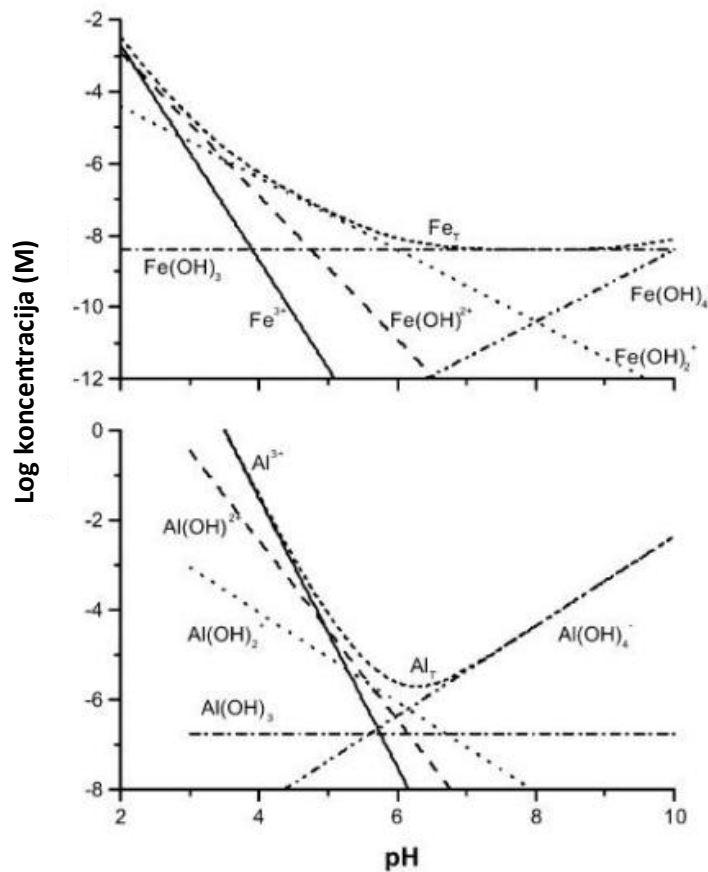
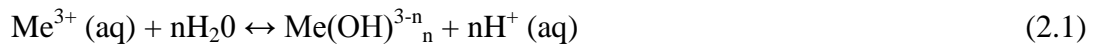
- 3.) **Premoščivanje među česticama-** polimerizirani metalni koagulanti ili organske kemikalije mogu tvoriti mostove između čestica. Polimer se može adsorbirati na površini čestice putem nekoliko mehanizama, kao što su naboj-naboj interakcije, dipolne interakcije, vodikove veze ili van der Waalsove interakcije. Kada se jedan lanac polimera adsorbira na više čestica, dolazi do premoščivanja i povećavanja molekulske mase. Može doći do restabilizacije kada je površina potpuno prekrivena polimerom.

- 4.) **Precipitacija i mehanizam zaplitanja-** kod ovog mehanizma destabilizacije se dodaju visoke koncentracije metalnih soli (Al i Fe sulfati) koje hidroliziraju te tvore netopljive produkte koji polimeriziraju. U ovom slučaju se koloidne čestice mogu zaplesti u flokule. Doza koagulanata nije ovisna o vrsti i koncentraciji koloida u otopini.

2.3.3. Najčešće korišteni metalni koagulanti

Pri obradi sirovih i otpadnih voda kao metalni koagulanti se koriste Al i Fe soli (sulfati i kloridi). Oba metala mogu formirati viševalentne ione, Al^{3+} , Fe^{2+} i Fe^{3+} te razne produkte hidrolize.

Hidroliza metala je prikazana slijedećom reakcijom:



Slika 2.6. Koncentracije topljivih monomernih produkata hidrolize Fe(III) i Al(III) u ravnoteži s amorfnim hidroksidima pri 25 °C i nultoj ionskoj jakosti

Kod željeznih soli učinkovitost procesa ovisi o pH, količini dodanog koagulanta, temperaturi, miješanju te svojstvima koloida i prirodnih organskih tvari (NOM). Kod Fe soli najučinkovitiji raspon pH-vrijednosti je od 4,5 do 6. Fe soli su se one pokazale bolje od Al u

mnogim istraživanjima. Tako je dobiveno da su manje osjetljive na temperaturne promjene u odnosu na Al soli.

2.4. ELEKTROKOAGULACIJA

U procesu elektrokoagulacije (EK) se istovremeno odvija više elektrokemijskih reakcija na anodi i katodi. Ovi mehanizmi mogu biti podijeljeni na glavne mehanizme koji uzrokuju destabilizaciju onečišćenja, i sporedne reakcije, kao što je formiranje vodika [13].

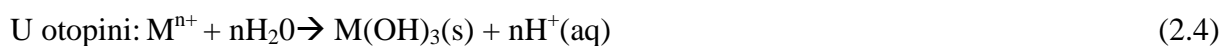
U procesu EK se događaju tri uzastopna koraka:

- 1.) Kompresija difuznog dvosloja oko nabijenih vrsta pomoću interakcije iona nastalih oksidacijom žrtvovane anode,
- 2.) Neutralizacija naboja ionskih vrsta prisutnih u otpadnoj vodi,
- 3.) Formiranje flokula: flokule se formiraju kao rezultat koagulacije, stvaraju mulj koji hvata i premošćuje koloidne čestice [15].

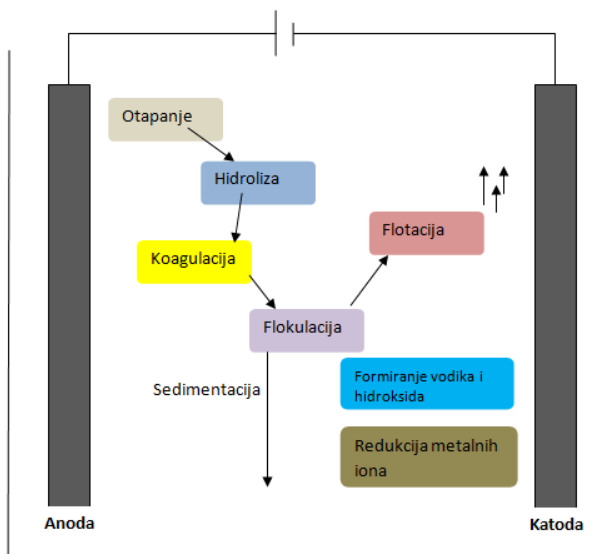
Koagulant se u ovom procesu proizvodi in situ otapanjem žrtvovane anode te to uključuje tri glavna procesa:

- Elektrokemijska reakcija na površini elektrode pri čemu nastaju ioni metala
- Formiranje koagulanata hidrolizom iona metala
- Uklanjanje sedimentacijom ili flotacijom [16]

Općenite reakcije koje se događaju prilikom procesa EK:



M^{n+} i OH^- ioni reagiraju i tvore raznovrsne monomerne vrste hidroksida, ovisno o pH vrijednosti, koje se u konačnici povezuju u flokule. Formirane flokule imaju veliku površinu što pogoduje brzom adsorpciji topljivih organskih komponenti. Osim toga flokule mogu ukloniti suspendirane čestice, ione metala i emulgirane tvari bilo mehanizmom adsorpcije bilo mehanizmom zaplitanja. Flokule mogu biti uklonjene sedimentacijom ili flotacijom uz pomoć H_2 mjehurića proizvedenih na katodi [17].



Slika 2.7. Shema elektrokoagulacijskog procesa

Količina električne energije koja je utrošena odgovorna je za otapanje elektrode. Odnos između gustoće struje i mase otopljenog metala prikazan je Faradayevim zakonom:

$$m = \frac{i \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad (2.5)$$

gdje je:

m - količina trošenja elektrode [g] ,

i - gustoća struje [$A \text{ cm}^{-2}$],

t - vrijeme [s],

M - molarna masa [$g \text{ mol}^{-1}$],

n - broj elektrona,

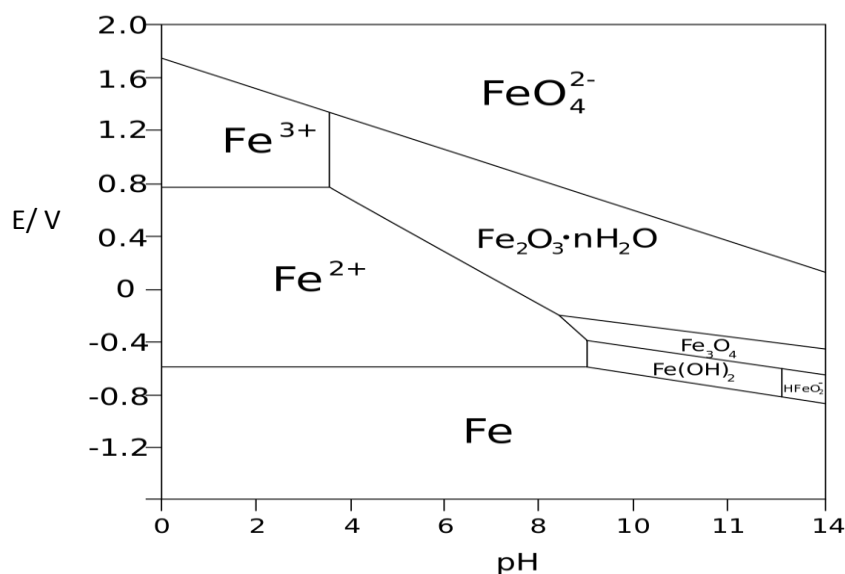
F - Faradayeva konstanta [$96\,500 \text{ C mol}^{-1}$].

2.4.1. Glavne reakcije u procesu EK

Željezo oksidacijom u elektrokemijskom sustavu proizvodi željezov hidroksid, Fe(OH)_n , gdje je $n = 2$ ili 3 .

Većina istraživanja dokazuje da se Fe otapa u Fe(II) oblik, a u masi otopine se oksidira u Fe(III) oblik ako je oksidans prisutan u značajnoj koncentraciji i ako je pH u lužnatom području. Fe(II) je lošiji koagulans od Fe(III) zbog veće topljivosti hidroksida i manjeg pozitivnog naboja [12]. Ako se zna pH-vrijednost otopine tada se može izračunati pomoću konstante hidrolize koji oblik željeznih iona će biti u otopini. Konstanta hidrolize kod Fe(III) iznosi -39, a kod Fe(II) -15 što znači da Fe^{3+} lakše hidrolizira.

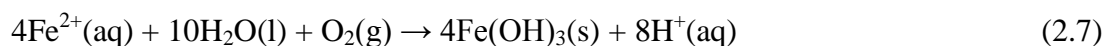
Pomoću Pourbaix-ovog dijagrama se mogu procijeniti stabilni oblici Fe pri različitim oksidacijsko-redukcijskim potencijalima i pH- vrijednostima. U rasponu pH- vrijednosti od 4-7 Fe(II) prelazi u plavo-zeleni željezni hidroksid, Fe(OH)_2 . U prisutnosti kisika, Fe(II) oksidira u Fe(III), te Fe(OH)_3 tvori žuto-narančastu nakupinu koja nastaje pri $\text{pH} \geq 3,5$.

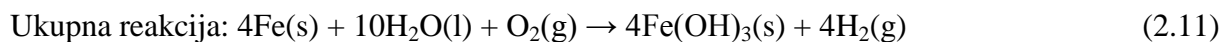
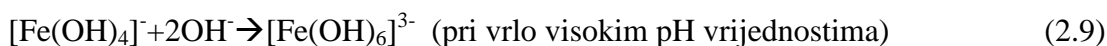


Slika 2.8. Pourbaix-ov dijagram za željezo

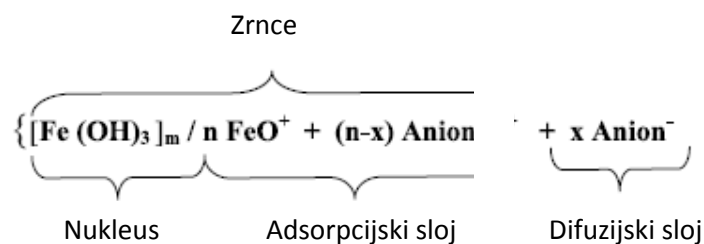
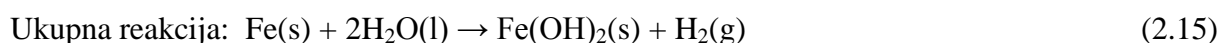
Predložena su dva osnovna mehanizma za dobivanje Fe(OH)_n :

Mehanizam 1.





Mehanizam 2.



Slika 2.9. Koloidna čestica željeznog hidroksida

Formirani $\text{Fe(OH)}_n(\text{s})$, ($n=2$ ili 3), je u vodenoj otopini želatinozna suspenzija koja može ukloniti onečišćivača iz otpadnih voda kompleksiranjem i elektrostatičkim privlačenjima. Na slici 2.9. je prikazano formiranje koloidnih čestica željeznog hidroksida koje se u daljnjem procesu udružuju u flokule. Da bi se kompenzirao naboj na površini hidroksida oko njega se formira difuzijski sloj što česticu neutralizira. Ako su u otopini prisutni kloridi oni će utjecati na debljinu difuzijskog sloja i tijek procesa elektrokoagulacije. Metalni hidroksidi koji se formiraju tijekom procesa EK imaju visoku moć adsorpcije. Koagulirane čestice privlače i adsorbiraju različite ione i mikro-koloidne čestice iz otpadne vode [18,20].

2.4.2. Sporedne reakcije

Sporedne reakcije u procesu EK su:

- Razvijanje vodika na katodi
- Lokalni porast pH vrijednosti zbog stvaranja hidroksidnih iona tijekom razvijanja vodika
- Redukcija metalnih iona na katodi

Učinkovitost flotacije u procesu EC ovisi o veličini mjehurića. Kada su mjehurići manji može se pričvrstiti više čestica na površinu. Najmanji mjehurići vodika se stvaraju u neutralnom ili kiselom pH području. Na elektrodama načinjenim od nehrđajućeg željeza se stvaraju najmanji mjehurići [13].

2.4.3. Bitni parametri u procesu EK

Postoji mnogo parametara koji mogu utjecati na učinkovitost EK pri uklanjanju nečistoća iz vode, a najbitniji su:

- materijal elektrode
- pH-vrijednost otopine
- gustoća struje
- vrijeme tretiranja
- potencijal elektrode
- koncentracija nečistoća
- koncentracija aniona
- temperatura
- ostali parametri

Elektrodni materijali

Elektrodni materijal definira do koje će elektrokemijske reakcije doći tijekom procesa elektrokoagulacije, te se Al i Fe elektrode uspješno primjenjuju u tom procesu. Al se uvijek otapa u Al(III) obliku, dok Fe otapanjem može prijeći u Fe(II) i Fe(III) oblik [13].

Kombinacije elektroda koje se koriste u procesu EK:

- Al-Al kombinacija elektroda- za uklanjanje boje otopine
- Fe-Fe kombinacija elektroda- za uklanjanje COD ili fenola
- Al-Fe ili Fe-Al kombinacija elektroda- za uklanjanje boje, COD i fenola [19]

pH-vrijednost

Za razliku od kemijske koagulacije, pri procesu EK se povećava pH-vrijednost otopine kada je u kiselom, neutralnom i blago lužnatom mediju, te smanjuje kada je u jako lužnatom mediju. pH-vrijednost otopine je jedan od ključnih parametara u procesu EK te ima utjecaj na vodljivost otopine, otapanje elektroda, vrstu hidroksida i zeta potencijal koloidnih čestica. Efektivne vrste koagulanata se formiraju pri kiselim, neutralnim i slabo alkalnim pH-vrijednostima. Pri visoko alkalnim pH-vrijednostima formiraju se Al(OH)_4^- i Fe(OH)_4^- ioni.

Brzina otapanja elektrode se smanjuje pri višim pH-vrijednostima. Najveća djelotvornost uklanjanja nečistoća je pri pH-vrijednosti 3. Pri višim pH-vrijednostima brzina uklanjanja nečistoća je lošija zbog formiranja Fe(OH)_4^- . EK je prikladnija kada se želi povećati pH-vrijednosti (kisele otopine), dok se kemijska koagulacija koristi kada je potrebno sniziti pH-vrijednost otopine nakon tretiranja.

Gustoća struje

Gustoća struje je direktno proporcionalna brzini elektrokemijske reakcije koje se odvijaju na površini elektrode, a o njoj će ovisiti napon odvijanja procesa. Al i Fe anode na kojima se odvija otapanje su primarne reakcije, te su ostale reakcije beznačajne pri tipičnim vrijednostima gustoće struje i elektrodnih potencijala kada je pH neutralan ili kiseo. U te reakcije spadaju reakcija razvijanja kisika ili klora. U lužnatom pH području brzina otapanja

Fe elektrode može biti niža nego vrijednost izračunata prema Faradayevom zakonu zbog razvijanja kisika ili formiranja pasivnog filma na površini elektrode.

Koncentracija aniona

Koncentracija i vrsta aniona u otopini utječe na stabilnost pasivnog filma na Al elektrodi. U slučaju da se formira pasivan sloj dolazi do povećane potrošnje energije [13]. Postojanje pasivnog sloja je jedan od glavnih problema u procesu EK [19].

Temperatura

Povećanje temperature može imati pozitivan i negativan utjecaj na učinkovitost uklanjanja nečistoća koji ovisi o mehanizmu uklanjanja nečistoća. Istraživao se utjecaj temperature na uklanjanje bora tijekom procesa EK te je ustanovljeno da se prilikom povećanja temperature sa 293 K na 333 K učinkovitost uklanjanja bora povećava sa 84% na 96% a boja, COD i fenoli se smanjuju 10-20%. Pri nižim temperaturama otapanje anode se odvija sporije. Ako je temperatura previsoka, dolazi do nakupljanja velikih pora unutar $\text{Al}(\text{OH})_3$ gela, što uzrokuje formiranje flokula koje izgledaju kao nakupina na površini elektrode.

2.4.4. Stvaranje kompleksa i utjecaj pH-vrijednosti na kompleksiranje

Prema teoriji valentne veze (L. Pauling) vezanjem liganda na centralne atome, odnosno ione nastaju kompleksni ioni, kod kojih je elektronska konfiguracija jednaka elektronskoj konfiguraciji atoma plemenitih plinova ili blizu nje. To vezanje ligandama omogućeno je postojanjem slobodnih s, p i d-orbitala centralnog atoma i hibridizacijom tih orbitala.

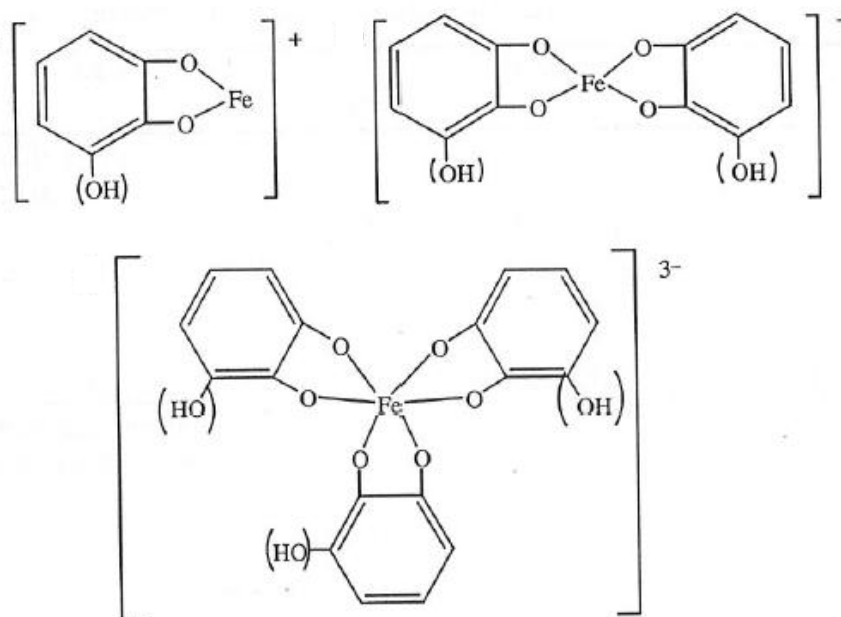
Struktura kompleksa, a odatle i njegova svojstva ovise o elektronskoj strukturi centralnog iona, ali i o prirodi liganda, jer jedan te isti centralni ion može graditi s različitim ligandima komplekse različite strukture. Utjecaj elektronske strukture centralnog iona i prirode liganda na sastav i strukturu kompleksa tumači teorija ligandnog polja prema kojoj se kompleks

sastoji od centralnog metalnog kationa, koji je okružen anionima ili negativnim krajem dipolnih molekula. Na taj način su elektroni centralnog metalnog iona pod utjecajem električnog polja elektrona liganda. Koordinacijska sposobnost centralnog atoma mjeri se brojem atoma vezanih neposredno na centralni atom u kompleksu. Taj se broj naziva koordinacijski broj, a mogući koordinacijski brojevi mogu biti 2,3,4,5,6,7,8,... [20].

Formiranje metalnih kompleksa igra važnu ulogu u elementarnom procesu otapanja metala.

U prisutnosti fenolnih spojeva dio otopljenog željeza se troši na nastajanje kompleksa. Polifenoli, koji u svojoj strukturi imaju atome kisika, mogu podijeliti svoje usamljene elektronske parove s većinom elemenata d-bloka, omogućujući tako koordinativno kovalentno vezanje prilikom čega su vrlo važni položaji atoma kisika u organskoj molekuli. Skupine OH koje su prisutne u aromatskom prstenu omogućuju fenolima formiranje metalnih kelata, odnosno unutarnje sfernog kompleksa. Formiranje metalnih kelata bit će značajno pri pH-vrijednosti u kojoj se proton vezan na reaktivnu grupu liganda disocira. O unutarmolekularnim vodikovim vezama, te o stabilnosti nastalog kelata, ovisit će nastajanje željeznih kelata. Na taj način se kontrolom pH-vrijednosti utječe na kompleksiranje fenola te na djelotvornost uklanjanja fenola iz otpadnih voda [21].

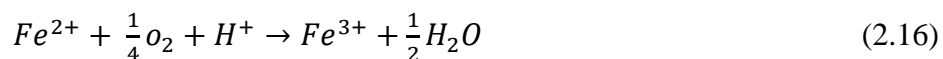
Struktura kelata nastala reakcijom kelirajućeg sredstva i iona metala, ovisit će o broju donorskih skupina (dvije ili više) kelirajućeg sredstva i o koordinacijskom broju metalnog iona. U skladu s tim, željezni ioni čiji je koordinacijski broj 6, mogu vezati jednu, dvije ili tri bidentatne grupe te tvore mono-, bi- ili tri- kelate. Na slici 2.10. prikazani su kelati Fe^{3+} iona s o-fenolima.



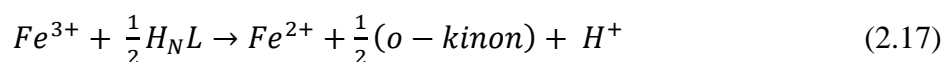
Slika 2.10. Kelati Fe^{3+} iona s *o*-fenolima

Najvažnije redoks reakcije koje mogu utjecati na ravnotežu nastajanja kelata u sustavu željezo-tanin su:

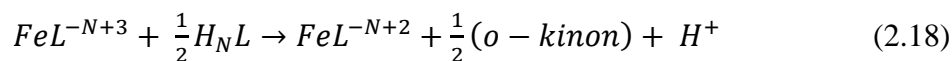
-oksidacija Fe^{2+} iona:



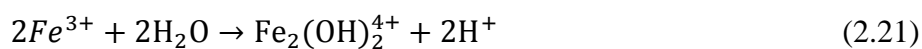
-redukcija Fe^{3+} iona *o*-fenolom:

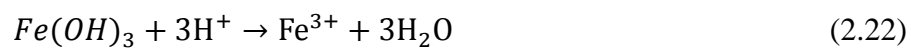


-redukcija monokelata *o*-fenolom:



Osim navedenih reakcija, odvija se i hidroliza željeznih iona:





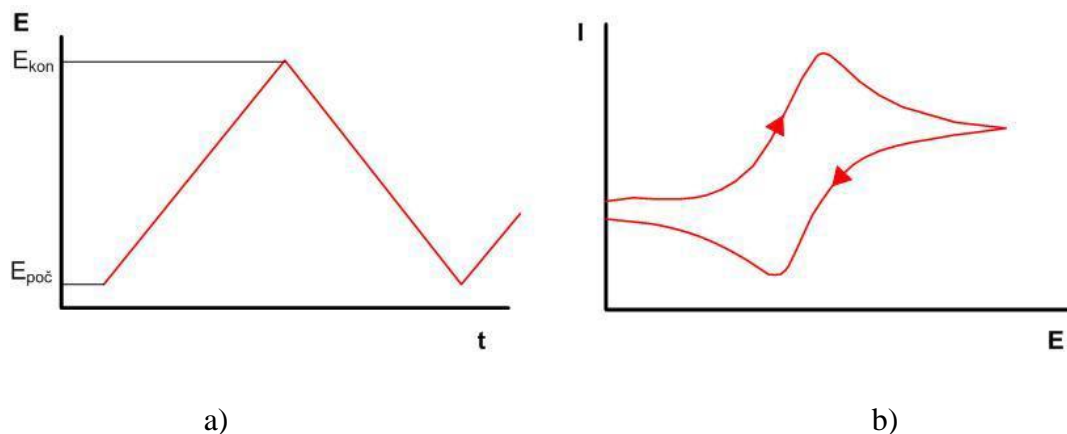
Sve navedene reakcije osim reakcije (2.16) usporavaju nastajanje željeznih tanata.

Karakteristična boja je jedna od osnovnih razlikovnih obilježja željezo(III)- kelata. Mjerenjem apsorpcijskog spektra u vidljivom području, moguće je ispitati koji je kelat nastao pri određenoj kiselosti otopine [22].

2.5. METODE ISPITIVANJA

2.5.1. Ciklička voltimetrija

Kod cikličke voltetrije signal pobude je linearno promjenjivi potencijal, a signal odziva je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Osnovni princip je, da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , i natrag.



Slika 2.11. a) signal pobude; b) signal odziva u cikličkoj voltetriji [23]

Rezultat ovakve linearne trokutaste pobude (slika 2.11), je elektrokemijska reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulja. Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako spore, tako i vrlo brze elektrodne reakcije.

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja, mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine:

1. Reverzibilan proces- prijenos naboja je puno brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednačbom.
2. Ireverzibilan proces- prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. Obzirom da je izmjena naboja spora struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku,
3. Kvazireverzibilan proces- procesi koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja [23]

Cikličku voltametriju je moguće koristiti kao elektroanalitičku metodu ili, moguće je upotrijebiti kod proučavanja mehanizma i kinetike reakcija. Uz to ova metoda je pogodna i za praćenje adsorpcije tvari na elektrodi.

2.5.2. UV/Vis spektrofotometrija

Spektrofotometrija je metoda kojom se mjeri koliko neka kemijska tvar apsorbira zračenje mjereći intenzitet zrake koja prolazi kroz uzorak. Osnovni princip je taj da svaka komponenta apsorbira ili propušta svjetlo u određenom rasponu valnih duljina.

Spektrofotometar je instrument koji mjeri količinu fotona (intenzitet svjetla) apsorbiranu nakon što prođe kroz uzorak. Uv/Vis spektrometar koristi zraku u ultraljubičastom području (185-400 nm) i u vidljivom području (400-700 nm) [24].

Intenzitet elektromagnetskog zračenja I_0 smanjuje se prolazom kroz otopinu. Smanjenje intenziteta ovisi o koncentraciji tvari (c) koja apsorbira zračenje, debljini sloja, svjetlosnom putu kroz uzorak (b), molarnom apsorpcijskom koeficijentu, specifičnom za svaku tvar, a mijenja se s valnom duljinom (ϵ). Odnos intenziteta prije i poslije prolaza kroz uzorak definirali su Lambert, Beer i Bourguer zakonom apsorpcije:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon * c * b \quad (2.23)$$

Osnovni dijelovi spektrofotometra su:

- izvor svjetlosti,
- držač uzorka,
- monokromator,
- detektor [25].

2.5.3. Metoda određivanja ukupnog organskog ugljika (TOC)

Pri utvrđivanju stupnja onečišćenja otpadnih voda, posebna pažnja se posvećuje ukupnom sadržaju organskih tvari, prije svega onih, koje podliježu brznoj mikrobiološkoj razgradnji. Ukupni sadržaj organske tvari može se odrediti:

-preko potrošnje oksidacijskog sredstva (npr. kisika, kalijeva bikromata)

- biokemijska potrošnja kisika, BPK5 (BOD - Biochemical Oxygen Demand),
- kemijska potrošnja kisika, KPK (COD - Chemical Oxygen Demand),

- izravnim mjerenjem organskog ugljika:

- ukupni organski ugljik, (TOC - Total Organic Carbon).

TOC je kratica od Total Organic Carbon ili ukupni organski ugljik. Definira se kao razlika između ukupnog ugljika i anorganskog ugljika.

Metoda mjerenja ukupnog organskog ugljika temelji se na oksidaciji organskih tvari otopljenih u vodi pri 680 °C do ugljikovog dioksida i vode. Ugljikov dioksid se kvantitativno određuje metodom neraspršujuće infracrvene detekcije pri čemu se najprije odredi TC (Total Carbon) vrijednost, tj. ukupna količina ugljika u uzorku, a potom IC (Inorganic Carbon) vrijednost, tj. količina anorganskog ugljika u uzorku. Količina ukupnog organskog ugljika (TOC) jednaka je razlici vrijednosti ukupne količine ugljika i anorganskog ugljika u uzorku [26].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Osnovne karakteristike OMW

Eksperimentalni dio je proveden s otpadnom vegetacijskom vodom masline dobivenom pri preradi maslina na otoku Pašman tijekom listopada 2014. godine. Prikupljeni OMW je skladišten u plastičnim bocama pri temperaturi od -15°C . U tablici 3.1. su prikazane karakteristike početne otopine OMW-a.

Tablica 3.1. Karakteristike otpadne vegetacijske vode

Pokazatelj	Vrijednost
pH	4,86
Vodljivost/ mS cm^{-1}	14,43
Količina fenolnih spojeva/ g L^{-1}	1,86
Ukupni organski ugljik/ g L^{-1}	19,20

3.2. Određivanje koncentracije fenolnih spojeva

Pri određivanju koncentracije fenolnih spojeva kao standard je korištena kofeinska kiselina te su ukupni uklonjeni fenolni spojevi izraženi u mg prema ekvivalentu kofeinskoj kiselini.

Otopina kofeinske kiseline je pripravljena otapanjem 0,01g u 100 ml. Tako pripravljena otopina razrijeđena je da bi se dobile koncentracije 0,001; 0,003; 0,005; 0,0075; i 0,01; g L^{-1} . Pripremljenim otopinama mjerila se apsorbancija na UV-Vis spektrofotometru (slika 3.7) pri čemu je očitana vrijednost apsorbancije kod 226,25 nm i izrađena baždarna krivulja. Na osnovu baždarne krivulje kofeinske kiseline određena je relativna koncentracija fenolnih spojeva u OMW-u. Apsorbancija je mjerena na uređaju Ocean Optics 200 s izvorom zračenja Model D 1000 CEAnalytical Instrument Systems Inc.

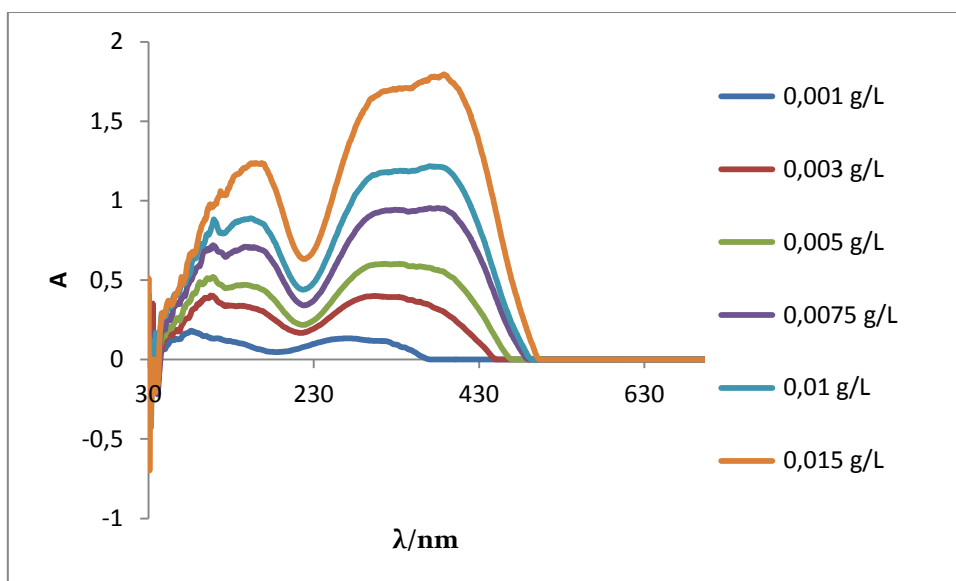
Koncentracija ukupnih fenola izračuna se prema jednadžbi pravca : $y=85,893x$

$$R^2=0,9632$$

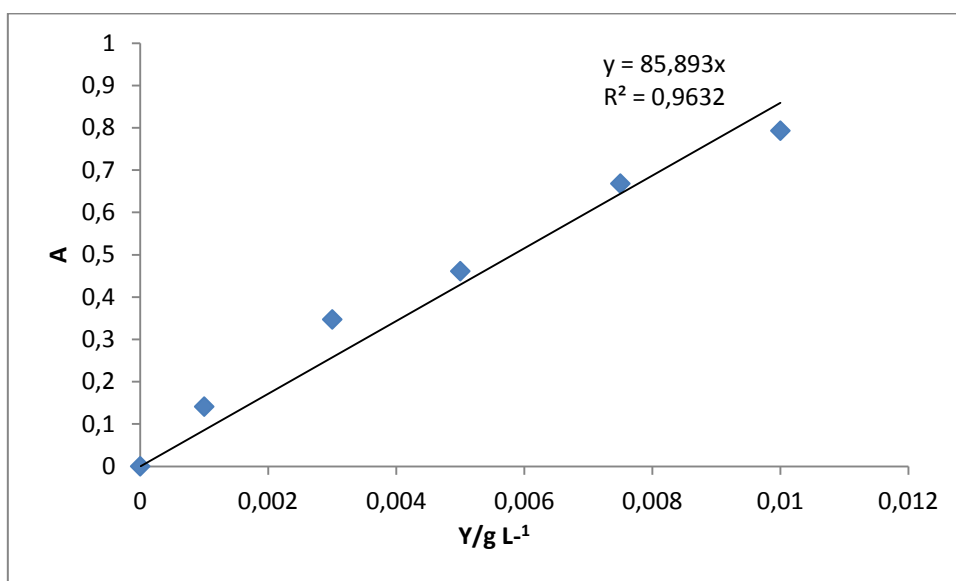
gdje je: y – apsorbancija pri 226,25 nm

x – koncentracija kofeinske kiseline [g/L]

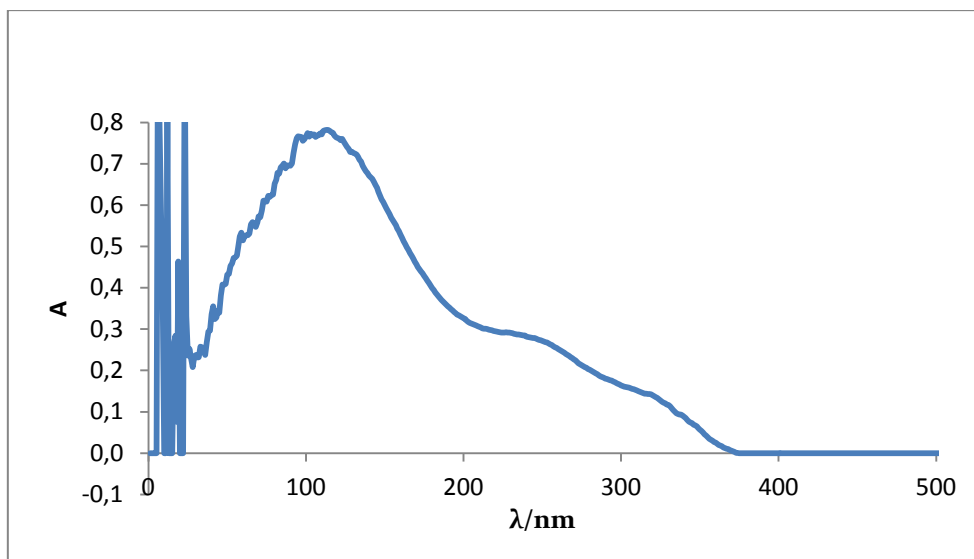
R^2 – koeficijent determinacije



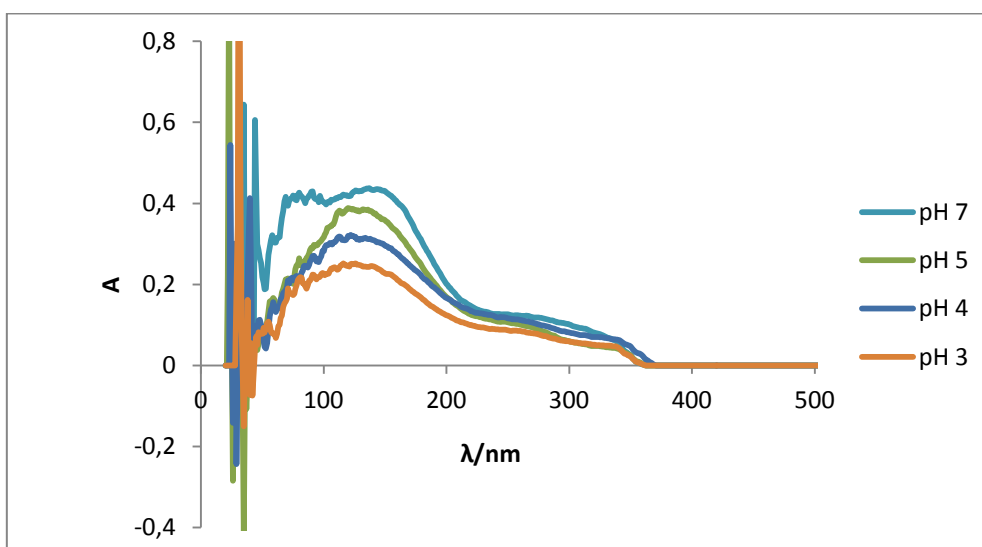
Slika 3.1. Ovisnost apsorbancije o valnoj duljini za otopinu kofeinske kiseline raznih koncentracija



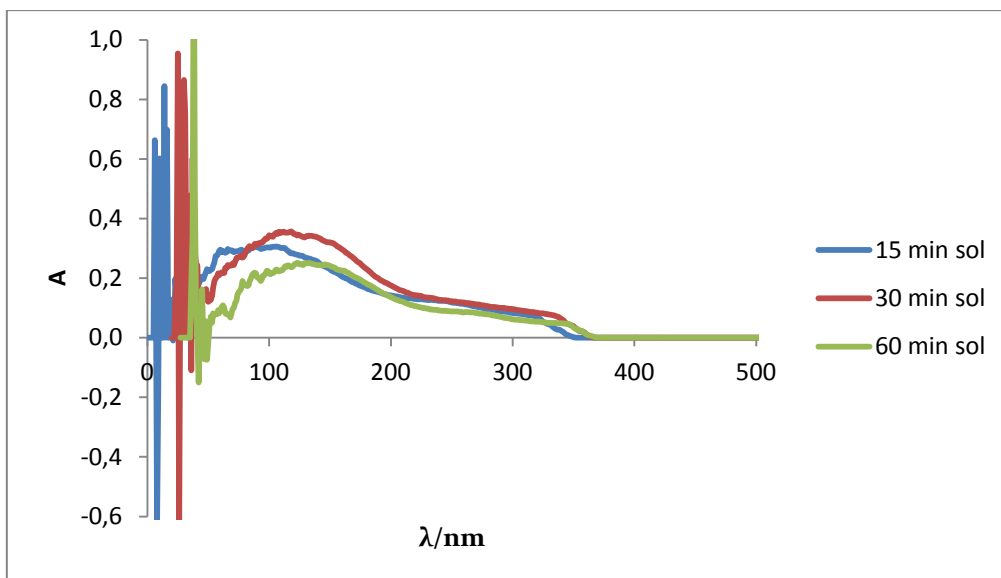
Slika 3.2. Baždarni dijagram za otopinu kofeinske kiseline



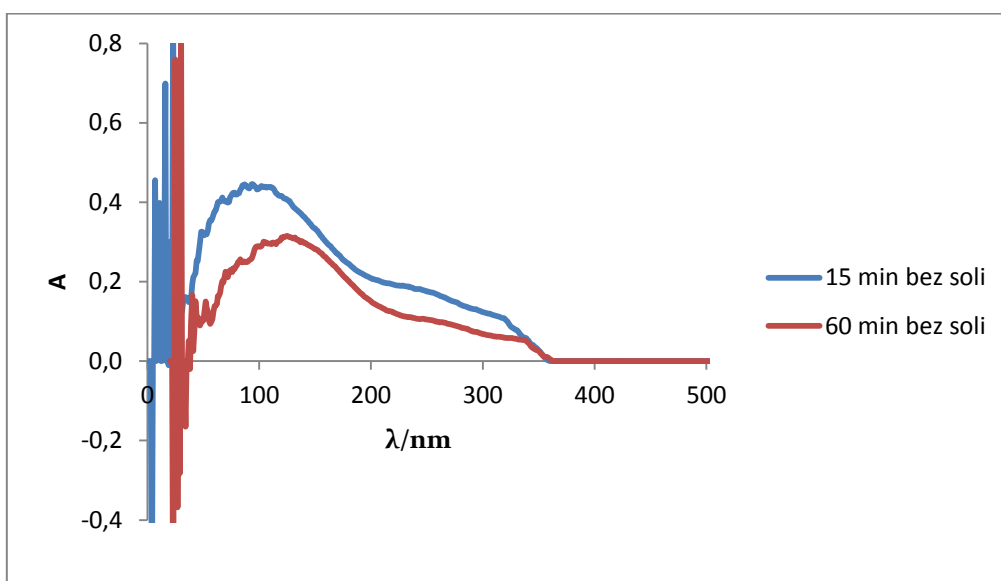
Slika 3.3. Prikaz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini za uzorak OMW-a



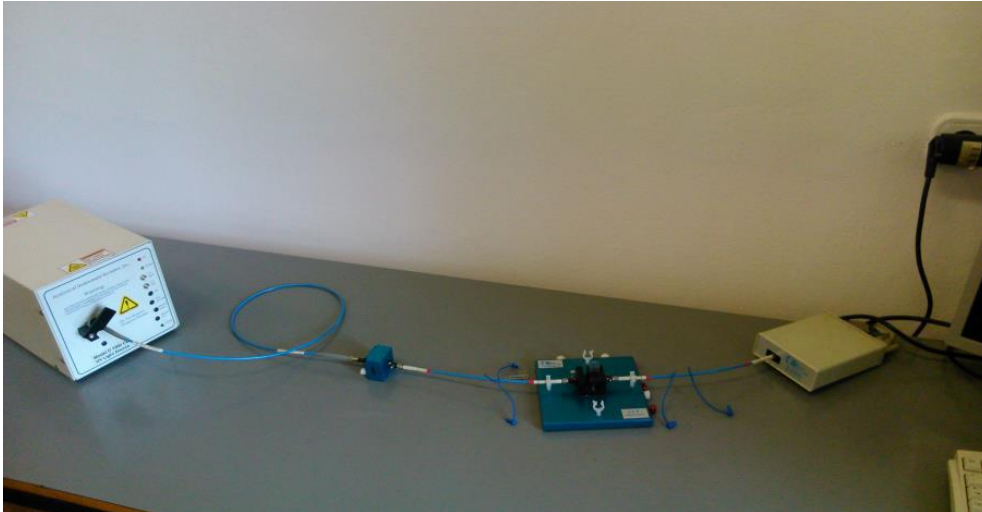
Slika 3.4. Prikaz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini za uzorke OMW-a koji su tretirani uz dodatak soli kod različitih pH- vrijednosti



Slika 3.5. Prikaz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini za uzorke OMW-a koji su tretirani s dodatkom soli kod različitih vremena



Slika 3.6. Prikaz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini za uzorke OMW-a koji su tretirani bez dodatka soli kod različitih vremena



Slika 3.7. UV/Vis spektrofotometar

3.3. ELEKTROKOAGULACIJA

3.3.1. Postupak pripreme otopine za elektrokoagulaciju i postupak pripreme elektroda

Da bi se uklonile mehaničke nečistoće i pulpa otopina OMW je centrifugirana na centrifugi NF 800 pri 3000 okretaja/min 15 minuta, te je filtrirana preko Büchnerovog lijevka. Tako pročišćena otopina se zatim razrijedila s redestiliranom vodom na omjer 1:2 te se toj otopini dodala odvagana količina NaCl-a.

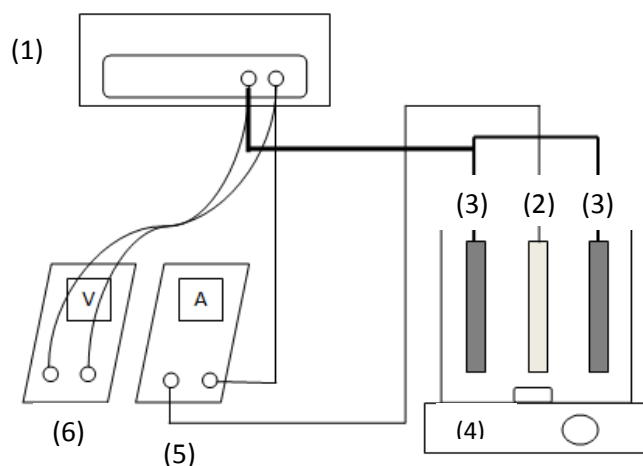
Dobivena otopina je tretirana metodom elektrokoagulacije pri čemu su korištene elektrode od željeza. Prije svakog mjerenja elektrode su polirane brusnim papirom 360 i 600, oprane u vodovodnoj i redestiliranoj vodi, odmašćene etanolom te vagane (m_1). Nakon procesa elektrokoagulacije elektrode su ponovno isprane vodom i etanolom te se vagane (m_2).

Masa potrošene anode tijekom procesa je dobivena kao razlika masa i dana jednadžbom:

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (3.1)$$

3.3.2. Provedba elektrokoagulacije

Elektrokoagulacijski procesi su se odvijali u staklenoj elektrolitskoj ćeliji volumena 100 ml. Miješanje trenirane otopine se provodilo pomoću magnetskog miješala. Koristile su se dvije željezne katode te jedna također željezna anoda. Površina anode uronjena u otopinu iznosila je 10 cm^2 (1x5 cm, dvije strane). Razmak između elektroda je iznosio 1,2 cm te su bile uronjene okomito u otopinu 1 cm. Anoda je bila smještena između dviju katode. Shema aparature za elektrokoagulacijski proces je prikazana na slici 3.8. Kao izvor struje korišten je ispravljač Iskra gdje je, uz pomoć voltmetra je praćenje napona, a jakost struje je kontrolirana korištenjem ampermetra.



Slika 3.8. Shema aparature za elektrokoagulaciju: (1) izvor struje, (2) radna elektroda, (3) protuelektrode, (4) magnetsko miješalo, (5) ampermetar, (6) voltmetar

Početnoj otopini OMW određena je vrijednost pH i električna provodnost. Nakon elektrokoagulacije se centrifugirala otopina pri brzini 3000 okretaja/min 15 minuta da bi se talog odvojio od otopine. Dobiveni talog je sušen na sobnoj temperaturi a otopini koja je izdvojena određena je pH vrijednost i električna provodnost.

Prije kvantitativnih određivanja svi uzroci su dodatno centrifugirani pomoću centrifuge NF 800 pri brzini od 9000 okr/min tijekom 5 minuta.

3.4. Ciklička voltametrija

3.4.1. Provedba mjerenja

Metoda cikličke voltametrije se provodila u troelektrodnom sustavu.

Pri tome je kao radna elektroda korištena elektroda od staklastog ugljika (teflonska disk elektroda). Kao protuelektroda se koristila se Pt- pločica, a kao referentna se koristila zasićena kalomel elektroda (ZKE). Svi potencijali navedeni u ovom radu odnose se na ZKE. Prije svakog mjerenja radna elektroda je ispolirana te isprana s vodom i alkoholom.

Ispitivanje cikličkom voltametrijom je provođeno u granicama potencijala od -500 do 800 mV pri brzini promjene potencijala od 50 mVs^{-1} .

Ispitane su otopine OMW i otopina ELM. Otopina ELM je pripremljena na sljedeći način. Sadržaj kapsule lista masline koja sadrži 72,75 mg oleuropeina je otopljena u 100 ml redestilirane vode u ultrazvučnoj kupelji tijekom 10 minuta. Dobivena otopina je centrifugirana te je uzeti isti omjer te otopine i $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine NaCl u svrhu provođenja ispitivanja metodom cikličke voltametrije. Ta otopina je predstavljala razrjeđenje 1:2 čiji je $\text{pH}=6$. Otopina 1:2 se dalje razrjeđivalo s $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ otopinom NaCl. Sve otopine su bile svježije pripremljene prije mjerenja.



Slika 3.9. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja u troelektrodnom sustavu

4. REZULTATI

U ovom radu OMW je tretiran kod razrjeđenja 1:2 uz dodatak NaCl, $c_{\text{NaCl}} = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$, kod raznih pH vrijednosti (3,09-7,04). Uz to su provedena dva eksperimenta bez dodatka NaCl te jedan eksperiment uz smanjenu vrijednost struje.

4.1. Uklanjanje fenolnih spojeva

U tablicama 4.2. i 4.4. su prikazane izračunate vrijednosti snage, potrošnje električne energije po volumenu i masi te postotak uklanjanja fenolnih spojeva i ukupnog organskog ugljika.

Potrošnja električne energije izračunata je u odnosu na masu fenolnih spojeva koji su uklonjeni:

$$\frac{\text{SEC}}{\text{kWhkg}^{-1}} = \frac{I \cdot U \cdot t}{m} \quad (4.1)$$

Ili u odnosu na volumen tretirane otopine:

$$\frac{\text{SEC}}{\text{kWhL}^{-1}} = \frac{I \cdot U \cdot t}{V} \quad (4.2)$$

gdje je:

I - jakost struje [A],

t - vrijeme obrade [h],

U - primijenjeni napon [V],

V - volumen otopine [L],

m - masa uklonjenih fenolnih spojeva [g].

Postotak uklonjenog onečišćivala, odnosno djelotvornosti elektrokoagulacijskog procesa, $R/\%$ računa se prema jednadžbi:

$$R/\% = \frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0} \quad (4.3)$$

gdje je:

γ_0 - početna masena koncentracija onečišćivala [g L^{-1}]

γ - masena koncentracija onečišćivala nakon provedbe elektrokoagulacije [g L^{-1}].

Računat je postotak uklanjanja fenolnih spojeva (R/ %) ili postotak uklanjanja organskog ugljika (R_{TOC}/ %).

Specifični električni naboj se računa prema jednadžbi:

$$Q_s = \frac{I \cdot t}{3600 \cdot V} \quad (4.4)$$

gdje je:

I- jakost struje [A],

t- vrijeme obrade [h],

V- volumen otopine [L].

Prema Faradayevom zakonu teorijska količina otopljenih Fe(II) iona računa se iz ukupne količine potrošene struje. Masena koncentracija otopljenog željeza, $\gamma(\text{Fe})/\text{g L}^{-1}$, računa se prema jednadžbi:

$$\gamma(\text{Fe}) = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F \cdot V} = \frac{3600 \cdot Q \cdot M}{z \cdot F} \quad (4.5)$$

gdje je:

M- molarna masa [g mol^{-1}],

z- broj elektrona koji sudjeluju u reakciji,

F- Faradayeva konstanta.

Tablica 4.1. Karakteristike otopine OMW (pH i κ) prije i poslije procesa elektrokoagulacije kod raznih vremena, početne pH vrijednosti i struja uz $c_{\text{NaCl}} = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$.

<i>t</i> /min	<i>pH</i> (prije)	<i>pH</i> (poslije)	<i>I</i> /A	κ_{prije} /mS cm ⁻¹	κ_{poslije} /mS cm ⁻¹
60	3,09	5,72	0,1	24,50	27,27
30	3,09	6,31	0,4	24,40	27,23
60	3,09	5,92	0,4	24,40	24,91
60	3,90	6,20	0,4	24,42	25,01
60	4,77	6,79	0,4	24,43	26,27
60	7,04	12,42	0,4	23,91	33,27

Tablica 4.2. Uvjeti provedbe procesa elektrokoagulacije, struja I/A , napon U/V , te izračunate vrijednosti snage P/W , potrošnje energije po volumenu $SEC/W h L^{-1}$ i po masi $SEC/kW h kg^{-1}$, postotak uklanjanja fenolnih spojeva $R/\%$, postotak ukupnog organskog ugljika $R_{TOC}/\%$ i teorijski i vagano određena koncentracija otopljenog željeza Fe^{2+} .

pH (prije)	I/A	U/V	P/W	$SEC/$ kWh kg^{-1}	$SEC/$ WhL^{-1}	$R/\%$	$R_{TOC}/$ $\%$	$\gamma(Fe)_{teorijska}$ $/gL^{-1}$	$\gamma(Fe)_{vagano}$ $/gL^{-1}$
3,09	0,1	1,15	0,115	2,61	1,15	23,66	56,7	0,104	0,109
3,09	0,4	2,22	0,888	4,11	4,44	58,06	75,9	0,208	0,201
3,09	0,4	2,42	0,968	7,56	9,68	68,82	78,5	0,417	0,396
3,90	0,4	2,30	0,920	7,93	9,20	62,36	77,0	0,417	0,408
4,77	0,4	2,37	0,948	9,67	9,48	52,68		0,417	0,425
7,04	0,4	2,79	1,116	12,97	11,16	46,24	76,9	0,417	0,112

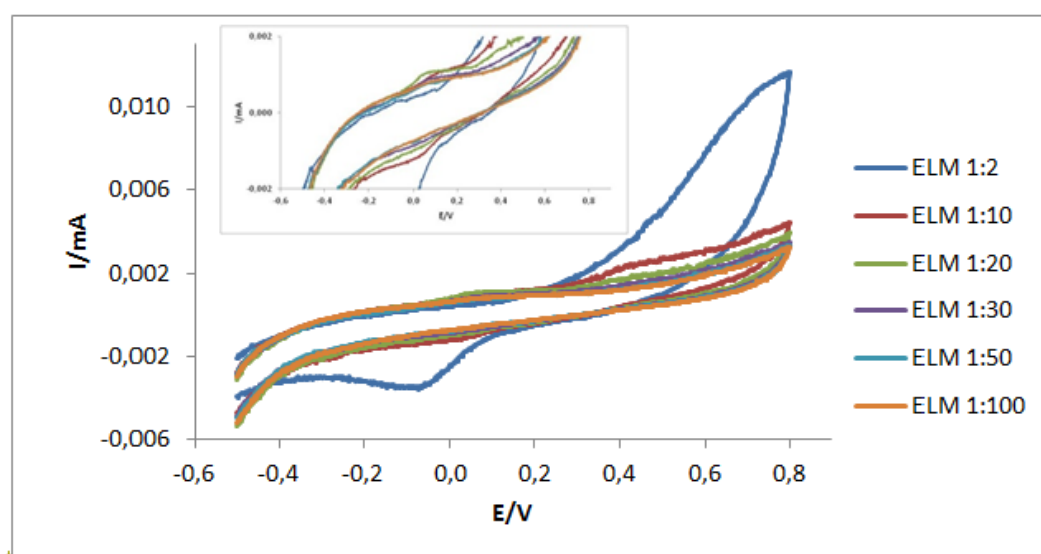
Tablica 4.3. Karakteristike otopine OMW (pH i κ) prije i poslije procesa elektrokoagulacije kod raznih vremena bez dodatka $NaCl$ te uz struju $0,4 A$.

t/min	pH (prije)	pH (poslije)	I/A	κ_{prije} $/mS cm^{-1}$	$\kappa_{poslije}$ $/mS cm^{-1}$
15	3,10	6,39	0,4	6,7	7,63
60	3,10	6,26	0,4	6,7	8,24

Tablica 4.4. Uvjeti provedbe procesa elektrokoagulacije, struja I/A, napon U/V, te izračunate vrijednosti snage P / W, potrošnje energije po volumenu SEC/ W h L⁻¹ i po masi SEC / kW h kg⁻¹, postotak uklanjanja fenola R / %, postotak ukupnog organskog ugljika R_{TOC}/ % i teorijski i vagano određena koncentracija otopljenog željeza Fe²⁺ uz struju 0,4 A.

pH (prije)	U/V	P/W	Δm/g	SEC/ kWhkg ⁻¹	SEC/ kWhL ⁻¹	R/%	R _{TOC} / %	γ(Fe) teorijska/ gL ⁻¹	γ(Fe) vagano /gL ⁻¹
3,10	4,26	1,704	0,110	4,58	0,170	50,00	78,30	0,104	0,110
3,10	4,82	1,928	0,432	15,93	0,193	65,05	79,10	0,417	0,432

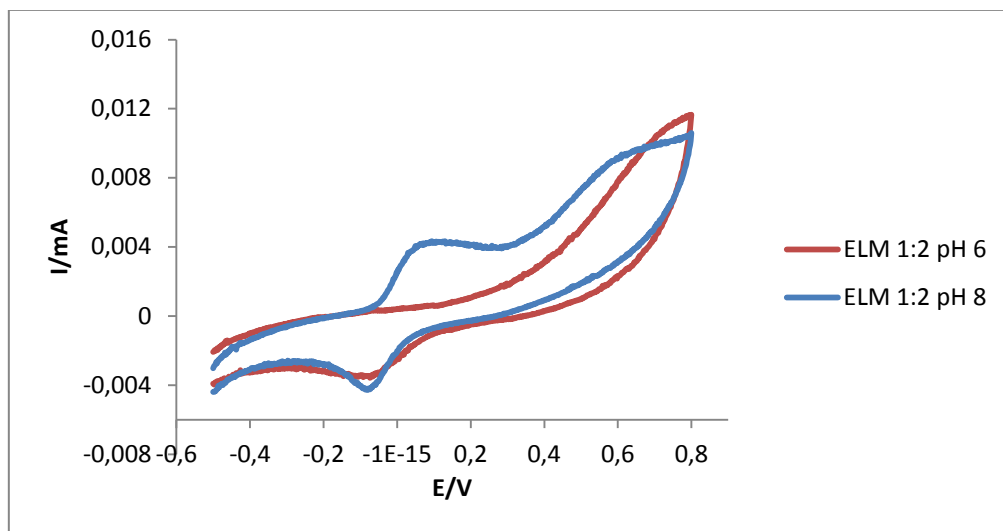
4.2. Ispitivanje otopina ELM i OMW metodom cikličke voltametrije



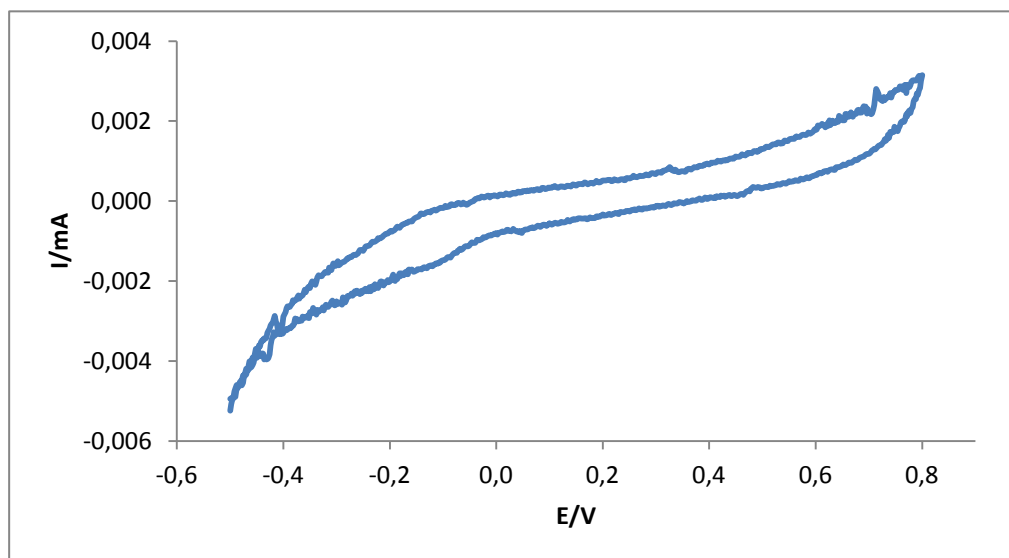
Slika 4.1. Ciklički voltamogram snimljen na elektrodi od staklastog ugljika uronjenoj u otopine različitih koncentracija ekstrakta lista masline u 0,25 mol dm⁻³ NaCl pri brzini promjene potencijala 50 mV s⁻¹

Metodom cikličke voltametrije ispitane su otopine raznih koncentracija ELM (slika 4.1.) te otopina ELM razrijeđena 1:2 kod raznih pH vrijednosti (slika 4.2.) Ispitane su otopne ekstrakta lista masline i sa dodatkom Fe³⁺ iona (C_{FeCl3}=3,36x10⁻⁴ mol L⁻¹) (slika 4.4.) te

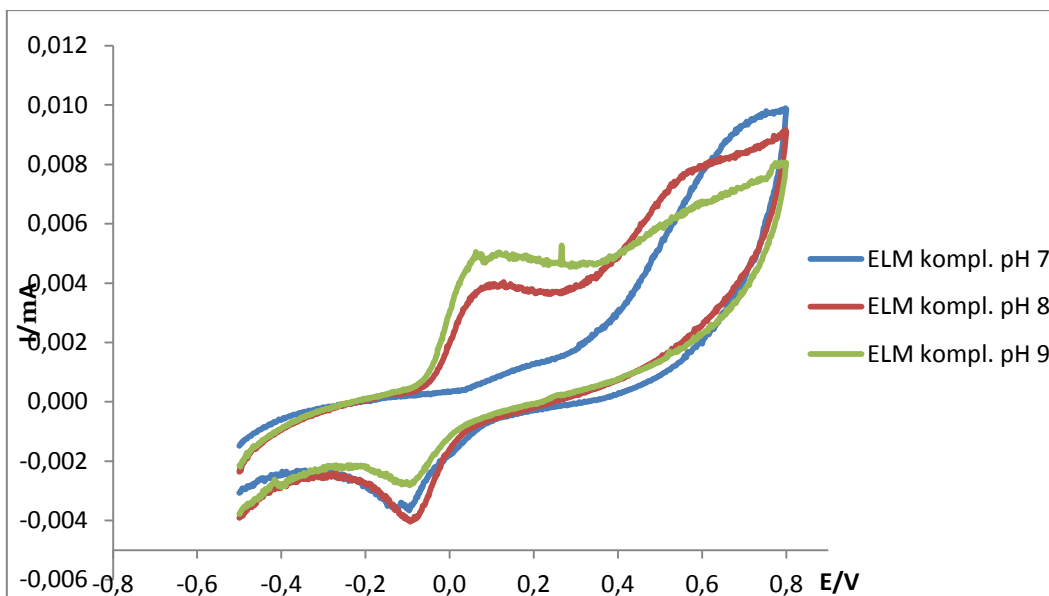
otopina OMW (slika 4.5.). Ova ispitivanja su provedena sa svrhom utvrđivanja mogućnosti korištenja ove metode u analizi fenolnih spojeva te da se pokuša dokazati formiranje kompleksa u prisustvu Fe^{3+} iona. Također je ispitana čista GC elektroda u otopini Fe^{3+} iona (slika 4.3.). Pri tome je korištena ista koncentracije Fe^{3+} iona koja je dodana u otopinu ELM prilikom provedbe cikličke voltametrije.



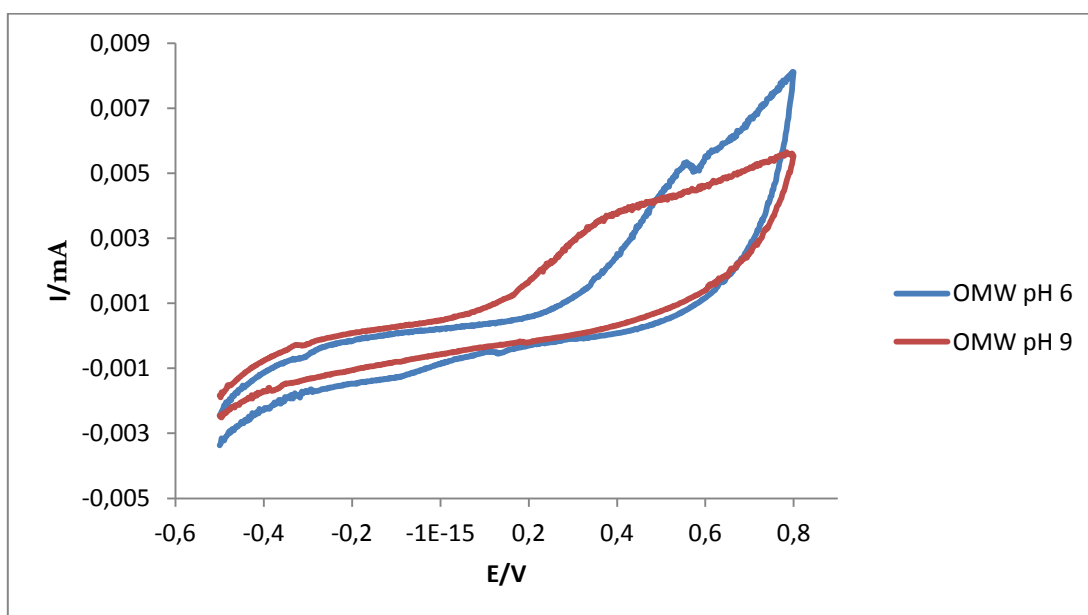
Slika 4.2. Ciklički voltamogram snimljen na GC elektrodi uronjenoj u otopine ekstrakta lista masline kod različitih vrijednosti pH pri brzini promjene potencijala 50 mV



Slika 4.3. Ciklički voltamogram snimljen na GC elektrodi uronjenoj u otopinu FeCl_3 , ($c=3,36 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) pri brzini promjene potencijala 50 mV s^{-1}



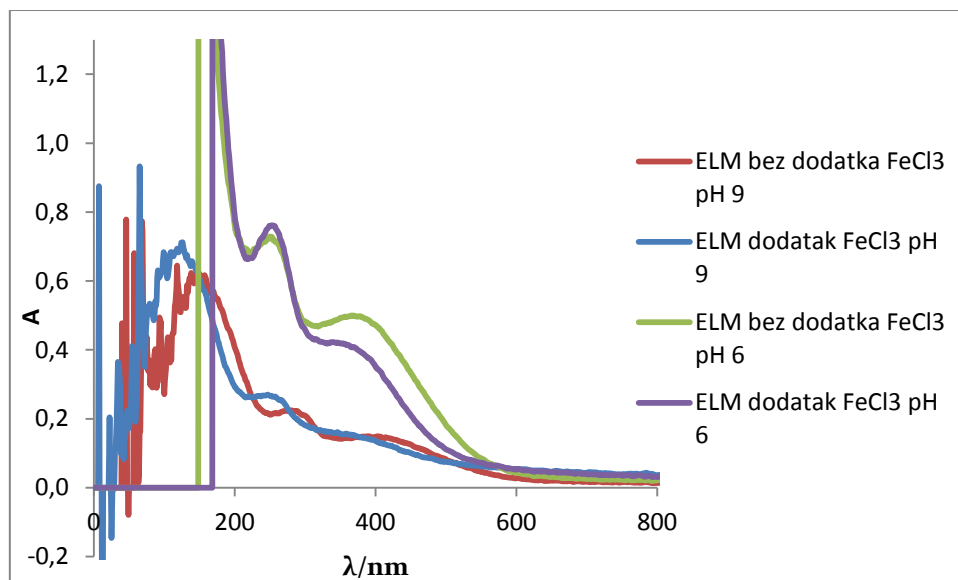
Slika 4.4. Ciklički voltamogram snimljen na GC elektrodi uronjenoj u otopine ekstrakta lista masline uz dodatak FeCl_3 , ($c=3,36 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) kod različitih pH vrijednosti pri brzini promjene potencijala 50 mV s^{-1}



Slika 4.5. Ciklički voltamogram snimljen na GC elektrodi uronjenoj u otopine OMW-a bez dodatka FeCl_3 kod različitih vrijednosti pH pri brzini promjene potencijala 50 mV s^{-1}

4.3. Ispitivanje otopina ELM metodom UV-Vis spektrofotometrija

UV-Vis spektrofotometrijom ispitani su uzorci ELM bez i uz dodatak Fe iona pri pH-vrijednosti 6 i 9.



Slika 4.6. Prikaz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini za otopinu ekstrakta lista masline bez dodatka i uz dodatak FeCl_3 kod različitih pH vrijednost

5. RASPRAVA

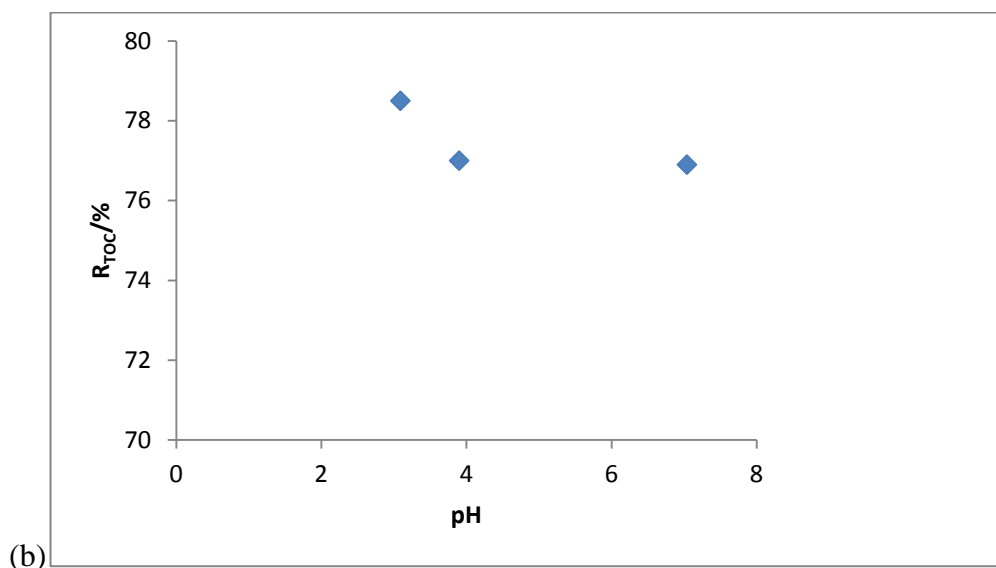
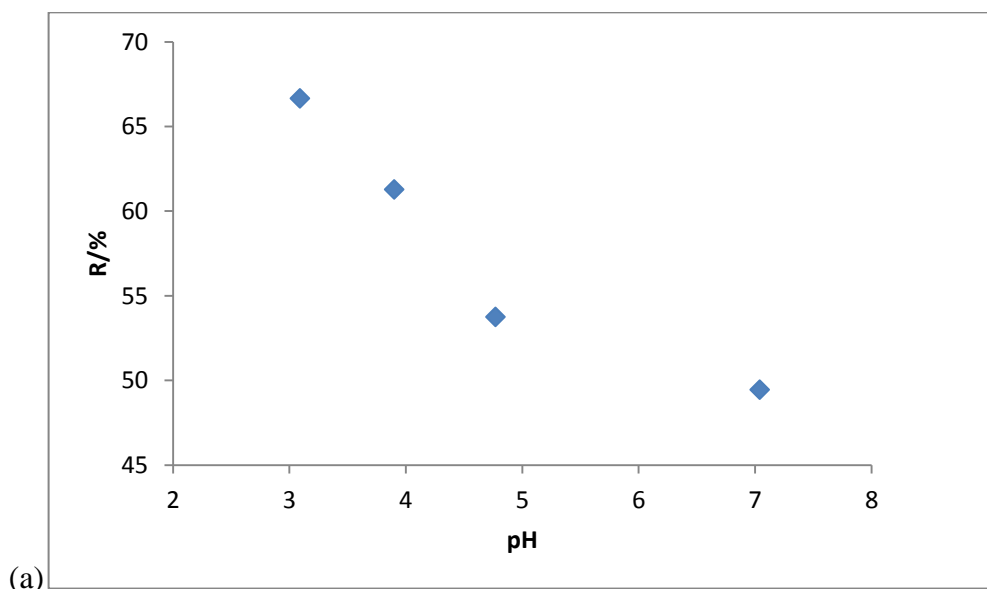
5.1. Uklanjanje fenolnih spojeva

Svrha ovog rada je bila ukloniti fenolne spojeve iz otpadne vegetacijske vode masline (OMW) koja je dobivena u procesu proizvodnje maslinovog ulja. Iako fenolni spojevi prisutni u vegetacijskoj vodi masline imaju antioksidativno djelovanje te su poželjni kao dodatak u ljudskoj prehrani [9] njihova prisutnost u OMW ima negativan utjecaj na okoliš. Naime, ove tvari kad su prisutne u većoj koncentraciji inhibiraju rast nekih mikroorganizama te uništavaju vegetaciju. Stoga se kontinuirano provode istraživanja vezana uz razne metode pročišćavanja ovih voda. Problematika pročišćavanja OMW se dodatno komplicira činjenicom da se ova vrsta onečišćavala generira samo u kratkom periodu tijekom godine. Stoga kako ekonomski, tako i tehnološki čimbenici otežavaju nabavku adekvatne opreme za pročišćavanje OMW. U dosadašnjem radu je utvrđeno da su pH, vrijeme obrade te struja parametri koji igraju značajnu ulogu u procesu EK [21, 30]. Stoga se u ovom radu pokušao utvrditi utjecaj ovih parametara na djelotvornost EK procesa. Specifičnosti sustava koji je tretiran je manja količina fenolnih spojeva u odnosu na vrijednosti zabilježene u literaturi [30].

Tijekom procesa elektrokoagulacije oksidira se željezna anoda pri čemu nastaje Fe^{2+} koji se s kisikom iz zraka oksidira u Fe^{3+} . Hidroliza obje ionske vrste će ovisiti o pH vrijednosti otopine, Fe^{3+} hidrolizira iznad $\text{pH}=4$ dok Fe^{2+} hidrolizira iznad $\text{pH}=8$ (slika 2.9). Tijekom procesa elektrokoagulacije pH vrijednost je u svim eksperimentima narasla (3,09-12,42). Stoga se može zaključiti da u početku hidrolizira samo Fe^{3+} , te kasnije kod većih pH vrijednosti dolazi do hidrolize Fe^{2+} . Stupanj hidrolize također ovisi o pH vrijednosti pa tako u kiseloj sredini dolazi do stvaranja $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vrsta dok lužnatoj sredini dolazi do stvaranja $\text{Fe}(\text{OH})^{6-}$ i $\text{Fe}(\text{OH})^{4-}$ vrsta [17]. Željezni hidroksid nastao u procesu EK formira flokule koje uklanjaju nečistoće iz vode bilo mehanizmom zaplitanja (npr. celulozu) ili mehanizmom apsorpcije.

U ovom radu početne vrijednosti pH su se kretale od 3,09 do 7,04, a konačne od 5,72 do 12,42. Na slici 5.1. a) prikazana je grafička ovisnost djelotvornosti uklanjanja fenolnih spojeva o početnoj pH-vrijednosti. Djelotvornost uklanjanja fenolnih spojeva je najveća pri $\text{pH}=3$ gdje je postignuta vrijednost 68,82%, a najlošija je pri $\text{pH}=7$ gdje je djelotvornost 46,24%. U tretiranim otopinama može doći do formiranja kompleksnih spojeva željeza i fenola, a stabilnost kompleksnih fenolnih spojeva ovisi o pH te raste s povećanjem pH. S obzirom da je kod nižih pH manja stabilnost kompleksa bit će formirana veća količina hidroksida i flokula te dobiven veći stupanj djelotvornosti uklanjanja fenolnih spojeva.

Poznato je da će i topivost hidroksida ovisiti o pH vrijednosti otopine. Međutim dobiveno ponašanje ukazuje na činjenicu da će promjena pH imati značajniji utjecaj na formiranje kompleksa nego na topivost hidroksida.



Slika 5.1. Grafički prikaz ovisnosti učinkovitosti uklanjanja a) fenolnih spojeva, b) ukupnog organskog ugljika (TOC) iz vegetacijskih otpadnih voda u ovisnosti o pH vrijednosti pri trajanju procesa 60 min

U ovom radu je određena i djelotvornost uklanjanja ukupnog organskog ugljika (TOC). Dobiveni rezultati su prikazani u tablicama 4.2. i 4.4. Na slici 5.1. b) se uočava da je najveća djelotvornost uklanjanja TOC-a zabilježena pri pH-vrijednosti 3,09 te iznosi 78,5%. Porastom pH- vrijednosti prema alkalnom području djelotvornost uklanjanja TOC-a se smanjuje što je u skladu sa zaključcima izvedenim za promjenu djelotvornosti uklanjanja fenolnih spojeva s promjenom pH vrijednosti.

S povećanjem vremena obrade otpadne vode, uočava se da je intenzitet obojenja sve slabiji. U nekim slučajevima je dobiveno tamno obojenje otopine nakon završetka procesa kao posljedica formiranja kompleksa ili nekih drugih produkata željeza koji se ne mogu istaložiti.

Kako vrijeme obrade igra značajnu ulogu u procesu EK, proces EK se provodio 30 i 60 minuta pri pH=3. Veći stupanj djelotvornosti dobiven je prilikom obrade otpadne vode tijekom 60 minuta (68 %) u odnosu na 30 minuta (58 %) (tablica 4.2.). Što je vrijeme obrade duže, nastaje veća količina željeznog hidroksida, što znači da nastaje i više flokula zbog čega se ukloni više nečistoća.

Već je prethodno spomenuto da tijekom procesa EK dolazi do porasta pH- vrijednosti otopine što može biti posljedica uklanjanja fenolnih spojeva. Tijekom procesa EK na anodi se otapa željezo te nastaje Fe^{2+} koji se s kisikom prisutnim u otopini prevodi u Fe^{3+} . Pri tome se na katodi izlučuje H_2 te dolazi do akumulacije OH^- iona uz površinu katode što također može dovesti do porasta pH-vrijednost. Međutim uslijed hidrolize iona Fe^{3+} troše se OH^- ioni što će smanjiti ukupnu pH vrijednosti. Promjena pH vrijednosti će ovisiti o kinetici svih navedenih procesa. Možemo zaključiti da je kod početnih pH- vrijednosti 6 i 7 (konačni pH 12,22 i 12,42) izraženo nastajanje kompleksa pa ioni željeza ne hidroliziraju te se akumulira veća količina OH^- iona uslijed čega značajnije raste pH.

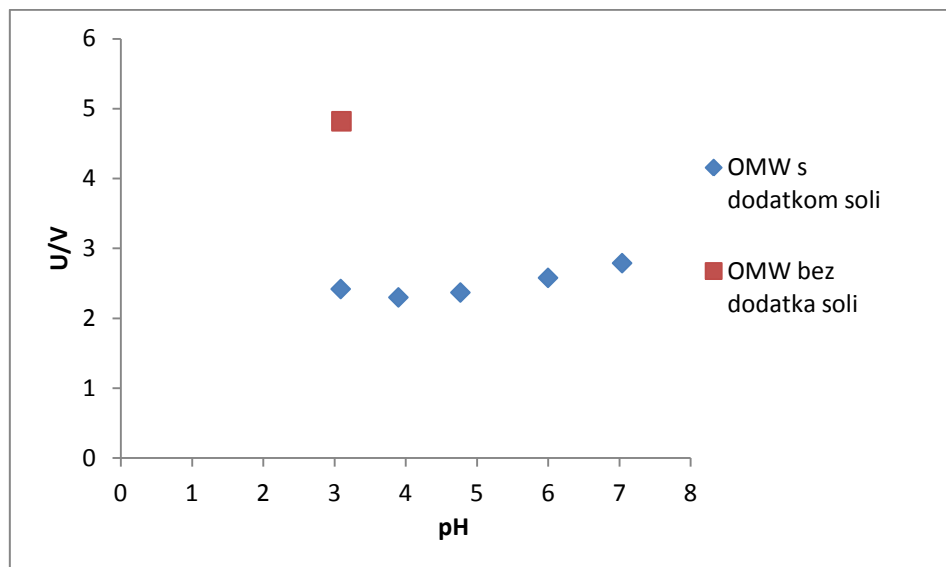
Ispitan je također utjecaj dodatka soli otopini OMW na potrošnju električne energije te je zaključeno da sol povećava električnu provodnost otopine čime se smanjuje napon i potrošnja električne energije potrebna za odvijanje procesa EK (slika 5.2. i slika 5.3.). Iz jednadžbe 4.1. i 4.2. se vidi da potrošnja električne energije ovisi direktno o naponu. Vodljivost otopine s dodatkom soli iznosi $24,91 \text{ mS cm}^{-1}$, a bez dodatka soli $6,7 \text{ mS cm}^{-1}$ pa je tako kod pH=3 specifična potrošnja energije bez dodatka soli $15,93 \text{ kW h kg}^{-1}$, a s dodatkom soli $7,56 \text{ kW h kg}^{-1}$. Na slici 5.2. vidimo da se s porastom vrijednosti početnog pH napon ne mijenja značajno, međutim specifična količina potrošene energije raste značajnije. Razlog tome je činjenica da je kod većih pH manja masa uklonjenih fenola pa je stoga veća specifična

energija. Ako se uspoređi potrošnja energije po volumenu tretirane otopine promjene su manje izražene.

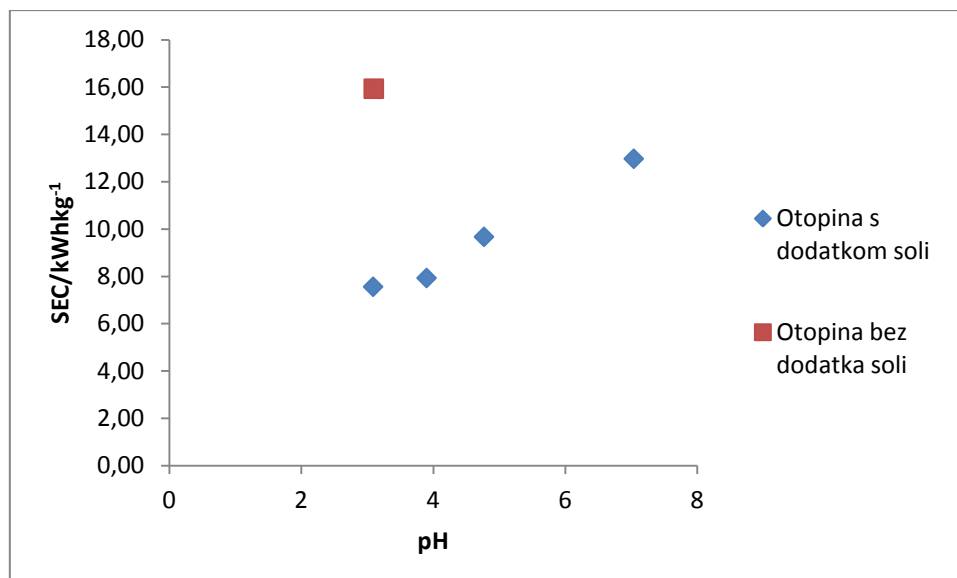
Do porasta ukupnog napona može doći zbog porasta otpora elektrolita ili povećanja prenapona reakcije što je opisano slijedećom jednačinom:

$$|U_{er}| = |(E_{r,k} - E_{r,a})| + \eta_a + |\eta_k| + \eta_{IR} \quad (5.1)$$

Sukladno tome u tablici 4.1. je vidljivo da su uz manje vrijednosti struje vrijednosti napona manje. Uz struju 0,1 A napon je iznosio 1,15 dok je kod struje 0,4 A iznosio 2,42. Isto tako i potrošnja električne energije je kod struje 0,1 A iznosila 2,61 kW h kg⁻¹ dok je kod 0,4 A iznosila 7,56 kW h kg⁻¹. Dakle, ako je struja tijekom provođenja procesa manja, također će i napon i potrošnja električne energije biti manja. Prethodnim razmatranjem dolazi se do zaključka da ako povećamo struju, ubrzati ćemo proces, ali će se povećati potrošnja električne energije.



Slika 5.2. Grafički prikaz ovisnosti napona o pH- vrijednosti



Slika 5.3. Grafički prikaz ovisnosti potrošnje električne energije o pH- vrijednosti

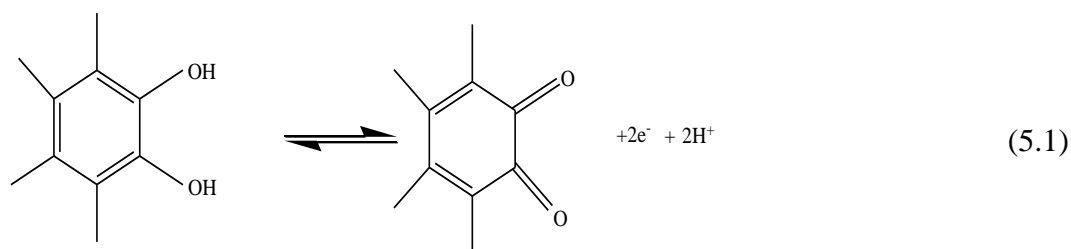
5.2. Potrošnja elektrode

U procesu EK osim potrošnje električne energije važnu ulogu ima i potrošnja elektrode. Pri razmatranju otapanja anode poželjno je da je izmjerena promjena mase anode što bliža teorijskoj vrijednosti; tada se električna struja najvećim dijelom troši za nastajanje kationa željeza. U tablicama 4.2. i 4.4. prikazana je količina otopljenog željeza na anodi koja raste kako se povećava vrijeme obrade i struja. Prema Faradayevom zakonu teorijska količina otopljenih Fe(II) iona računa se pomoću jednadžbe 2.5. Teorijska vrijednost je te je u skladu sa vrijednostima dobivenih eksperimentalno, a odstupanja koja su prisutna pripisujemo variranju struje prilikom izvođenja eksperimenta. Veće odstupanje mase kad je eksperiment proveden kod pH=7 može biti posljedica nakupljanja produkata oksidacije na površini elektrode koja nije dobro isprana nakon vađenja elektrode iz otopine.

5.3. Ispitivanje otopina ELM i OMW metodom cikličke voltametrije

Metodom cikličke voltametrije moguće je dokazati prisutnost fenolnih spojeva u nekoj otopini što je pokazano u dosadašnjim istraživanjima [27-30]. Stoga su u ovom radu ispitane otopine OMW i ekstrakta lista masline (ELM). Otopina ELM je izabrana kao kontrolna otopina jer je po sastavu fenolnih spojeva slična otopini OMW.

Prilikom ispitivanja otopine ELM (pH=6) metodom cikličke voltametrije (slika 4.2) došlo do porasta struje iznad 0,3 V, a u povratu je registriran strujni vrh kod -0,1 V. Porast anodne struje može se pripisati oksidaciji kateholne strukture fenolnih spojeva u *o*-kinoidnu (jednadžba 5.1), a u povratnom dijelu voltamograma nalazi se strujni vrh koji se može pripisati suprotnoj reakciji koja se odvija tijekom katodne polarizacije.

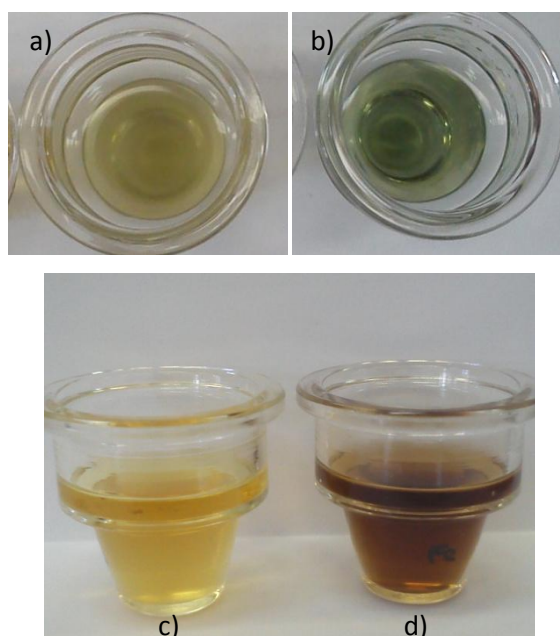


S porastom pH vrijednosti (pH=8) otopine tijekom procesa oksidacije dolazi do pomicanja anodnog strujnog odziva prema nižim vrijednostima potencijala što je i očekivano s obzirom da se u redoks reakciji izmjenjuju protoni (reakcija 5.1). Uz to povećanje pH vrijednosti dovodi do formiranja dodatnog strujnog vrha u anodnom dijelu kod potencijala 50 mV. Također se može reći da je dobiven veći stupanj reverzibilnosti redoks reakcije s povećanjem pH vrijednosti. Prilikom ispitivanja otopine OMW (pH=6) (slika 4.5) došlo do porasta struje iznad 0,3 V slično kao u slučaju otopine ELM. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma nisu zabilježeni izraženi strujni vrhovi već samo jedan slabo izražen vrh kod potencijala -0,1 V. Kao i u slučaju ELM dobiveni strujni odziv može se pripisati oksidaciji fenolnih spojeva. S porastom pH vrijednosti otopine tijekom procesa oksidacije dolazi do pomicanja strujnog odziva prema nižim vrijednostima potencijala što ukazuje na to da tijekom redoks reakcije dolazi do izmjene protona. S obzirom da u povratnom dijelu cikličkog voltamograma nije dobiven strujni vrh može se zaključiti da sastav fenolnih spojeva nije isti u oba slučaja.

Poznato je da je oksidacija *mono*-fenolnih spojeva ireverzibilan proces, a oksidacija *o*-fenolnih spojeva reverzibilan proces koji se odvija kod nižih potencijala [26]. S obzirom da strujni vrh nije formiran u povratnom dijelu cikličkog voltamograma kod otopine OMW moglo bi se zaključiti da su u OMW prisutni većinom *mono*-fenolni spojevi. Tijekom ispitivanja uzorka OMW prikupljenog 2013. godine [30] zabilježeno je ponašanje slično otopini ELM, odnosno dobiven je izraženi strujni vrh u povratnom dijelu cikličkog voltamograma. Odatle proizlazi da uzorak OMW prikupljen u sezoni 2014 sadrži veći udio

mono-fenolnih spojeva dok uzorak OMW prikupljen 2013. godine sadrži veći udio *o*-fenolnih spojeva. Dobiveni rezultati ukazuju da je ciklička voltometrija pogodna metoda za određivanje vrste prisutnih fenolnih spojeva [26-28].

Fenolni spojevi mogu stvarati komplekse s ionima željeza [21, 23] što može utjecati na tijek elektrokoagulacijskog procesa i djelotvornost procesa pa se u ovom radu pokušala dokazati prisutnost kompleksa u otopini ELM u koju su dodani ioni željeza. U tu vrhu je korištena metoda cikličke voltetrije, a ispitivanje je provedeno kod raznih pH vrijednosti jer je također poznato da će proces kompleksiranja ovisiti o pH vrijednosti otopine [22].



Slika 5.4. Otopina ELM kod: a) pH=6, b) pH=9, c) pH=6 (dodatak Fe^{3+}), d) pH=9 (dodatak Fe^{3+}).

Vizualna zapažanja prilikom dodatka Fe^{3+} iona u otopinu ELM pokazuju promjene koje navode na zaključak da je došlo do nastajanja kompleksa (slika 5.4). Usporedbom rezultata dobivenih metodom cikličke voltetrije na slici 4.2 i slici 4.4 došlo se do zaključka da je sličan odziv dobiven bez obzira da li su ioni Fe^{3+} prisutni u uzorku ELM što znači da ovom metodom nije moguće dokazati formiranje kompleksnih spojeva u ispitivanim otopinama.

5.4. Ispitivanje otopine ELM metodom UV/Vis spektroskopije

Nakon toga, da bi se dokazalo formiranje kompleksnih spojeva, korištena je metoda UV/Vis spektroskopije. Ispitivanje je provedeno kod dvije različite pH vrijednosti. Kod pH=6 zabilježena su dva apsorpcijska vrha s time da je nakon dodatka Fe^{3+} iona došlo do porasta intenziteta apsorpcije prvog vrha (270 nm) i smanjenja intenziteta apsorpcije drugog vrha (370 nm). S promjenom pH vrijednosti na 9 došlo je do pomaka apsorpcijskih vrhova tako da su u ovom slučaju zabilježeni vrhovi kod 180 nm, 300 nm i 430 nm. Prilikom dodatka željeza maksimumi vrhova se dodatno pomiču, ali dolazi i do promjene odnosa intenziteta vrhova slično kao u slučaju kad je pH vrijednost iznosila 6. S obzirom da se mijenja odnos intenziteta apsorpcijskih vrhova može se zaključiti da je prilikom dodatka iona željeza došlo do formiranja kompleksnih spojeva što je u suglasnosti s dosadašnjim rezultatima dobivenim u literaturi za slične sustave [32].

6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je bio odrediti optimalne procesne parametre kod uklanjanja fenolnih spojeva iz otpadne vegetacijske vode maslina metodom elektrokoagulacije. Parametri koji su ispitani su: vrijeme tretiranja, pH, struja, koncentracija soli.

S povećanjem vremena raste djelotvornost uklanjanja fenolnih spojeva. Rezultati su pokazali da se s povećanjem vremena obrade otpadne vode povećava pH- vrijednost što se to pripisuje formiranju hidroksidnih iona tijekom katodne reakcije i uklanjanju fenolnih spojeva koji pokazuju kiseli karakter.

Proces elektrokoagulacije se provodio pri različitim pH- vrijednostima. U tretiranim otopinama može doći do formiranja kompleksnih spojeva željeza i fenola, a stabilnost kompleksnih fenolnih spojeva raste s povećanjem pH. Kod nižih pH- vrijednosti je stabilnost kompleksa manja uslijed čega veći dio nastalog željeza hidrolizira te se dobiva veći stupanj djelotvornosti uklanjanja fenolnih spojeva. Postignuta djelotvornost uklanjanja fenolnih spojeva se kreće u rasponu od 46,24% do 68,82%. Najveća djelotvornost uklanjanja fenolnih spojeva je postignuta pri pH=3 i iznosi 68,82%.

Postignuta djelotvornost uklanjanja fenolnih spojeva se kreće u rasponu od 46,24% do 68,82%. Najveća djelotvornost uklanjanja fenolnih spojeva je postignuta pri pH=3 i iznosi 68,82%.

U procesu elektrokoagulacije struja je bitan parametar. S porastom struje veća je potrošnja električne energije. Porastom struje s 0,1 A na 0,4 A potrošnja energije je narasla s 2,61 kW h kg⁻¹ na 7,56 kW h kg⁻¹. Međutim, rezultati su pokazali da se smanjenje potrošnje električne energije može postići dodatkom NaCl otopini koja se tretira. Tako je bez dodatka NaCl potrošnja energije iznosila 15,93 kW h kg⁻¹ dok je uz dodatak NaCl ta vrijednost duplo manja odnosno 7,56 kW h kg⁻¹.

U ovom radu se pokušalo pomoću metoda cikličke voltametrije i UV/Vis spektroskopije utvrditi da li dolazi do formiranja kompleksa između željeza i fenolnih spojeva. Obradom rezultata dobivenih metodom cikličke voltametrije zaključuje se da ovom metodom nije moguće dokazati da li nastaju kompleksni spojevi kada su dodani ioni željeza.

Budući da metoda cikličke voltametrije nije bila uspješna u dokazivanju kompleksiranja željeza i fenolnih spojeva, provodilo se ispitivanje metodom UV/Vis spektroskopije kod pH-

vrijednosti 6 i 9. Razmatranjem apsorpcijskih vrhova i usporedbom njihovih intenziteta se može zaključiti da nastaju kompleksni spojevi kada se doda ion željeza.

Korištenjem metode cikličke voltametrije moguće je dokazati prisutnost fenolnih spojeva te izvesti zaključke vezane uz sastav fenolnih spojeva.

LITERATURA

- [1] B. Tušar, Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode, CROATIA KNJIGA, Zagreb, 2004., str. 13-27, 38-40, 41-47
- [2] Tušar B., Pročišćavanje otpadnih voda, Kigen d.o.o., Zagreb, 2009. Str. 51-69, 73-121
- [3] <http://www.baldasar.hr> (15.04.2015.)
- [4] <http://www.agbiolab.com> (15.04.2015.)
- [5] J.M. Aragon (Co-ordinator), Improvements of Treatments and Validation of the Liquid-Solid Waste from the Two-Phase Olive Oil Extraction. Project Improlive Annex. A2 (FAIR CT96 1420) Final Report, (2000).
- [6] E. Psomiadou, M. Tsimidou, Stability of virgin olive oil. 1. Autoxidation studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 (2002). 716–721.
- [7] M. Friedman, H. S. Jurgens, Effect of pH on the stability of plant phenolic compounds *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48 (2000). 2101–2110.
- [8] A. Scalbert, G. Williamson, Dietary intake and bioavailability of polyphenols. *Journal of Nutrition* 130 (2000). 2073S–2085S.
- [9] R. Masella, A. Cantafora, D. Modesti, A. Cardilli, L. Gennaro, A. Bocca et al. Antioxidant activity of 3,4-DHPEA-EA and protocatechuic acid: a comparative assessment with other olive oil biophenols. *Redox Report* 4 (1999). 113–121.
- [10] Gallina-Toschi, L. Cerretani, A. Bendini, M. Bonoli-Carbognin, G. Lercker, *J. Sep. Sci.* 28 (2005) 859–870.
- [11] Pham Minh, D. Aubert, G. Gallezot, P. Besson, Degradation of olive oil mill effluents by catalytic wet air oxidation: 2-Oxidation of *p*-hydroxyphenylacetic and *p*-hydroxybenzoic acids over Pt and Ru supported catalysts; *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 236-246.
- [12] Ehsan Ali and Zahira Yaakob, Electrocoagulation for Treatment of Industrial Effluents and Hydrogen Production, Faculty of Engineering and Built Environment. University Kebangsaan, Malaysia.
- [13] M. Vepsäläinen, Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters, Espoo, *VT Science* 19 (2012) 96-146.
- [14] P. G. De Gennes, Polymers at an interface; a simplified view, *Advances in Colloid and Interface Science*, 27 (1987) 189-209.

- [15] G. Degremont, *Water Treatment Handbook*, Springer-Verlag, New York, 1991.
- [16] M. Koby, H. Hiz, E. Senturk, C. Aydiner, E. Demirbas, Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation, *Desalination* 190 (2006) 201–211.
- [17] M. Yousuf, A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation—science and applications, *J. Hazard. Mater.* 84 (2001) 29–41.
- [18] J. G. Ibanez, M. M. Singh, Z. Szafran, *In the Lab.*, 75 (1998) 1040.
- [19] Mollah MYA, Schennach R, Parga JR, Cocke DL, Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes, C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan, *Water Research* 37 (2003) 4513–4523.
- [20] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, Školska knjiga*, Zagreb, 1995.
- [21] M. Čubrić, *Fotonaponske ćelije kao izvor energije u elektrokoagulacijskom procesu*, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2013.
- [22] S. Martinez, *Doktorska disertacija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.
- [23] *Interna skripta, Praktikum iz elektrokemije*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, (2004), 49-54.
- [24] http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Kinetics/Reaction_Rates/Experimental_Determination_of_Kinetics/Spectrophotometry (10.05.2015)
- [25] A.J.M. Horvat, K. Margeta, *Instrumentalna analiza*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2009), 11.
- [26] T.A. Enache, A. Amine, C. M. A. Brett, A. M. Oliveira-Brett, Virgin olive oil ortho-phenols-electroanalytical quantification, *Talanta* 105, (2013) 179-186.
- [27] J. Piljac-Teĝarac, L. Valek, T. Stipčević, S. Martinez, *Food Chemistry* 121 (2010) 820-825.
- [28] S. Martinez, L. Valek, T. Petrović, M. Metikoš-Huković, J. Piljac, *Electroanal. Chem.* 548 (2005) 92-99.
- [29] C. Beladi, M. Khadraoui, S. Mseddi, M. Kallel, B. Elleuch, J. F. Fauvarque, *Environmental. Sci.* 25 (2013) 220-230.
- [30] A. Puklavec, *obrada otpadne vegetacijske vode maslina procesom elektrokoagulacije*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2014.
- [31] O. Makhotkina, P. A. Kilmartin, *Analytica Chimica Acta* 668 (2010) 155-165.
- [32] M. Andjelković, J. V. Camp, B. De Meulenaer, G. Depaemelaere, C. Socaciu, M. Verloo, R. Verhe, *Food Chemistry* 98 (2006) 23-31.

PREGLED KORIŠTENIH KRATICA

EDL- električni dvosloj

EK- elektrokoagulacija

ELM- ekstrakt lista masline

NOM (*eng. natural organic matter*)- prirodne organske tvari

OMW (*eng. olive oil mill wastewater*) - vegetacijska voda maslina

UV/Vis (*eng. ultraviolet and visible light*) – spektroskopija ultraljubičastog i vidljivog područja elektromagnetskog zračenja

TOC (*eng. total organic carbon*) – ukupni organski ugljik

PREGLED KORIŠTENIH SIMBOLA

A- apsorbancija,

b- duljina puta zrake kroz uzorak [cm],

c- tražena koncentracija [mol L^{-3}],

E_k , E_a - potencijal katode, odnosno anode,

F- Faradayeva konstanta [$96\,500\text{ C mol}^{-1}$],

i- gustoća struje [A cm^{-2}],

I- ionska jakost, intenzitet propuštenog svjetla, jakost struje [A],

I_0 - intenzitet upadnog svjetla,

m- masa, količina potrošene elektrode [g],

M- molarna masa [g mol^{-1}],

n- broj elektrona,

t- vrijeme [s],

T- temperatura [K],

U- primijenjeni napon [V],

V- volumen otopine [L],

z- valencija iona, broj elektrona koji sudjeluje u reakciji,

γ - masena koncentracija onečišćivala nakon provedbe elektrokoagulacije [g L^{-1}],

γ_0 - početna masena koncentracija onečišćivala [g L^{-1}],

ϵ - permitivnost,

η - prenapon.

ŽIVOTOPIS

Katarina Janžić rođena je 07.04.1989. u Slavonskom Brodu. Pohađala je OŠ Dragutin Tadijanović nakon koje je upisala Kemijsku školu Matija Antun Reljković u Slavonskom Brodu gdje je maturirala 2008. godine. Iste godine upisuje i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij Primjenjena kemija kojeg završava 2013. godine. Završni rad, na temu Tenzidi kao stabilizatori emulzija i pjena je radila na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju pod mentorstvom dr.sc. Sanje Papić. Stručnu praksu je obavila na Zavodu za javno zdravstvo.

2013. godine upisuje diplomski studij na istom fakultetu, modul Specifični materijali i napredne tehnologije koji traje 4 semestra kojeg završava 2015. godine. Tijekom 4. semestra je bila demonstrator na Zavodu za elektrokemiju na kolegiju Elektrokemijsko i korozijsko inženjerstvo.