

Modeliranje fotooksidativne razgradnje prioritetnih onečišćivala u vodi

Cvetnić, Matija

Doctoral thesis / Disertacija

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:674667>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-09**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Matija Cvetnić

**MODELIRANJE FOTOOKSIDATIVNE
RAZGRADNJE PRIORITYETNIH ONEČIŠĆIVALA
U VODI**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2019.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Matija Cvetnić

**MODELING OF PHOTOOXIDATIVE
DEGRADATION OF EMERGING CONTAMINANTS
IN WATER**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2019



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Matija Cvetnić

**MODELIRANJE FOTOOKSIDATIVNE
RAZGRADNJE PRIORITETNIH ONEČIŠĆIVALA
U VODI**

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

Zagreb, 2019.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Matija Cvetnić

**MODELING OF PHOTOOXIDATIVE
DEGRADATION OF EMERGING CONTAMINANTS
IN WATER**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Prof. Tomislav Bolanča, Ph.D.

Zagreb, 2019

Bibliografska stranica

Bibliografska podaci:

- ❖ UDK: 544.526:542.943:628.358(043.3)
- ❖ Znanstveno područje: prirodne znanosti
- ❖ Znanstveno polje: kemija
- ❖ Znanstvena grana: primijenjena kemija
- ❖ Institucija: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za analitičku kemiju
- ❖ Voditelj rada: prof. dr. sc. Tomislav Bolanča
- ❖ Broj stranica: 158
- ❖ Broj slika: 64
- ❖ Broj tablica: 39
- ❖ Broj literaturnih referencija: 187
- ❖ Datum obrane: 18. siječnja 2019.
- ❖ Sastav povjerenstva za obranu:
 - ❖ izv. prof. dr. sc. Hrvoje Kušić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu;
 - ❖ izv. prof. dr. sc. Šime Ukić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.
 - ❖ izv. prof. dr. sc. Ana Mornar Turk Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu;

- ❖ Rad je pohranjen u:
 - Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice 4, 10000 Zagreb;
 - Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20, 10 000 Zagreb;
 - Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1, 51 000 Rijeka;
 - Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Ruđera Boškovića 31, 21 000 Split i
 - Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24, 31 000 Osijek.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu održanoj dana 30. listopada 2017. te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu održanoj 10. travnja 2018.

Ova disertacija u okviru znanstvenog poslijediplomskog doktorskog studija Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu izrađena je na Zavodu za analitičku kemiju FKIT-a pod mentorstvom prof. dr. sc. Tomislava Bolanče.

ZAHVALE

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Tomislavu Bolančiću što mi je omogućio izradu ove disertacije na istraživačkom projektu Hrvatske zaklade za znanost „Modeliranje okolišnih aspekata napredne obrade voda za razgradnju prioriteta onečišćivala“ (MEAOWT). Hvala mu što me tijekom izrade ovoga rada nesebično, požrtvovno i stručno savjetovao, ali je bio i velika moralna podrška.

Najiskrenije se zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Hrvoju Kušiću na vremenu i energiji koju je uložio da se razvijem u što boljeg znanstvenika i za svu pomoć koju sam dobio kod rješavanja problema, osmišljavanja pokusa, pisanja znanstvenih radova, i još mnogo toga drugog.

Veliku zahvalu želim uputiti prof. dr. sc. Anu Lončariću Božiću za sve provedene diskusije, motivaciju i toplu riječ koju sam dobio kad je najviše trebalo.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Šimi Ukiću za sva znanja koja je prenio na mene iz područja kromatografije, računalne kemije, kemometrije, vođenje laboratorijskih vježbi i mentoriranja diplomskih radova.

Hvala doc. dr. sc. Bakhtiyoru Rasulevu s North Dakota State University-ja, na pozivu u Fargo, znanju i vremenu koje mi je posvetio te edukaciji vezanoj za računalnu kemiju i QSAR-modeliranje.

Veliko hvala i mr. sc. Marinku Markiću na svojoj prijateljskoj i tehničkoj podršci.

Veliko hvala kolegama, doc. dr. sc. Dajani Kučić Grgić, dr. sc. Mirjani Novak Stankov, dr. sc. Marinu Kovačiću, dr. sc. Lidiji Furač i Milanu Vukšiću na podršci i pruženoj pomoći kad je god zatrebalo.

Hvala svim članovima Zavoda za analitičku kemiju i Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na kolegijalnosti, na sjajnoj i prijateljskoj atmosferi. Hvala mojim najdražim tehničarkama, Slavici Kos, Tanji Ivančić, Nedjeljki Knežević i Marijani Vidaković na svesrdnoj pomoći u laboratoriju, administraciji i toplim riječima podrške.

Hvala i svim kolegama s Fakulteta koji su mi na bilo koji način pomogli oko izrade ove disertacije.

Hvala Tomislavu, Gordanu, Tinu, Andreju i Tamaru, mojim najdražim prijateljima koji su velika podrška u mom životu.

Hvala Sari koja me podržava i potiče da ustrajem i dalje i da se trudim i borim za ono što volim i što jesam.

I na kraju, najveća hvala mojoj obitelji koji su najveći i najvažniji dijelom zaslužni za to što jesam.

*Ova disertacija izrađena je u okviru projekta „Modeliranje
okolišnih aspekata napredne obrade voda za razgradnju
prioritetnih onečišćivala“ (MEAoWT), šifra IP-09-2014-7992.*



SAŽETAK

Europska okvirna direktiva o vodama određuje strategiju o onečišćenju voda u EU te sadrži listu prioritetnih onečišćivala (PO), tj. onih koji predstavljaju značajan rizik po vodni okoliš. Zbog same prirode PO-a, za njihovo uklanjanje iz voda predlaže se primjena naprednih oksidacijskih procesa (AOP-a). AOP-i se temelje na stvaranju visokoreaktivnih radikalskih vrsta, a najjednostavniji način njihova dobivanja je fotooksidacijskim procesima. Sukladno tome, u ovom radu su u tu svrhu primjenjeni UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesi.

Kako bi se odredili optimalni uvjeti procesa razgradnje PO-a te objasnili sami mehanizmi razgradnje ali i predviđali okolišni parametri unutar ili izvan ispitivanog područja rada (bez novih eksperimentalnih određivanja), pristupa se modeliranju. Uobičajene metode modeliranja uzimaju u obzir primjenu statističkog, empirijskog pristupa kao što je modeliranje odzivnih površina (RSM) i fenomenološki logički pristup temeljen na matematičko-mehanističkim modelima.

RSM se koristi kao alat za analizu utjecaja ključnih procesnih parametara na učinkovitost procesa te određivanje optimalnih uvjeta u istraživanom području. U ovom radu ključni procesni parametri su pH-vrijednost smjese i omjer početnih koncentracija onečišćivalo/oksidans. RSM se primjenjuje za procjenu izravnih i interakcijskih učinaka procesnih parametara, ali ne uključuje informacije o specifičnom kemizmu niti prijenosu tvari unutar sustava kao ni o razgradnim mehanizmima ciljanih PO. Kako bi se opisao kemizam procesa i fenomeni koji se pojavljuju tijekom razgradnje PO-a te omogućilo predviđanje ponašanja sustava izvan raspona ispitivanih procesnih parametara razvijaju se matematičko-mehanistički modeli. Kako bi se povećao opseg slučajeva koji se obuhvaćaju modeliranjem, primjenjuje se kvantitativno modeliranje odnosa strukture molekula i njihove aktivnosti. Pri tome se predviđaju konstante brzine reakcije kinetike drugog reda te empirijski parametri matematičko-mehanističkih modela; s ciljem dobivanja više informacija o kemizmima procesa razgradnje ali i procjenama rizika za okoliš.

Cilj ove disertacije je razviti modele za simulaciju ponašanja AOP-a u obradi PO-a na temelju eksperimentalnih rezultata, kombinirajući pri tome modeliranje odzivnih površina, matematičko-mehanističko modeliranje i kvantitativno modeliranje odnosa strukture i aktivnosti. Sukladno tome, predlaže se metodologija za predviđanje, procjenu i kontrolu

okolišnih aspekata u procesima koji AOP pristupom uklanjaju PO-a iz voda. Integriranom metodologijom koja kombinira eksperimentalne podatke s različitim pristupima modeliranja dobiven je potpuni uvid u okolišne aspekte sustava za obradu voda.

Ključne riječi: prioriteta onečišćivala, modeliranje odzivnih površina, matematičko-mehanističko modeliranje, QSAR modeliranje, okolišni aspekti, kinetika razgradnje, biorazgradivost, toksičnost, mineralizacija

SUMMARY

The EU Water Framework Directive defines a water pollution strategy in the EU. It contains a list of priority pollutants (POs), chemicals that represent significant risk to the water environment. Due to the very nature of the POs, advanced oxidation processes (AOPs) are proposed for their removal from the water. AOPs are based on creation of highly reactive radicals and one of the simplest ways to do it is by photooxidation. In that purpose, UV-C/H₂O₂ or UV-C/S₂O₈²⁻ processes were applied in this thesis.

For determination of optimal conditions of the POs degradation processes and for explanation of the degradation mechanism but also to envision the environmental aspects inside or outside the field of study (without new experiments), modeling approach is considered. The modeling was based on statistical and empirical approaches, such as response surfaces modeling (RSM), but phenomenological approaches based on mathematical-mechanistic modeling were applied as well.

RSM is used as a tool for analyzing the influence of key process-parameters on process efficiency and determination of optimal conditions in the investigated area. These key parameters are in this dissertation are pH-value of the solution and the initial concentration ratio pollutant/oxidant. RSM is applied for assessment of the impacts of process parameters, but does not include information on specific chemistry within the system, nor on degradation mechanism of targeted POs. Mathematical-mechanistic models are developed in order to describe the processes chemistry and phenomena occurring during POs degradation and to allow the prediction of system behavior beyond the range of examined process parameters. In order to increase the scope of the cases that involves modeling, quantitative structure-activity relationship modeling was applied. In this case, the second-order kinetics reaction rate constants and the empirical parameters of mathematical-mechanistic models were predicted; with the aim of obtaining more information on the chemistry of the degradation process but also the environmental risk assessment.

The aim of this dissertation was to develop models for simulating behavior of POs degradation by AOPs on the basis of experimental results, combining responsive surfaces modeling, mathematical-mechanical modeling and quantitative structure-activities relationship modeling. Accordingly, a methodology for predicting, evaluating and controlling

the environmental aspects of AOP-treated water solutions containing POs were proposed by integrated methodology that combines experimental data with different modeling approaches that provides an expanding insight into the environmental aspects of the water treatment system.

Key words: priority pollutants, response surfaces modeling, mathematical-mechanistic modeling, QSAR modeling, environmental aspects, degradation kinetics, biodegradability, toxicity, mineralization

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO.....	4
2.1.	PRIORITETNA ONEČIŠĆIVALA U OKOLIŠU	4
2.1.1.	EUROPSKA DIREKTIVA O VODAMA I LISTA PRAĆENJA	6
2.1.2.	FARMACEUTICI.....	9
2.1.3.	PESTICIDI	15
2.2.	METODE OBRADJE VODA	21
2.2.1.	NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI	22
2.2.1.1.	FOTOOKSIDACIJSKI PROCESI.....	25
2.3.	POKAZATELJI ONEČIŠĆENJA VODE.....	27
2.3.1.	BIORAZGRADIVOST I TOKSIČNOST.....	28
2.4.	ALATI ZA SIMULACIJU OBRADJE I KVALITETE VODE.....	30
2.4.1.	STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA.....	30
2.4.2.	METODA ODZIVNIH POVRŠINA	31
2.4.3.	MATEMATIČKO-MEHANISTIČKO MODELIRANJE	32
2.4.4.	QSAR MODELIRANJE	40
2.4.4.1.	Molekulsko modeliranje.....	41
2.4.4.2.	Poluempirijske metode	42
2.4.4.3.	Genetički algoritam	43
2.4.4.4.	Viševeličinska linearna regresija.....	44
2.4.4.5.	Unutarnja validacija QSAR modela.....	45
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	46
3.1.	KEMIKALIJE	46
3.2.	OPREMA	47
3.3.	PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTATA I RAČUNALNIH SIMULACIJA... 48	
3.3.1.	PROVEDBA EKSPERIMENTATA	49
3.3.1.1.	Određivanje utjecaja procesnih uvjeta	50
3.3.1.2.	Određivanje konstanti brzine razgradnje.....	51
3.3.1.3.	Određivanje okolišnih pokazatelja pri razgradnji PO-a	51
3.3.2.1.	Matematičko-mehanističko modeliranje	52
3.3.2.2.	Razvoj kvantitativnog odnosa strukture i aktivnosti	56

4.	REZULTATI I RASPRAVA	58
4.1.	OPTIMIRANJE PROCESA RAZGRADNJE.....	58
4.2.	ODREĐIVANJE KINETIKE DRUGOG REDA.....	78
4.2.1.	QSAR MODELIRANJE KINETIKE DRUGOG REDA.....	88
4.3.	RAZVOJ MATEMATIČKO-MEHANISTIČKIH MODELA	96
4.3.1.	QSAR MODELIRANJE EMPIRIJSKIH PARAMETARA MM MODELA	112
4.4.	ODREĐIVANJE OKOLIŠNIH POKAZATELJA PRI RAZGRADNJI PO-a...	120
5.	ZAKLJUČAK	126
6.	LITERATURA.....	129
	ŽIVOTOPIS.....	151
	BIBLIOGRAFIJA.....	152

1. UVOD

Čista voda je esencijalna ljudska potreba, ali i osnovna jedinica zdravog i funkcionalnog okoliša. Okoliš je osjetljiv, a njegovo narušavanje se očituje u intenziviranim klimatskim promjenama, nastajanju ozonskih rupa i nakupljanju nerazgradivih onečišćivala u atmosferi, vodi i zemlji. Stoga je jedan od prioriteta zaštite okoliša upravo očuvanje čiste vode kao dragocjenog prirodnog resursa. Aktivnosti koje tome mogu doprinijeti su smanjenje nepotrebnog utroška svježje vode te smanjenje stvaranja otpada i minimiziranje njegova utjecaja na otpadne vode. Uslijed porasta stanovništva, ubrzane urbanizacije, razvoja industrije i intenziviranja poljoprivrede, resursi pitke vode dostigli su svoj limit. Posljedica toga je raznolika paleta teško razgradivih i toksičnih onečišćivala koji se pojavljuju u vodi u koncentracijskom rasponu od ng dm^{-3} do $\mu\text{g dm}^{-3}$. Ona uključuju industrijske kemikalije, farmaceutike i proizvode za osobnu njegu (engl. *pharmaceuticals and personal care products*, PPCP) te pesticide.[1]

Europski Parlament i Vijeće Europske Unije 2000. godine donijelo je Okvirnu direktivu o vodama (Direktiva 2000/60/EC, engl. *Water Framework Directive*, ODV)[2], čija je svrha uspostavljanje okvira za zaštitu kopnenih površinskih voda, priobalnih voda i podzemnih voda. ODV je najznačajniji dio EU legislative o vodama, a osmišljena je da poboljša i integrira načine upravljanja vodnim tijelima diljem Europe. Cilj ODV-a je spriječiti daljnju degradaciju stanja vodnih ekosustava specifičnim mjerama za postupno smanjenje ispuštanja, emisije i rasipanja opasnih tvari. U zadnjim izmjenama Direktiva sadrži 45 onečišćujućih tvari ili skupina tvari koje su označene kao prioritetne na razini EU za koje postoji opasnost za čovjeka i okoliš. Također, Europska komisija utvrdila je tzv. listu praćenja (engl. *watch list*). U tom dodatnom dokumentu su navedeni spojevi koji su potencijalno opasni te je potrebno prikupljati podatke o njihovom praćenju diljem EU u svrhu stjecanja informacija bitnih za buduće određivanje prioriteta. Lista praćenja sadrži popis od sedam grupa tvari za koje trenutno dostupne informacije ukazuju da bi mogle predstavljati značajan rizik za vodni okoliš, ili značajan rizik koji se putem njega prenosi.[2]

Metode obrade otpadnih voda mogu varirati, ali najčešći mehanizam uklanjanja prioritetnih onečišćivala (PO) iz otpadnih voda je biološki proces potpomognut adsorpcijom i/ili kemijskim procesima.[3] Biološki proces uključuje uklanjanje PO-a aktivnim muljem i/ili učinkovitije membranskim bioreaktorima.[4] Kod biološki teško razgradivih onečišćivala, što

većina PO-a jesu, biološki procesi nisu dovoljno efikasni. U procesima adsorpcije, PO-i se adsorbiraju na krute čestice ali se samim procesom ne razgrađuju. Slično je i kod klasičnih membranskih postrojenja, čija učinkovitost uklanjanja PO-a je veoma visoka ali sam proces ne dovodi do razgradnje PO-a.[5]

Kao jedan od učinkovitih procesa za uklanjanje PO-a, u literaturi se spominju napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced oxidation process*, AOP). AOP-i razgrađuju organska onečišćivala na temelju slobodnih radikala koji mogu nastati iz npr. vodikova peroksida ili persulfatnih iona i to energijom (mehaničkom, svjetlosnom, električnom) ili kemijskim putem (dodatkom prijelaznih metala, ozona) ili nastajanje slobodnih radikala *in-situ* pod djelovanjem visokonaponskog polja ili elektromagnetskog zračenja (npr. radiolizom ili Corona pražnjenjem).[3, 6, 7]

Tijekom obrade vode, promjene u kvaliteti vode prate se određivanjem sljedećih parametara: stupnja i kinetike uklanjanja PO-a, smanjenja ukupnog organskog ugljika (TOC), promjene omjera biokemijske i kemijske potrošnje kisika (BPK₅/KPK) kao pokazatelja biorazgradivosti te toksičnosti putem različitih testova, kao i promjene pH-vrijednosti medija. Ti okolišni pokazatelji su osnovna ocjena kakvoće vode, odnosno sposobnosti uklanjanja PO-a i pročišćavanja vode.[8]

Usprkos dobro razvijenim metodama praćenja okolišnih pokazatelja kakvoće vode (toksičnost, biorazgradivost, kinetika razgradnje, TOC), za velik broj kemikalija i njihovih razgradnih produkata ti podaci su nedostupni i to uglavnom zbog visoke cijene, dugotrajnosti njihova određivanja te nemogućnosti nabavljanja standarda međuprodukata razgradnje. Iz tog razloga nedostaju podaci utjecaja brojnih određenih kemikalija na okoliš. S obzirom na to, EU je donijela REACH uredbu (engl. *Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals*). REACH je donesena kako bi se poboljšala zaštita ljudskog zdravlja i okoliša s obzirom na opasnosti koje mogu predstavljati kemikalije, a uz istodobno povećanje konkurentnosti kemijske industrije unutar Europske unije. Nadalje, REACH potiče razvoj drugih metoda za procjenu rizika od pojedinih tvari, čime se potiče razvoj i upotreba alternativa dugotrajnim i skupocjenim eksperimentalnim određivanjima okolišnih pokazatelja. Kao jedna od izglednih opcija je predložena računalna kemija.[1, 9, 10]

Kako bi se odredili optimalni uvjeti razgradnje PO-a i predviđanje okolišnih parametara unutar ili izvan ispitivanog područja rada (bez novih eksperimentalnih

određivanja) pristupa se modeliranju. Uobičajene metode modeliranja uzimaju u obzir primjenu statističkog, empirijskog pristupa kao što je modeliranje odzivnih površina (engl. *response surface modeling*, RSM) i fenomenološki logički pristup temeljen na mehanističkom modelu (MM). RSM se koristi kao alat za analizu utjecaja ključnih procesnih parametara, poput pH i koncentracijskog omjera onečišćivalo/oksidans, na učinkovitost procesa te određivanje optimalnih uvjeta u istraživanom području.[11] MM pak nastoji matematičkim putem opisati kemizam procesa i fenomene koji se pojavljuju tijekom razgradnje PO-a te omogućuje predviđanje ponašanja sustava izvan raspona ispitivanih procesnih parametara.[12-16] Kako bi se povećao opseg slučajeva koji se obuhvaćaju modeliranjem, primjenjuje se kvantitativno modeliranje odnosa strukture i aktivnosti (engl. *quantitative structure activity/property relationship*, QSAR/QSPR). Pri tome se mogu predviđati različita svojstva onečišćivala, npr. njihova biološka svojstva poput biorazgradivosti i toksičnosti, ali i kinetički parametri njihove razgradnje s ciljem procjene rizika za okoliš.[17-19] Ukoliko se svi pristupi odnosno modeli ne primjene u sinergiji nego odvojeno, gubi se uvid u cjelokupan proces te je predviđanje ponašanja sustava za obradu voda, misleći pritom na učinkovitost razgradnje PO-a i okolišne aspekte obrađene vode, otežano. Naime, RSM-pristup primjenjuje se za procjenu izravnih i interakcijskih učinaka procesnih parametara, ali ne uključuje informacije o specifičnom kemizmu ni prijenosu tvari unutar sustava za obradu voda, niti o razgradnim putevima ciljanih PO. S druge strane, matematičko-mehanističko modeliranje obuhvaća specifičnosti sustava za obradu voda kao i kinetiku reakcija, ali predviđanje biorazgradivosti i toksičnosti ovim je pristupom prilično zahtjevno. QSAR/QSPR-modeliranje uključuje korelaciju egzaktnih strukturnih karakteristika ciljanih onečišćivala i različitih utjecaja na okoliš, ali ne može simulirati prijenos tvari unutar procesa i učinkovitost sustava za obradu voda, što snažno utječe na njegove okolišne aspekte. Stoga, kako bi se postigao potpun uvid u okolišne aspekte sustava za obradu voda, potrebna je metodologija koja kombinira i integrira eksperimentalne podatke s različitim pristupima modeliranja. Uvažavajući kompleksnost samih modela ali i njihove integracije, prilikom izrade modela koristit će se napredni računalni alati poput genetičkih algoritama i umjetne inteligencije. Ovakvim alatima mogu se dobiti relativno pouzdani prediktivni modeli sa sposobnošću predlaganja održive tehnologije za obradu voda koja sadrže PO-a.[20-22]

2. OPĆI DIO

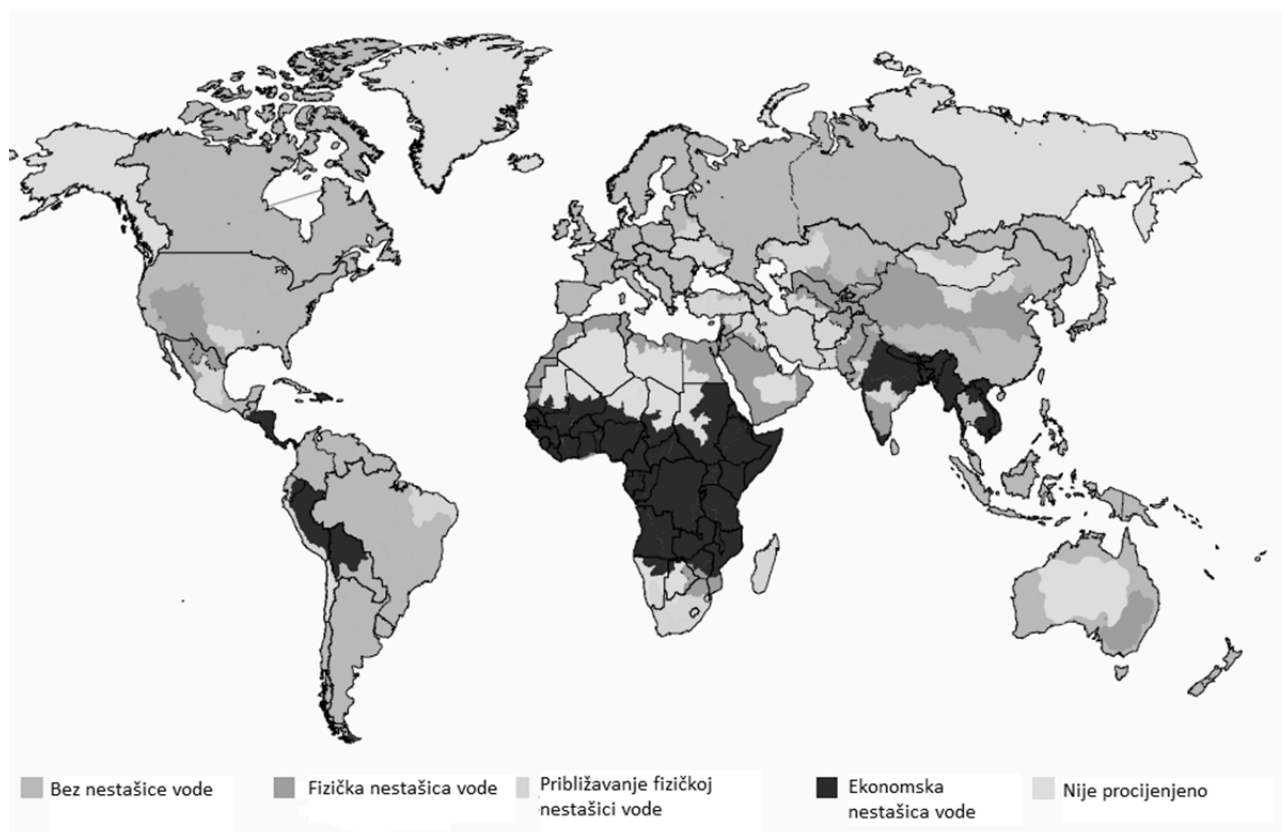
2.1. PRIORITETNA ONEČIŠĆIVALA U OKOLIŠU

Prioritetna onečišćivala (engl. *emerging contaminants*, PO) definiraju se kao sintetske ili prirodne kemijske tvari koje se obično ne pojavljuju u okolišu, ali imaju mogućnost ulaska u okoliš, čime potencijalno utječu na okoliš i/ili ljudsko zdravlje. Trenutno postoji više od 700 različitih PO-a, njihovih metabolita i razgradnih produkata prisutnih u europskom vodenom okolišu.[23] Prema svom podrijetlu PO su kategorizirani u više od 20 razreda, a među istaknutima su PPCP (uključujući steroide i hormone, veterinarske lijekove, repelente i mirise), pesticidi, industrijski aditivi, omekšivala, aditivi za goriva, usporivači gorenja i nano-materijali.[24] U proteklih 50 godina, farmaceutici i pesticidi su odigrali važnu ulogu u poboljšanju kvalitete življenja.[25, 26] Nakon njihove proizvodnje i korištenja te u konačnici zbrinjavanja njih samih i ambalaže, ipak se u određenoj mjeri pojavljuju u okolišu, u obliku nepromijenjenih aktivnih komponenti PO-a ili kao njihovi metaboliti.[26, 27] Posljedica toga je fizička i ekonomska nestašica vode, slika 1.[28] Način na koji ulaze u vodeni okoliš ovisi o načinu njihove primjene i odlaganja. Najčešće je to zbog neadekvatnog odlaganja industrijskog i poljoprivrednog otpada, nedovoljno pročišćenih otpadnih voda tvrtki koje ih proizvode ili kao posljedica slučajnih izlivanja.[24]

Razvojem osjetljivijih analitičkih tehnika povećao se broj identificiranih spojeva koji predstavljaju potencijalno značajan rizik za okoliš i čovjeka.[1, 29] Sve veći broj izvješća koji istražuju PO-a prikazuje pojavu PO-a u otpadnim, površinskim i podzemnim vodama pa čak i u nekim pitkim vodama što je potencijalno velika prijetnja za vodeni okoliš, ali i zdravlje ljudi u konačnici.[30-32] Osobitu pozornost među PO-ima privlače farmaceutici i pesticidi i to ponajviše zbog nemogućnosti njihove razgradnje u biološkom postrojenju koje je standardni dio postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda.[32-35] Mora se istaknuti da su u većini slučajeva utvrđene koncentracije ovih PO-a u vodama veoma male, s iznimkom samih izvora ispuštanja u okoliš gdje su iznosi mnogo veći.

Sintezom novih tvari ili promjenom načina uporabe već postojećih tvari, mogu nastati nova onečišćivala. Njihovo ispuštanje u vodeni okoliš može biti dugotrajno 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.[24] Također, problem je u tome što ne postoje posebne regulative za potencijalno opasne spojeve u vodama i ispuštanje tih voda kao otpadnih u okoliš, a odnosi se na nove spojeve, međuprodukte, farmaceutike, pesticide i još mnoge druge.[29] Jednom kada dođu u vodeni okoliš, nova onečišćivala mogu postati široko rasprostranjena i mogu se akumulirati u ljudskom i životinjskom tkivu ugrožavajući zdravlje.[2]

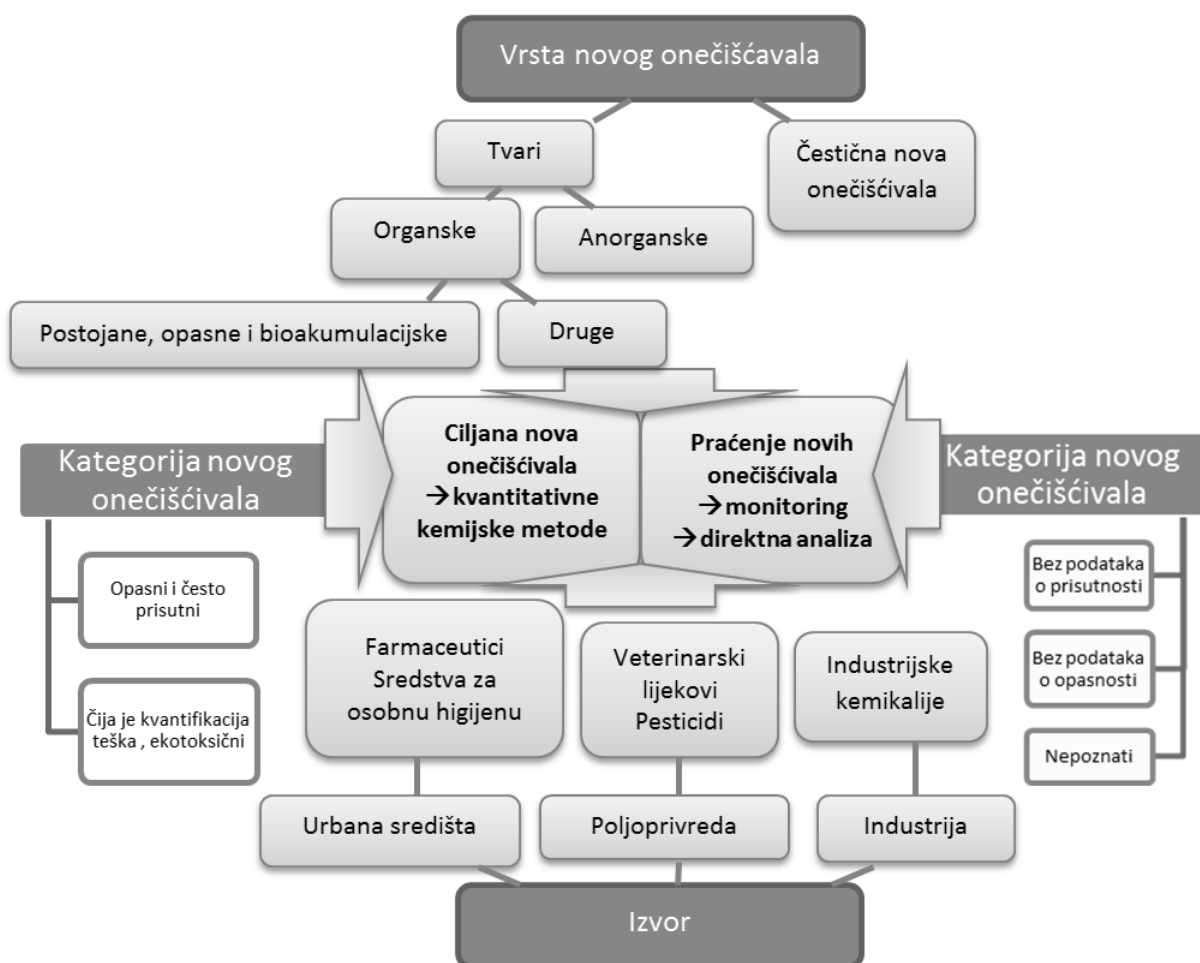


Slika 1. Globalna fizička i ekonomska nestašica površinskih voda.[28]

2.1.1. EUROPSKA DIREKTIVA O VODAMA I LISTA PRAĆENJA

ODV je izglasana od strane Europskog parlamenta i Europskog vijeća u rujnu 2000. te je stupila na snagu u prosincu 2000.[36] Cilj direktive je uspostaviti okvire za zaštitu kvalitete voda Europskih zemalja, a odnosi se na rijeke, jezera, mora i podzemne vode.

ODV govori o specifičnim mjerama koje se trebaju provoditi na Europskoj razini, s ciljem smanjenja onečišćenja voda individualnim onečišćivalima ili skupinama onečišćivala, koji predstavljaju rizik za okoliš i vodu koja se koristi za piće. Cilj takvih mjera je progresivno smanjivanje razine onečišćenja onečišćivala navedenih kao prioritetna (tablica 1.). To bi se postiglo smanjivanjem emisije prirodnih onečišćivala na prirodnu razinu te sintetskih onečišćivala blizu nule. Kako bi to moglo biti moguće, ODV je posvećena kontinuiranom praćenju PO-a i njome se preporuča razvoj novih procedura za identifikaciju svih PO-a.[2] Europski parlament je u kolovozu 2013. usvojio *Direktivu 2013/39/EU* o izmjenama i dopunama *Direktive 2000/60/EC* i *2008/105/EC* o prioritetnim tvarima u području vodne politike.[2, 36, 37] Uz *Direktivu 2009/90/EC*, koja utvrđuje tehničke specifikacije za kemijske analize i praćenje stanja vode, tako su određeni osnovni zahtjevi o kvaliteti okoliša i voda na području Europske unije.[37] Na listi direktive iz 2013. nalazi se 45 prioritetnih tvari, a njih 21 označene su kao prioritetno opasne tvari (Tablica 1.).[2] Lista uključuje metale, pesticide, policikličke arome (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbon*, PAH) i organoklorovodične spojeve uz još neke druge spojeve. Pesticidi su definirani kao spojevi koji predstavljaju rizik vodenom okolišu. U nastavku prioritetne liste, utemeljena je lista praćenja s ciljem povećanja znanja o potencijalno budućim PO-ima. Direktiva 2013/39/EU preporučila je uključivanje u listu praćenja i za farmaceutike diklofenak (DCF) i 17- α etinilestradiol, (EE2) te prirodni hormon 17- β estradiol (E2). Lista praćenja je proširena 2015. godine u Odluci 2015/495.[38] Osim spomenuta tri spoja koja su preporučena 2013., na listu praćenja dodana su i tri makrolidna antibiotika: eritromicin (ERM), azitromicin (AZT) i klaritromicin, prirodni hormon estron, pesticidi metiokarb, oksadiazon, imidakloprid, tiakloprid, tiametoksam, klotianidin, acetamiprid i trialat, UV zaštita 2-etilheksil-4-metoksicinamat i antioksidans 2,6-di-tercbutil-4-metilfenol.[34] Shematski prikaz vrsta, izvora i načina tretiranja novih onečišćivala prikazan je slikom 2.[23]



Slika 2. Vrste, izvori i načini tretiranja novih onečišćavala s obzirom u koju kategoriju pripadaju.[23]

Tablica 1. Popis prioriternih tvari iz područja vodne politike Europske unije.[2]

Broj	CAS broj	EU broj	Naziv prioriternih tvari
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alaklor
(2)	120-12-7	204-371-1	Antracen
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazin
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzen
(5)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Bromirani difenil-eteri
(6)	7440-43-9	231-152-8	Kadmij i njegovi spojevi
(7)	85535-84-8	287-476-5	Kloroalkani, C ₁₀ -C ₁₃
(8)	470-90-6	207-432-0	Klorfenvinfos
(9)	2921-88-2	220-864-4	Klorpirifos
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-dikloroetan
(11)	75-09-2	200-838-9	Diklorometan
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-etilheksil)ftalat
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoroanten
(16)	118-74-1	204-273-9	Heksaklorobenzen
(17)	87-68-3	201-765-5	Heksaklorobutadien
(18)	608-73-1	210-168-9	Heksaklorocikloheksan
(19)	34123-59-6	251-835-4	Izoproturon
(20)	7439-92-1	231-100-4	Olovo i njegovi spojevi
(21)	7439-97-6	231-106-7	Živa i njezini spojevi
(22)	91-20-3	202-049-5	Naftalen
(23)	7440-02-0	231-111-4	Nikal i njegovi spojevi
(24)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Nonilfenoli
(25)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Oktilfenoli
(26)	608-93-5	210-172-0	Pentaklorobenzen
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentaklorofenol
(28)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Poliaromatski ugljikovodici
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazin
(30)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Tributilkositreni spojevi
(31)	12002-48-1	234-413-4	Triklorobenzeni
(32)	67-66-3	200-663-8	Triklorometan
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluralin
(34)	115-32-2	204-082-0	Dikofol
(35)	1763-23-1	217-179-8	Perfluorooktan sulfonička kiselina i njezini derivati
(36)	124495-18-7	Ne primjenjuje se	Kinoksifen
(37)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Dioksini i spojevi poput dioksina
(38)	74070-46-5	277-704-1	Aklonifen
(39)	42576-02-3	255-894-7	Bifenoks
(40)	28159-98-0	248-872-3	Cibutrin
(41)	52315-07-8	257-842-9	Cipermetrin
(42)	62-73-7	200-547-7	Diklorvos
(43)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Heksabromociklododekan
(44)	76-44-8/1024-57-3	200-962-3/213-831-0	Heptaklor i heptaklor epoksid
(45)	886-50-0	212-950-5	Terbutrin

2.1.2. FARMACEUTICI

Farmaceutici su prirodni ili sintetski spojevi koji se koriste za liječenje, prevenciju i tretiranje raznih vrsta bolesti kod ljudi i životinja. Također se pod farmaceuticima podrazumijevaju i spojevi koji se koriste za ubrzanje rasta životinja zbog čega se često koriste u veterini.[39]

Znatna količina upotrijebljenog farmaceutika može biti izlučena u nepromijenjenom obliku. Od 30% do 90% upotrijebljene količine nepromijenjeno se izluči putem urina ili izmeta. To znači da su komunalne otpadne vode jedan od glavnih izvora farmaceutika u okolišu. Osim konzumiranih farmaceutika, česti je slučaj da se lijekovi kojima je istekao rok trajanja bacaju u otpad što se smatra najgorim oblikom onečišćivanja okoliša. Kada su u pitanju veterinarski lijekovi, koji u većini slučajeva nisu ništa drugačiji od onih koje koriste ljudi, situacija je identična; intenzivan uzgoj stoke i akvakulturne djelatnosti doprinose povećanoj količini farmaceutika u okolišu. Prirodna gnojiva u sebi sadrže farmaceutike izlučene od strane životinja, stoga je vrlo nezgodno kada se takvo gnojivo rasipa po zemlji. Primjerice, pronađeni su antibiotici u biljkama poput kukuruza, pšenice i krumpira uzgojenim na zemlji koja se gnojila stajskim gnojivom.[11]

Iako su ljudi i životinje tretirani lijekovima najveći onečišćivači okoliša, pogotovo površinskih voda, farmaceutici dolaze u okoliš različitim rutama ovisno o tome da li je lijek namijenjen u veterinarske svrhe ili za ljude. Kada je riječ o ljudima, intenzitet onečišćivanja ovisi o tome nalazi li se čovjek u svom domu, bolnici ili u nekoj drugoj ustanovi. Na primjer, glavni put lijekova do vode je kroz kanalizaciju i sustave otpadnih voda. Istraživanje provedeno u Velikoj Britaniji iz 2005. godine[40] pokazalo je da najveće količine lijekova završe u krutom otpadu, 16,7% ublaživača bolova, antihistaminika i antibiotika završi u otpadnim vodama, a svega 14% korisnika odnosi svoje lijekove natrag u ljekarne.

Farmaceutici koji završe u otpadnim vodama vrlo su teško uklonjivi standardnim postrojenjima za obradu otpadnih voda. Mogućnost uklanjanja farmaceutika uvelike ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima same tvari, njenoj stabilnosti i o tipu otpadne vode u kojoj se nalazi. Nekoliko kategorija farmaceutika podiže zabrinutost među 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 bio-akumulaciji.[41, 42]

Antibiotici su tvari koje ubijaju ili usporavaju rast mikroorganizama, a njihova prisutnost i migracija u okolišu uzrokuje značajne posljedice na ljude i ekosustav. Prisutnost antibiotika u sustavima za pročišćavanje otpadnih voda uzrokuje probleme jer dolazi do ubijanja bakterija koje su potrebne u procesu obrade vode. Također znatno utječu na ekosustav jer su toksični za razne mikroorganizme i bakterije. Opasnost od razvoja bakterija otpornih na farmaceutike je zapažena od strane Svjetske zdravstvene organizacije (engl. *World Health Organization*, WHO), a centri za kontrolu i prevenciju bolesti identificirali su otpornost na antibiotike kao jedan od glavnih zdravstvenih problema današnjice. Otpornost bakterija na antibiotike je posljedica mnogih čimbenika od kojih je glavni uzrok učestalo i nepropisno korištenje antibiotika kod ljudi i životinja. Pola antibiotika koji se koriste za liječenje stoke je iz iste klase lijekova koje koriste i ljudi. Američki institut za medicinu i WHO su naveli kako široka upotreba antibiotika u agrokulturi uvelike doprinosi otpornosti patogena koji prijete ljudima.[43]

Drugi tip farmaceutika su hormoni i lijekovi za endokrine poremećaje koji u okoliš ulaze uslijed uporabe kontracepcijskih pilula, lijekova za menopauzu, lijekova u terapiji karcinoma itd. Sva bića su osjetljiva na spolne hormone u $\mu\text{g L}^{-1}$ i ng L^{-1} koncentracijama. Takvi farmaceutici ne utječu samo na spolne hormone, već i na druge hormonalne sustave, poput žlijezde štitnjače, koja je ključna za pravilan rast i razvoj mozga kod fetusa, novorođenčadi i djece.[44, 45]

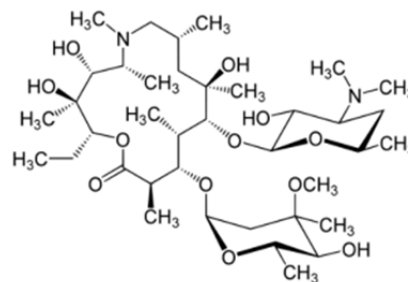
Azitromicin (AZT) i eritromicin (ERM) su antibiotici širokog spektra te je njihova upotreba veoma raznolika i česta. Uz druge antibiotike, oni se mogu pronaći u okolišu, ponajviše u podzemnim i površinskim vodama, ali i u zemlji. Koncentracija AZT pronađena u površinskim vodama je u malim količinama, od $15\text{-}60 \text{ ng L}^{-1}$, dok u otpadnim vodama njegova koncentracija iznosi i do 500 ng L^{-1} . [47] Najviše pronađene koncentracije ERM iznose između 200 i 600 ng L^{-1} . [41] U tablicama 2 i 3 dana su osnovna fizikalno-kemijska svojstva ovih dvaju farmaceutika.

Oksitetraciklin (OXY, tablica 4.) je također važan antibiotik širokog spektra, a koristi se diljem svijeta za prevenciju bolesti stoke i poticanje njihova rasta. U SAD-u OXY je jedan od 10 dozvoljenih promotora rasta. Zbog njegove široke upotrebe i nepotpune konverzije u organizmu stoke došlo je do čestog pojavljivanja OXY u površinskom vodama, otpadnim vodama, podzemnom vodama, pitkoj i morskoj vodi te u sedimentima diljem svijeta. Pojava OXY u prirodi može rezultirati nastajanjem rezistentnih bakterija i patogena, što predstavlja

potencijalni rizik za zdravlje ljudi i životinja. Stoga je važno osigurati učinkovito uklanjanje OXY iz zagađene vode. Konvencionalni pogoni za obradu voda ne mogu ukloniti OXY zbog njegove izrazite biološke i kemijske stabilnosti.[48]

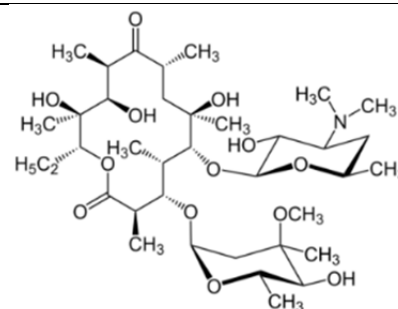
Tablica 2. Fizikalno-kemijska svojstva azitromicina.

Azitromicin	Struktura
Kemijska formula	$C_{38}H_{72}N_2O_{12}$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	749,00
Izgled	Bijeli prah
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,18
Talište / $^{\circ}C$	114
Topljivost u vodi / mg/dm^3 pri $20\ ^{\circ}C$	24



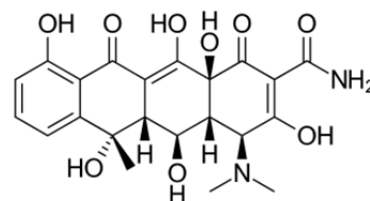
Tablica 3. Fizikalno-kemijska svojstva eritromicina.

Eritromicin	Struktura
Kemijska formula	$C_{37}H_{67}NO_{13}$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	733,94
Izgled	Žućkasti prah
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,23
Talište / $^{\circ}C$	191
Topljivost u vodi / mg/dm^3 pri $25\ ^{\circ}C$	42



Tablica 4. Fizikalno-kemijska svojstva oksitetraciklina.

Oksitetraciklin	Struktura
Kemijska formula	$C_{22}H_{24}N_2O_9$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	460,44
Izgled	Žuti kristali
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,63
Talište / $^{\circ}C$	185
Topljivost u vodi / mg/dm^3 pri $25\ ^{\circ}C$	313

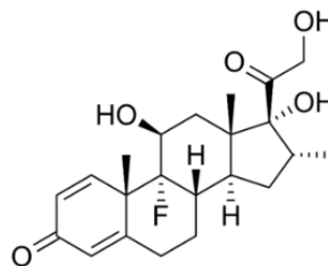


Deksametazon (DXT, tablica 5.) je sintetski hormon sa protuupalnim efektom koji se vrlo često koristi za liječenje ljudi i životinja te je jedan od najkorištenijih glukokortikoidnih lijekova u zadnjih nekoliko desetljeća. Dugovremeno izlaganje deksametazonu može utjecati na sintezu i tok glukoze te na spolnu diferencijaciju.[49] U atmosferskim uvjetima dolazi do razgradnje DXT te stvaranja još toksičnijih spojeva.[50, 51]

Karbamazepin (CBZ, tablica 6.) je poznati psihijatrijski lijek koji se s obzirom na strukturu kategorizira kao triciklički antidepresiv. Uz njegovu učestalu uporabu kao antiepileptika i antikonvulsanta, koristi se i za liječenje šizofrenije i bipolarnih poremećaja. Istraživanja pokazuju da je do danas konzumirano više od 1000 tona CBZ. Od ukupne količine upotrebljenog CBZ, 3% se izluči u nepromijenjenom obliku. Njegova rasprostranjenost u okolišu može utjecati na embrionalne matične stanice na način da prekine njihovo dijeljenje ili uzrokuje defekte. U nekim slučajevima vrlo niske koncentracije CBZ imaju jako toksični utjecaj na probavni i centralni živčani sustav. Dugotrajno izlaganje CBZ uzrokuje promjene na krvnim stanicama i lipidima, smanjuje broj bijelih krvnih zrnaca. Stoga štetni učinci CBZ ugrožavaju život ljudi i drugih živih organizama.[52]

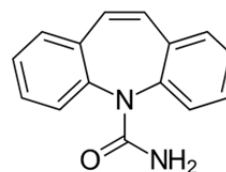
Tablica 5. Fizikalno-kemijska svojstva deksametazona.

Deksametazon	Struktura
Kemijska formula	$C_{22}H_{29}FO_5$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	392,47
Izgled	Bijela krutina
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,85
Talište / $^{\circ}C$	262
Topljivost u vodi / mg/dm^3 pri $25\ ^{\circ}C$	89



Tablica 6. Fizikalno-kemijska svojstva karbamazepina.

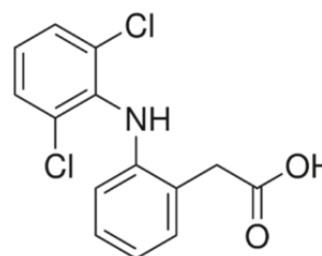
Karbamazepin	Struktura
Kemijska formula	$C_{15}H_{12}N_2O$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	236,27
Izgled	Bijela krutina
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,30
Talište / $^{\circ}C$	109
Topljivost u vodi / mg/dm^3 pri $25\ ^{\circ}C$	18



Diklofenak (DCF, tablica 7.) je jedan od najvažnijih nesteroidnih protuupalnih lijekova te je široko upotrebljavan u obliku natrijeve sol kod tretiranja bolnih upalnih reumatoidnih i nereumatoidnih bolesti. Konvencionalni sustavi za obradu otpadnih voda su nedjelotvorni u postizanju totalne razgradnje ovog spoja. Zbog široke primjene i slabe mogućnosti uklanjanja standardnim postrojenjima za obradu otpadnih voda (oko 30%). DCF je pronađen u različitim koncentracijama u otpadnim vodama, WWTP-u ali i u efluentima nakon obrade, a posljedično tome i u površinskim i podzemnim vodama. Uza sve to, stvaranje štetnih dezinfekcijskih nusprodukata u postrojenjima za dobivanje pitke vode kao posljedica reakcije DCF s dezinfekcijskim sredstvima može biti ozbiljna prijetnja ljudskom zdravlju. Zbog svih navedenih razloga, istraživanje u području uklanjanja DCF iz pitkih i otpadnih voda je vrlo važno područje.[53, 54]

Tablica 7. Fizikalno-kemijska svojstva diklofenaka.

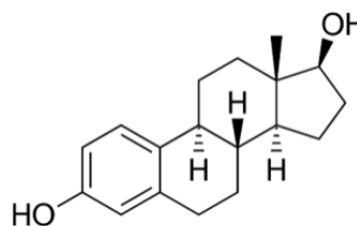
Diklofenak	Struktura
Kemijska formula	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	296,15
Izgled	Bijela krutina
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,45
Talište / $^{\circ}C$	283
Topljivost u vodi / mg/dm^3 pri $25\ ^{\circ}C$	2,4



Ljudske i životinjske izlučevine sadrže znatne količine prirodnih estrogena poput estrona (E1), 17β -estradiola (E2), estriola (E3) i 17α -etinilestradiola (EE2). Od njih E2 je najmoćniji prirodni estrogen koji može utjecati na endokrini sustav čak i u količinama od ng/L . Provedena istraživanja pokazuju da se 80-95% E2 uspije ukloniti konvencionalnim ustavima za obradu otpadnih voda, ali uspješnost uklanjanja E1 koji je produkt degradacije E2 je poprilično slaba (oko 25%). Iako se većina E2 uspije ukloniti, on se zapravo zadržava u mulju kao posljedica visokog omjera oktanol/voda. Prisutnost E2 u vodama dovela je do razvoja efektivnih tehnika za uklanjanje estradiola iz voda, kako bi se spriječio rizik koji prijeti ljudskom zdravlju, ili tehnika za obradu otpadnih voda i životinjskog gnoja, kako bi se uklonio E2. U tablici 8 dana su fizikalno-kemijska svojstva E2.[55]

Tablica 8. Fizikalno-kemijska svojstva 17β -estradiola.

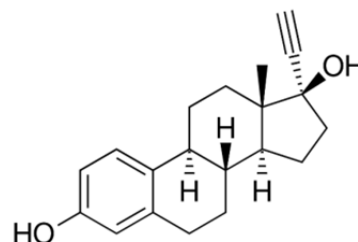
17β -estradiol	Struktura
Kemijska formula	$C_{18}H_{24}O_2$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	272,39
Izgled	Bijela krutina
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	-
Talište / $^{\circ}C$	178
Topljivost u vodi / mg/dm^3 pri $27\ ^{\circ}C$	3,7



17α -etinilestradiol (EE2) je široko korištena sintetska komponenta koja se nalazi u kontracepcijskim pilulama, a primjer je antropogenog onečišćivala koje sve više ugrožava vodeni svijet. Samo jedan dio ukupne količine unesenog EE2 u ljudski organizam podliježe kataboličkim putevima, dok se ostatak nepromijenjenog spoja izlučuje putem izlučevina. U tablici 9 dana su fizikalno-kemijska svojstva EE2.[56] Osim toga, otpad iz farmaceutskih postrojenja predstavlja drugi izvor odlaganja EE2 u okoliš, što rezultira njegovim nakupljanjem u postrojenjima za obradu otpadnih voda. Literaturni podaci dokazuju da već vrlo male količine EE2 i sličnih hormona u otpadnim vodama imaju znatan utjecaj na plodnost ljudi i životinja.

Tablica 9. Fizikalno-kemijska svojstva 17α -etinilestradiola.

17α – etinilestradiol	Struktura
Kemijska formula	$C_{20}H_{24}O_2$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	296,40
Izgled	Bijela krutina
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	-
Talište / $^{\circ}C$	142
Topljivost u vodi / mg/dm^3 pri $27\ ^{\circ}C$	11,3



2.1.3. PESTICIDI

Pesticidima se smatra bilo koja tvar ili smjesa tvari koja je namijenjena za sprječavanje, uništavanje, odbijanje ili ublažavanje djelovanja štetnika. Također mogu služiti kao biljni regulatori, defolijanti ili sredstva za vezanje vode. Unatoč svim prednostima koje imaju kada je u pitanju poljoprivreda, pesticidi su opasni za zdravlje čovjeka, ali i za okoliš. Pesticidi su toksične i stabilne kemikalije u okolišu te podliježu bioakumulaciji.[57] Kao posljedica iznimne stabilnosti pesticida u okolišu, oni se u njemu mogu akumulirati godinama pa i desetljećima. Svega otprilike 1% ukupne količine upotrijebljenog pesticida izvrši svoju primarnu funkciju da ubije štetnike. Ostatak se izgubi uslijed raspršivanja, nepreciznog ispuštanja i fotorazgradnje. Treba imati na umu da niske koncentracije pesticida ne moraju imati akutna djelovanja na organizme, njihova štetnost može dolaziti u raznim oblicima poput genetičkih i psiholoških bolesti, osobito ako se radi o dužim periodima izloženosti.[58]

Postoje razne skupine pesticida. Tako imamo insekticide, čija je namjena uništavanje insekata, herbicide za suzbijanje korova ili nekih ciljanih vrsta biljaka, rodenticide za odbijanje štakora i drugih glodavaca, avicide za odbijanje ptica, fungicide za gljivice, nematicide za kontrolu grinja, itd.[59]

Pesticide dijelimo i prema njihovom kemijskom sastavu pa tako imamo: organofosfati, karbamati, organoklorini, piretrini i piretroidi, benzoidne kiseline, triazini, derivati fenoksiacetata, derivati dipiridina, derivati glicina i ditiokarbamati. Pesticidi sličnih kemijskih struktura bi trebala imati slična toksična, fizikalna i kemijska svojstva te se slično ponašati u prirodi, a imati i sličnu bioakumulaciju.[59]

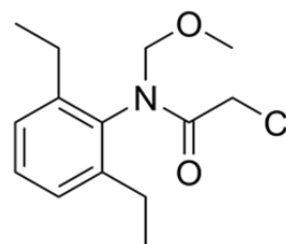
Pesticidi dopijevaju u okoliš uglavnom prilikom njihove pripreme za nanošenje i prilikom samog nanošenja. Dospijeće u okoliš može biti na razne načine: ovisno o primjeni, agregatnom stanju i vremenu djelovanja. Uglavnom je riječ o špricanju većih površina ili lokaliziranom odlaganju krutih pesticida. Nakon nanošenja pesticidi mogu biti konzumirani od strane ciljanih organizama, mogu se razgraditi, transportirati u podzemne vode, otapati u površinskim vodama, hlapiti u zrak ili završiti u organizmima koji nisu bili objekt postupka tretiranja.[60] Kada pesticidi dopiju do organizama, dolazi do njihove biotransformacije putem reakcija (hidroliza, oksidacija, redukcija...). Biotransformacija je pokušaj organizma da detoksicira i uništi ksenobiotike, ali produkti tih procesa ponekad mogu biti toksičniji od

samog spoja. Ta se pojava naziva *bioaktivijom*. [61] Istraživanja su dokazala da dugotrajno izlaganje pesticidima povećava rizik od mnogih bolesti poput astme, gubitka pamćenja i depresije, a najzloćudniji je karcinom. [62, 63]

Alaklor (ALC) je široko korišteni herbicid koji se koristi za kontroliranje jednogodišnjih trava i za mnoge vrste korova. Vrijeme poluraspada ALC-a u tlu je 7-38 dana, a može vrlo jednostavno iz zemlje dospjeti do podzemnih voda, pa i u vodu za piće, stoga je ALC vrlo često otkrivan u površinskim vodama. U tablici 10 dana su fizikalno-kemijska svojstva ALC.

Tablica 10. Fizikalno-kemijska svojstva alaklora.

Alaklor	Struktura
Kemijska formula	$C_{14}H_{20}ClNO_2$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	269,77
Izgled	Bezbojna krutina
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,19
Talište / $^{\circ}C$	40
Topljivost u vodi / mg/dm^3 pri 25 $^{\circ}C$	242



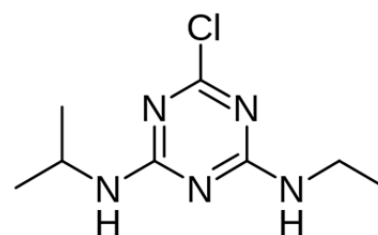
Pojava ALC-a u vodama ne bi bila zabrinjavajuća da ne utječe na zdravlje ljudi. Kratkotrajno izlaganje ALC-a može dovesti do iritacije očiju i kože, dok dugotrajna izlaganja mogu uzrokovati oštećenja na organima i karcinom. Naveden je kao prioritarno onečišćivalo od strane Europske komisije u okviru ODV-a. [2] Također, problem predstavljaju razgradni produkti ALC-a koji pokazuju toksična svojstva. Dio ALC koji dospije u podzemne i površinske vode dolazi iz njegove proizvodnje, ali najveći dio ALC je ostao u zemlji i vodama od direktnog nanošenja na tlo. [64, 65]

Atrazin (ATZ, tablica 11.) je pesticid iz skupine triazina. ATZ je herbicid koji se vrlo često koristio za prevenciju rasta i za uništavanje trava i širokolisnih korova u poljoprivredi za uzgoj kukuruza i drugih usjeva. Nakon nekoliko desetljeća upotrebe, ATZ i njegovi razgradni produkti pronađeni su u podzemnim vodama, ali i u pitkoj vodi. U pitkoj vodi je pronađen u povišenim koncentracijama, a u nekim slučajevima i više od zakonom dozvoljene

koncentracije.[66] Zbog niske cijene i visoke učinkovitosti ATZ se koristio u više od 80 zemalja diljem svijeta kroz 40 godina. Intenzivno korištenje ATZ dovelo je do njegova akumuliranja u ekosustavu, što je ozbiljan problem za okoliš. Istraživanja su pokazala da ATZ uzrokuje poremećaje endokrinog sustava, narušava sustav hormona, uzrokuje defekte na fetusima, tumore te gubljenje težine. To je dovoljno razloga da se problem ATZ shvati ozbiljno i da se teži njegovom uklanjanju iz ekosustava.[67]

Tablica 11. Fizikalno-kemijska svojstva atrazina.

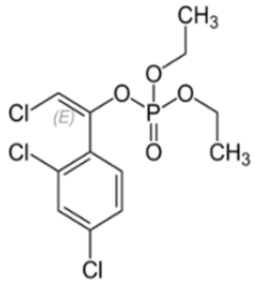
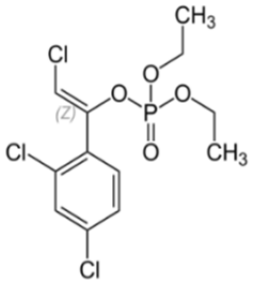
Atrazin	Struktura
Kemijska formula	$C_8H_{14}ClN_5$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	215,69
Izgled	Bezbojna krutina
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,19
Talište / $^{\circ}C$	175
Topljivost u vodi / mg/dm^3 pri $20\ ^{\circ}C$	33



Klorfenvinfos (CFP, tablica 12.) je pesticid, koji spada u skupinu organofosfata. To je insekticid koji se vrlo često koristio za kontroliranje kućnih štetočina poput muha, buha i grinja. Korištenje CFP zabranjeno je u EU i SAD-u. U Europi je zabranjen za korištenje u poljoprivredne svrhe za zaštitu bilja, osim u Švicarskoj gdje se koristi za zaštitu usjeva kukuruza. Iako je izvan upotrebe već duže vrijeme, CFP ostavlja tragove na ekosustav i na ljude, što je pokrenulo niz istraživanja o njegovim toksičnim svojstvima. U okoliš dolazi uslijed primjene pri čemu završava na zemlji i u površinskim vodama, a u podzemne vode dolazi kada ga kiše isperu iz zemlje. CFP u ljudsko tijelo dolazi prilikom njegove pripreme za korištenje ili prilikom same aplikacije ali i konzumiranjem hrane i vode koja je bila tretirana tim spojem. Posljedice trovanja su štetni utjecaji na rad srca, gušenje, znojenje, mučnina i povraćanje. Također prisutnost CFP u tijelu može utjecati na centralni živčani sustav te uzrokovati napetost, anksioznost, depresiju, oslabljeni rad respiratornog sustava i u konačnici komu.[68, 69]

Tablica 12. Fizikalno-kemijska svojstva klorfenvinfos.

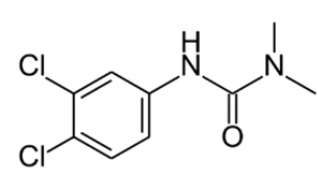
Klorfenvinfos	Struktura
Kemijska formula	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	359,56
Izgled	Tekućina boje jantara
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,36
Talište / $^{\circ}C$	-23
Topljivost u vodi / mg/dm^3 pri $20\ ^{\circ}C$	145

Diuron (DIU, tablica 13.) je pesticid, odnosno herbicid koji se koristi za uništavanje trava i korova prije i poslije žetve. Iako je slabo topljiv u vodi, podložan je bioakumulaciji zbog njegove izrazite kemijske stabilnosti. Sporo se otapa u vodi te uz kiše prolazi kroz zemlju sve do podzemnih voda, tako da se lako pronalazi u površinskim i u podzemnim vodama. Zbog njegove postojanosti u prirodi (vrijeme poluraspada je 370 dana), zagađenje okoliša s DIU je vrlo ozbiljan problem. Naveden je kao prioritarno onečišćivalo od strane Europske komisije u okviru Okvirne direktive o vodama. Diuron je široko upotrebljavani herbicid kojeg je Američka agencija za zaštitu okoliša proglasila potencijalnim karcinogenim spojem koji prijeti ljudima. U nekim državama poput Švedske, Danske, Njemačke i Ujedinjenog Kraljevstva korištenje DIU je zabranjeno zbog njegovog negativnog učinka na okoliš i zdravlje čovjeka. Istraživanja na životinjama dokazala su da diuron uzrokuje mnoge bolesti, na primjer da je genotoksičan, uzrokuje poremećaje endokrinog sustava te narušava sustav hormona.[70, 71]

Tablica 13. Fizikalno-kemijska svojstva diurona.

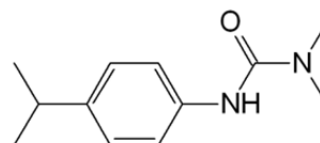
Diuron	Struktura
Kemijska formula	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	233,09
Izgled	Bijela krutina
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,48
Talište / $^{\circ}C$	158
Topljivost u vodi / mg/dm^3 pri $20\ ^{\circ}C$	42



Izoproturon (IPT, tablica 14.) je herbicid koji spada u skupinu fenil-urea i koristi se za uništavanje korova prije i poslije sjetve kod uzgoja žitarica. Zbog njegove široke primjene u agrokulturi, ostaci IPT su često detektirani u zemlji i usjevima. Pronalaženje IPT u usjevima predstavlja problem za ljudsko zdravlje stoga je potrebno naći načine kako ublažiti akumuliranje IPT u usjevima. IPT se smatra genotoksičnim i klasificiran je kao karcinogeni spoj od strane Europske komisije u okviru ODV-a. Topljiv je u vodi i blago hidrofoban dok se slabo adsorbira u tlo, a biljke ga vrlo lagano apsorbiraju. Jedan je od najkorištenijih herbicida na području Europe. Posljedica intenzivnog korištenja IPT je ta da je njegova koncentracija u nekim pitkim vodama veća od maksimalno dozvoljene koncentracije koja iznosi $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Ekotoksikološki nalazi upućuju na to da su IPT i njegovi metaboliti štetni za morske organizme, alge i mikroorganizme. Metaboliti IPT poput azobenzena i azoksibenzena pokazuju karcinogena djelovanja, stoga je potrebno razviti svijest o štetnosti izoproturona.[72, 73]

Tablica 14. Fizikalno-kemijska svojstva izoproturona.

Izoproturon	Struktura
Kemijska formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$
Molarna masa / g mol^{-1}	201,66
Izgled	Bezbojna krutina
Gustoća / g cm^{-3}	1,30
Talište / $^{\circ}\text{C}$	157
Topljivost u vodi / mg/dm^3 pri 22°C	5,0

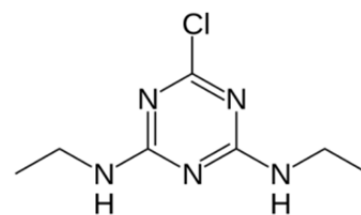


Simazin (SMZ, tablica 15.) je herbicid iz skupine triazina koji se koristi za uklanjanje širokolisnih korova i jednogodišnjih trava te dubokog korijenskog bilja. Koristi se i kao algicid. Biljke ga adsorbiraju iz tla te dovode do lišća gdje on obavlja svoju funkciju, zaustavlja fotosintezu i time uzrokuje odumiranje biljke. Kod sisavaca, SMZ uzrokuje poremećaj endokrinog sustava, također potiče razvoj enzima aromataze što povećava proizvodnju estrogena. SMZ je na listi 33 prioriteta onečišćivala u okviru Okvirne direktive o vodama. Iako je upotreba SMZ u Europi zabranjena 2004. godine, zbog njegove postojanosti, on se često pronalazi u okolišu godinama nakon što je zabranjen. SMZ se još uvijek upotrebljava u Australiji.[74]

Cibutrin (CYB, tablica 16.) je herbicid koji se koristi u bojama protiv obrastanja. Takve boje koriste se na brodovima kako bi se spriječio rast bakterija, makro algi, trava i drugih biljaka. Kao i kod drugih premaza, CYB se lagano ispušta iz boje u vodu kako bi uništio biljke i alge koje su se vezale za boju, stoga su najveće koncentracije CYB u brodskim lukama. Iz tog razloga je vrlo važno poznavati njegov utjecaj na život u vodama. CYB podliježe fotorazgradnji, a glavni produkt je 2-metil-tio-4-tert-butilamino-6-amino-s-triazin. Njegove povišene koncentracije zabilježene su u svim većim lukama. Djeluje inhibirajuće na rast morske trave. Novijim istraživanjima se ispituje toksični utjecaj CYB i njegovih razgradnih produkata na biljke i životinje u vodama.[75]

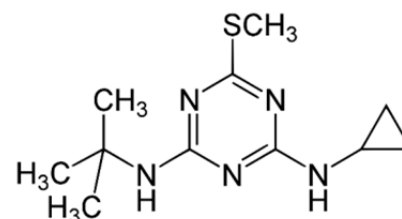
Tablica 15. Fizikalno-kemijska svojstva simazina.

Simazin	Struktura
Kemijska formula	$C_7H_{12}ClN_5$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	201,66
Izgled	Bijeli kristalni prah
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,32
Talište / $^{\circ}C$	225
Topljivost u vodi / mg/dm^3 pri 20 $^{\circ}C$	6,2



Tablica 16. Fizikalno-kemijska svojstva cibutrina.

Cibutrin	Struktura
Kemijska formula	$C_{11}H_{19}N_5S$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	253,37
Izgled	Bijeli kristalni prah
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,20
Talište / $^{\circ}C$	128
Topljivost u vodi / mg/dm^3 pri 25 $^{\circ}C$	7,0



2.2. METODE OBRADE VODA

Proizvodnja otpadne vode je jedini izvor vode koji će rasti s porastom populacije. Zbog toga se razvijaju različiti sustavi za oporavak otpadnih voda da bi se ona mogla ponovno upotrijebiti. Otpadne vode se obrađuju da bi se uklonile toksične tvari, patogeni mikroorganizmi i da bi se povećala biorazgradnja prisutnog organskog opterećenja. Način obrade otpadnih voda ovisi o količini i sastavu otpadne vode, mogućnosti ponovne upotrebe ili otpuštanju u vodotoke te ekonomskoj isplativosti. Metode obrade otpadne vode mogu se podijeliti na primarne, sekundarne i tercijarne.[76] Prilikom odabira prikladne tehnologije i ocjene djelotvornosti obrade za određeni tip otpadnih voda, važno je uzeti u obzir granične koncentracije pojedinih onečišćivala koje su određene zakonskim propisima. Sekundarne i tercijarne metode obrade otpadnih voda mogu se razvrstati na biološke, fizikalne i kemijske.[77,78]

Biološke metode, dijele se na aerobne i anaerobne, te imaju široku primjenu u obradi komunalnih i industrijskih otpadnih voda.[79-85] Biološka razgradnja provodi se razgradnjom aktivnim muljem koja pri odgovarajućim uvjetima ima široku primjenu, naročito u obradi komunalnih voda. Ipak, unatoč mnogim prednostima bioloških procesa kao što su jednostavnost, ekonomska opravdanost i održavanje, nedostatak je razgradnja toksičnih organskih spojeva koja nije moguća ili je veoma spora.[79] Još neki od ograničavajućih faktora za njihovu širu primjenu su visoka toksičnost svojstvena za organske tipove onečišćivala, otežano podešavanje procesnih uvjeta neophodnih za rast mikroorganizama te mala brzina razgradnje.[81, 83, 84]

Fizikalne metode obrade otpadnih voda, koje općenito predstavljaju transfer onečišćenja iz jednog medija u drugi, često su nedovoljno učinkovite i skupe, a rješavanje problema kao što su zbrinjavanje sekundarnog otpada i regeneracija adsorbensa dodatno smanjuju ekonomsku isplativost ovih procesa. Adsorpcija na aktivnom ugljenu ili nekom drugom adsorbensu jedan je od načina fizikalnog čišćenja vode od PO-a koji se koristi za uklanjanje teško razgradljivih organskih i anorganskih onečišćivala (kao što su PO i drugi aromatski spojevi, odnosno nitrati, sulfati i/ili teški metali). Koagulacija/flokulacija također može biti vrlo djelotvorna, ali je nužna obrada velikih količina nastalog sekundarnog otpada (mulj) što znatno poskupljuje sam proces obrade.[86-88]

Klasične kemijske metode pročišćavaju vodu procesima oksidacije i redukcije. U prošlosti se to najčešće radilo postupkom kloriranja, ali razvojem analitičkih tehnika nađeno je kako time nastaju toksičniji spojevi od onih koji su se primarno željeli obraditi.[89, 90] KMnO_4 se također može koristiti kao oksidans, ali njegovi glavni nedostaci su visoka cijena i nastanak mangan oksida koji se taloži na procesnoj opremi.[90] Kao potencijalno oksidacijsko sredstvo može se koristiti i ozon, prvenstveno zbog svoje jake oksidacijske moći ali i zbog toga što ujedno služi kao dezinficijens koji je moguće dozirati u nekoliko stupnjeva tokom procesa.[90] Također, upotreba H_2O_2 kao oksidansa za obradu voda je potencijalno rješenje, pogotovo uz prisutnost katalizatora koji onda značajno povećavaju djelotvornost obrade.[91]

Primjena naprednih oksidacijskih procesa kao alternative, kako klasičnim kemijskim procesima obrade otpadnih voda, tako i fizikalnim i biološkim procesima, danas se uvelike istražuje. Za razliku od klasičnih metoda obrade otpadnih voda, AOP-i se ubrajaju u grupu procesa obrade otpadnih voda gdje ne nastaju sekundarni otpadi, pa se njihovom primjenom smanjuje potreba za sekundarnom obradom. Također, odlikuje ih visoka djelotvornost razgradnje brojnih organskih tvari, što je rezultat neselektivnosti u odnosu na organska onečišćivala te velika brzina razgradnje koja je u mnogo slučajeva puno veća u odnosu na brzinu klasičnih metoda obrade.[80, 92-94]

2.2.1. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

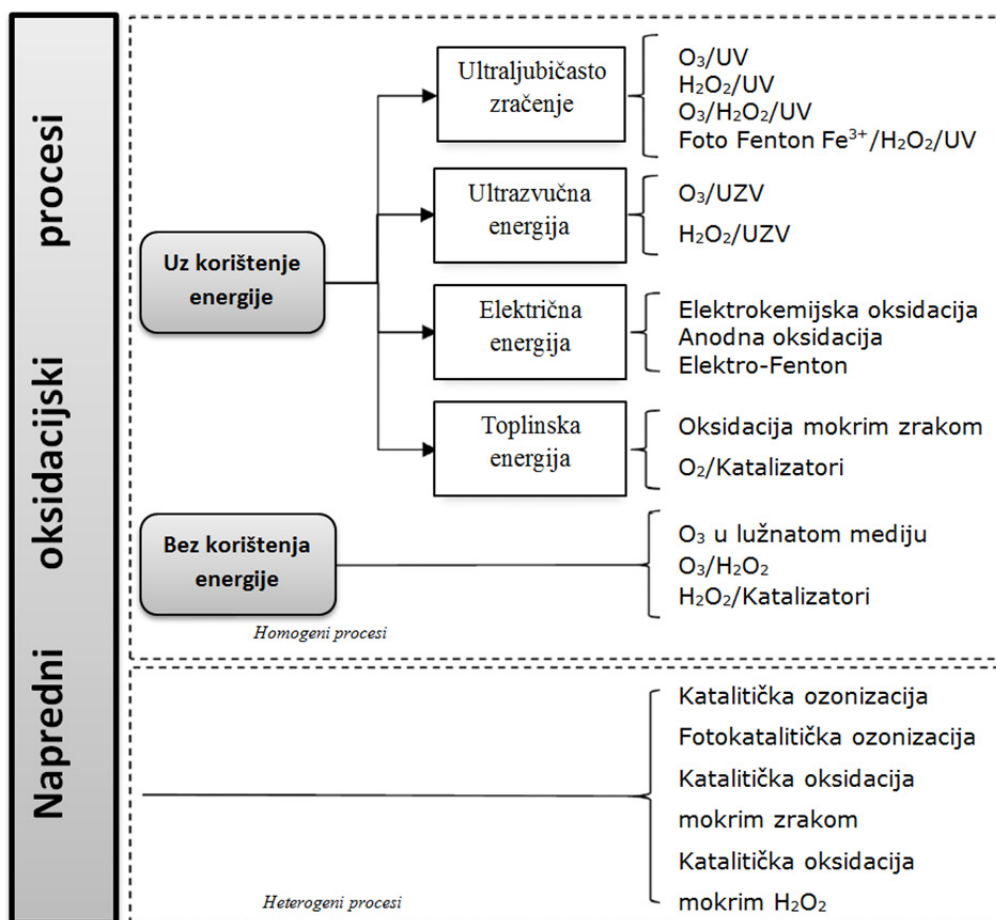
Alternativa tradicionalnim procesima obrade voda su napredni oksidacijski procesi.[95-97] Napredni oksidacijski procesi definiraju se kao procesi u kojima pod utjecajem energije, bilo kemijske, električne, mehaničke ili energije zračenja, dolazi do stvaranja vrlo reaktivnih radikala i to u količini dovoljnoj da oksidiraju većinu kompleksnih spojeva prisutnih u otpadnoj vodi pri uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. Radikalske vrste su obično reaktivnije od drugih oksidansa zbog većeg redoks potencijala (tablica 17).[98-107] AOP-i se dijele prema načinu nastanka radikala na: fotokemijske kemijske (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), procese potpomognute zračenjem, koji uključuju fotooksidacijske (UV-C/ O_3 , UV-C/ H_2O_2) i fotokatalitičke (TiO_2/UV , foto-Fenton) procese, električne („corona“, „glow“ ili hidrauličko pražnjenje) te mehaničke (ultrazvuk).[101-110] Daljnja podjela se

temelji na prisutnosti homogenih ili heterogenih reakcija, a homogeni procesi mogu dalje biti podijeljeni na one koji koriste vanjski izvor energije ili ne (slika 3).[111]

Razne organske tvari iz otpadnih voda su prepoznate kao potencijalna prijetnja za vodeni ekosustav i ljudsko zdravlje jer, iako su prisutni u niskim koncentracijama, lako se akumuliraju i nisu biorazgradivi. Upotreba AOP-a za uklanjanje raznih onečišćivala ima potencijalno široku primjenu, ali je još uvijek u području aktivnog razvoja te se i dalje naveliko proučava.

Tablica 17. Redoks potencijali nekih oksidacijskih sredstva.

Oksidans	Standardni redoks potencijal, V
Fluor, F ₂	3,03
Hidroksilni radikal, HO•	2,80
Sulfatni radikal, SO ₄ ^{-•}	2,60
Atomski kisik, O	2,42
Persulfatni anion, S ₂ O ₈ ²⁻	2,10
Ozon, O ₃	2,07
Vodikov peroksid, H ₂ O ₂	1,78
Perhidroksilni radikal, HO ₂ •	1,70
Permanganat, MnO ₄ ⁻	1,68
Klorov dioksid, ClO ₂	1,57
Hipoklorna kiselina, HClO	1,49
Klor, Cl ₂	1,36
Brom, Br ₂	1,09
Jod, I ₂	0,54



Slika 3. Klasifikacija naprednih oksidacijskih procesa

Nedostaci AOP-a su visoka cijena i specijalni zahtjevi s obzirom na sigurnost zbog upotrebe vrlo reaktivnih kemikalija (O₃, H₂O₂) i jakih izvora energije (UV lampe). Kod jako opterećenih industrijskih otpadnih voda (100-1000 mg C/L) primjena naprednih oksidacijskih procesa nije prikladna. Obrada takve vode je moguća, ali ekonomski neisplativa zbog znatnog porasta potrošnje relativno skupih reaktanata.

Ultraljubičasto zračenje ima veliku primjenu u fotokemijskim naprednim oksidacijskim procesima. Ono je dio elektromagnetskog spektra koje obuhvaća valne duljine 100-400 nm, a zbog svoje visoke energije, ima mogućnost raskidanja kemijskih veza unutar molekule. Mehanizam razgradnje organskih tvari UV zračenjem može biti direktan ili indirektan.[1, 8, 102, 106]

Direktnim mehanizmom molekula apsorbira energiju UV zračenja čime prelazi iz osnovnog u pobuđeno stanje. Razlika energija između osnovnog i pobuđenog stanja ovisi o

apsorbiranoj energiji $h\nu$, gdje je h Planckova konstanta, a ν frekvencija apsorbiranog zračenja. Molekula se u pobuđenom stanju zadržava vrlo kratko te se vraća u osnovno stanje ili se razgrađuje čime nastaju radikali:



Nastali radikali su jako reaktivni i podliježu različitim reakcijama kojima na kraju nastaju razgradni produkti manje molekulske mase.[112]

2.2.1.1. FOTOOKSIDACIJSKI PROCESI

Vodikov peroksid najkorišteniji je oksidans kada je u pitanju uklanjanje organskih onečišćivala iz voda.[113] Međutim reaktivnost vodikovog peroksida je ograničena kada su u pitanju visoke koncentracije spojeva poput kloriranih ugljikovodika i cijanida.[114] Oksidacijska moć vodikova peroksida može uvelike biti pojačana generiranjem hidroksilnih radikala kao posljedice pucanja veza između dva kisika u molekuli vodikovog peroksida. Ta veza se može prekinuti apsorbancijom fotona ultraljubičastog zračenja (energija odgovarajuća valnoj duljini 200-300 nm) dobivenih korištenjem nisko ili srednje-tlačnih živinih lampi.[1, 8, 11, 53, 66, 102, 105]

Primjena UV-C/H₂O₂ procesa za pročišćavanje pitkih i otpadnih voda je intenzivno istraživani proces prvenstveno zbog činjenice da je to najjednostavniji proces generiranja hidroksilnih radikala iz vodikovog peroksida putem direktne fotokemijske reakcije. Za njegovu uspješnu primjenu potrebno je prvo odrediti vrstu i koncentraciju onečišćivala u vodi te prisutnost anorganskih i organskih spojeva, tzv. „scavenger“ (engl. *scavenger*) koji mogu usporiti ili čak zaustaviti proces. Tako se danas UV-C/H₂O₂ proces naveliko primjenjuje pri uklanjanju mikro- i makro-onečišćivala iz pitke vode, pri obradi organskih toksičnih tvari prisutnih u nižim koncentracijama u podzemnim vodama, pri obradi malog volumena visokootpornih onečišćivala, za obradu vode koja se koristila za ispiranje onečišćenog tla, te za kontrolu lako hlapivih organskih tvari.[113]

Količina energije koja se oslobađa direktnom fotokemijskom reakcijom vodikovog peroksida pod utjecajem UV svjetlosti je vrlo visoka, pa teorijski nastaju dva hidroksilna radikala po apsorbiranom kvantu energije:[114]



Hidroksilni radikal dobiven na taj način reagira s PO-om te se formira razgradni produkt:[117]



U praksi, najveći doseg kvantnog zračenja pogodan za razvijanje hidroksilnih radikala je 0,5 mola H_2O_2 po Einsteinu.[115-117] Ta vrijednost je nazvana osnovna energija H_2O_2 fotolize. Većom energijom od te osnovne doći će do neželjene reakcije rekombinacije hidroksilnih radikala i ponovnog nastajanja vodikovog peroksida.

Sulfatni radikal ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), čiji redukcijski potencijal iznosi 2,60 V, smatra se jakim oksidansom, a dobiva se kao i hidroksilni radikal; osvjetljenjem UV zračenjem, odnosno apsorbancijom fotona na persulfatnom ionu:[118]



Slično hidroksilnim radikalima, sulfatni radikali su vrlo reaktivni s kratkim životnim vijekom. Međutim njihov mehanizam reakcije je drugačiji. Hidroksilni radikali, prilikom reakcije s organskom tvari, teže kidanju C=C veza ili uklanjanju vodika s C-H veze dok se mehanizam djelovanja sulfatnih radikala temelji na uklanjanju elektrona iz organske molekule pri čemu one prelaze u organski kation-radikal. Također, u UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sustavu može doći i do stvaranja hidroksilnih radikala, i to uz pomoć sulfatnih radikala prema slijedećim reakcijama:[119]



2.3. POKAZATELJI ONEČIŠĆENJA VODE

Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (Pravilnik) propisuju se granične vrijednosti emisija u tehnološkim otpadnim vodama prije njihova ispuštanja u okoliš, uvjeti privremenog dopuštenja ispuštanja otpadnih voda iznad propisanih količina i graničnih vrijednosti emisija, kriteriji i uvjeti prikupljanja, pročišćavanja i ispuštanja komunalnih otpadnih voda, metodologija uzorkovanja i ispitivanja sastava otpadnih voda, učestalost uzorkovanja i ispitivanja te slučajevi koji podliježu obvezi iz članka 65. stavaka 1. i 4. Zakona o vodama.[120] Također su Pravilnikom dani uvjeti za pojedine stupnjeve obrade voda:

1. „Prethodno pročišćavanje“ ili predtretmena je predobrada otpadnih voda u skladu sa zahtjevima za ispuštanje otpadnih voda u sustav javne odvodnje;
2. „Prvi stupanj pročišćavanja“ je obrada otpadnih voda fizikalnim i/ili kemijskim postupcima koji obuhvaćaju taloženje suspendiranih tvari ili druge postupke u kojima se BPK₅ ulaznih otpadnih voda smanjuje za najmanje 20% prije ispuštanja, a ukupne suspendirane tvari ulaznih otpadnih voda za najmanje 50%;
3. „Drugi stupanj pročišćavanja“ je otpadnih voda postupkom koji obuhvaća biološku obradu sa sekundarnim taloženjem i/ili druge postupke kojima se postižu zahtjevi za uklanjanje 90% ukupne suspendirane tvari ulaznih otpadnih voda, 70% BPK₅ te 75% KPK ulaznih otpadnih;
4. „Treći stupanj pročišćavanja“ je stroža obrada komunalnih otpadnih voda postupkom kojim se uz drugi stupanj pročišćavanja postižu zahtjevi za i/ili fosfor i/ili dušik.

Pravilnikom se daju i granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari koje se dijele

1. Fizikalno-kemijski pokazatelji (pH-vrijednost, temperatura, boja, miris, taloživa i suspendirana tvar)
2. Ekotoksikološke pokazatelje (Toksičnost na *Daphnia Magna* i bakteriju *Vibrio fisheri*)
3. Sumarni organski pokazatelji (BPK₅, KPK, TOC, ukupne masti i ulja, ukupni ugljikovodici, detergentski, lakohlapljivi aromatski ugljikovodici, adsorbilni organski halogeni...)
4. Tvari ili skupine tvari iz prioritetne liste (organski spojevi, pesticidi, policiklički aromatski ugljikovodici, teški metali...)

2.3.1. BIORAZGRADIVOST I TOKSIČNOST

Prioritetna onečišćivala su spojevi okarakterizirani kao relativno dobro topivi, niske biorazgradivosti i visoke toksičnosti.[76] Na zahtjev Europske unije, odnosno REACH uredbe potrebno je imati informacije o biorazgradivosti i toksičnosti kemikalija. REACH uredba prihvaćena je kako bi se poboljšala zaštita ljudskog zdravlja i okoliša s obzirom na opasnosti koje mogu predstavljati pojedine kemikalije.[22]

Zbog sve većeg društvenog interesa za okoliš, propisi o kakvoći vode sve su stroži. Najvažniji proces za uklanjanje biorazgradivih onečišćenja je biološki proces obrade kojim se složena organska onečišćenja razgrađuju do anorganskih produkata. Biorazgradivost govori o opterećenosti otpadnih voda te mogućnosti njenog pročišćavanja biološkim procesima obrade voda te se izražava kao omjer biokemijske potrošnje kisika u vremenu 5 dana (BPK_5) i kemijske potrošnje kisika (KPK). Klasifikacija opterećenosti vode prema biorazgradivosti je sljedeća: [94, 121, 122]

- $BPK_5/KPK \geq 0,5$ lako biološki razgradive otpadne vode;
- $BPK_5/KPK = 0,4 - 0,5$ prosječno biorazgradive otpadne vode;
- $BPK_5/KPK = 0,2 - 0,4$ sporo biorazgradive otpadne vode;
- $BPK_5/KPK < 0,2$ nerazgradive biološki otpadne vode.

Kemijska potrošnja kisika (KPK) je pokazatelj ukupnog organskog opterećenja u uzorku otpadne vode. KPK je veličina koja označava količinu otpadnih tvari u vodi koje se mogu oksidirati u smjesi kalijevog bikromata i sumporne kiseline na 150 °C u vremenu od 90 do 180 minuta. Izražava se kao masena koncentracija kisika potrebna za oksidaciju tvari koje su suspendirane u 1 L vode ($mg O_2/L$).[123] Prema pravilniku o izmjenama i dopunama pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 3/2016), granična vrijednost emisija za pokazatelj KPK iznosi 125 $mg O_2/L$.[120]

Biokemijska potrošnja kisika (BPK_5) označava količinu kisika (izraženu u $mg O_2/L$) potrebnu da se razgradi organska tvar u 1 L vode pomoću aerobnih bakterija, pri konstantnoj temperaturi od 20 °C tijekom pet dana. Kao pokazatelj kakvoće vode, BPK_5 se već duže vrijeme koristi samostalno. Ako otpadna voda s visokom vrijednosti BPK_5 dospije u vodeni

okoliš, bakterije iz vode će oksidirati organsku tvar i tako potrošiti kisik brže nego što se kisik otapa iz zraka te će na taj način ribe i ostali vodeni organizmi umrijeti zbog nedostatka kisika.[124] BPK_5 ovisi o većem broju faktora:

- vrsti mikroorganizama koji se nalaze u vodi,
- broju mikroorganizama koji se nalaze u vodi,
- vrsti otpadne tvari
- vrsti biokemijske razgradnje,
- ponudi hranjivih tvari za mikroorganizme,
- koncentraciji kisika,
- trajanju ispitivanja,
- vremenu potrebnom za razvoj mikroorganizama na otpadnim organskim tvarima,
- temperaturi
- osvjetljenju,
- opterećenosti bioloških procesa zbog prisutnosti spojeva koji djeluju otrovno i inhibicijski.

Prema pravilniku o izmjenama i dopunama pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 3/2016), granična vrijednost emisija za pokazatelj BPK_5 iznosi 25 mg O_2/L . [120]

Testovi toksičnosti se također koriste se u svrhu ocjenjivanja onečišćenja vodenih medija s obzirom da klasične fizikalne i kemijske metode ne mogu dati potrebne informacije o mogućem štetnom utjecaju onečišćivala na žive organizme. Postoje akutni i kronični testovi toksičnosti. Cilj akutnih testova je odrediti koncentraciju ili uvjete (npr. temperatura ili pH) pri kojoj ispitivani uzorak izaziva štetni učinak na skupinu testnih organizama tijekom kratkotrajne izloženosti pri kontroliranim uvjetima. Smrtnost je obično izražena kao srednja letalna koncentracija (LC_{50}), koja ubija, imobilizira ili inhibira 50% testnih organizama kroz definirani vremenski period (npr. 15-30 min, 24-96 h...). [71, 125] Ako se radi o inhibiciji, koriste se oznake $IC_{50\%}$ ili TU (engl. *toxicity units*, $TU = 100/IC_{50\%}$). $IC_{50\%}$ označava koncentraciju onečišćivala koje uzrokuje inhibiciju testnih organizama od 50%.

Kao test organizmi se koristi liofilizirana bakterija *Vibrio fischeri*. To je bioluminiscentna, Gram negativna bakterija koja živi kao simbiot u bioluminiscentnim

ribama i u svjetlosnim organima lignji. Danju i noću prirodno emitira svjetlost ujednačenog intenziteta kao sastavni dio svog metabolizma. Uzrok tome je enzim luciferaza. Mjerenjem intenziteta emitirane svjetlosti moguće je utvrditi svako oštećenje bakterijskog metabolizma koje je nastalo kao posljedica djelovanja toksina.[126-128]

2.4. ALATI ZA SIMULACIJU OBRADU I KVALITETE VODE

2.4.1. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA

Ekperimentiranje podrazumijeva promjenu nezavisne varijable kako bi se procijenio utjecaj promjene na zavisnu varijablu. Ekperimentiranje najčešće zahtjeva izradu plana eksperimenta i statističku obradu podataka. U tu svrhu se koriste metode statističkog planiranja eksperimenta (engl. *Design of Experiments*, DoE). Ekperimentalnim dizajnom često se smanjuje broj eksperimenata sa ciljem da se iz malog broja ekperimentalnih podataka dobije maksimalna količina informacije. Dobro dizajnirani ekperiment će imati jasno definiran cilj, mogućnost procjene pogreške, dovoljnu preciznost i mogućnost raspoznavanja različitih utjecaja korištenjem matematičkih pristupa poput nasumičnih blokova (engl. *Randomized Blocks*), latinskih kvadrata (engl. *Latin Squares*), potpunog faktorskog plana (engl. *Full Factorial Plan*), djelomičnog faktorskog plana (engl. *Fractional Factorial Plan*) i drugih.[129]

Prvi korak dizajniranja eksperimenta je odabir jedne ili više veličina koje najbolje opisuju djelovanje sustava kao cjeline. Te veličine se nazivaju zavisnim varijablama. Također treba odrediti i nezavisne varijable, tj. one veličine čije promjene imaju utjecaj na zavisnu varijablu; nezavisne varijable nazivaju se često i faktorima, k . Broj vrijednosti koje faktor može poprimiti je najčešće ograničen i malen. Faktori mogu biti kvalitativni (kategorički) ili kvantitativni (numerički), ali moraju biti diskretni. Broj različitih vrijednosti koje faktor može poprimiti naziva se nivo, L . Broj i složenost eksperimenata ovisi o broju faktora i nivoa svakog od faktora. Broj nivoa je obično jednak za sve faktore, ali postoje DoE metode koje omogućavaju različit broj nivoa za svaku varijablu.

Potpuni faktorski plan je najčešće korištena metoda ekperimentalnog dizajna. Najjednostavnija forma, potpuni faktorski plan s dva nivoa, sastoji se od k faktora i dva nivoa za svaki faktor. Korištenjem izraza za računanje veličine uzoraka $N(L, k) = L^k$, za potpuni

faktorski plan s dva nivoa vrijedi $N=2^k$, odnosno dobiva se matrica s 2^k različitih eksperimenata. Ova dva nivoa nazivaju se gornjim i donjim nivoom i obično se označavaju sa +1 i -1. Vrijednost 0 pripisuje se središnjoj točki u kojoj svi faktori imaju vrijednost na sredini između odgovarajućeg gornjeg i donjeg nivoa. Nakon utvrđivanja broja potrebnih eksperimenata i njihovog provođenja, dobivene rezultate potrebno je obraditi. Za to se često koristi metodologija odzivnih površina (engl. *Response Surface Methodology*, RSM). U ovu svrhu mogu se koristiti samo neke metode eksperimentalnog dizajna, a jedna od njih je i potpuni faktorski plan.[1, 11, 130]

2.4.2. METODA ODZIVNIH POVRŠINA

Metoda odzivnih površina sastoji se od grupe matematičkih i statističkih tehnika korištenih za razvoj funkcionalne ovisnosti između odziva, y , i broja nezavisnih varijabli: x_1, x_2, \dots, x_n . Funkcionalna ovisnost je polinom, obično nižeg stupnja, kojeg možemo opisati jednadžbom:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \varepsilon \quad (7)$$

gdje ε predstavlja šum ili pogrešku u odzivu y . Kod 3D sustava s dvije nezavisne varijable x_1 i x_2 površina dobivena iz $f(x_1, x_2)$ naziva se odzivnom površinom i može se prikazati grafički, kao trodimenzionalni graf ili kao graf kontura. Uobičajeno se koriste u metodi odzivnih površina nekoliko tipova modela: linearni, odnosno model prvog stupnja, kvadratični, odnosno model drugog stupnja, kubični... Ono što je prednost modela drugog stupnja u odnosu na modele prvog stupnja je to što može znatno poboljšati optimizacijski proces zbog međusobnih interakcija varijabli i zakrivljenosti površine koju opisuje. Za slaganje modela drugog stupnja može se koristiti potpuni faktorski plan koji uključuje sve glavne utjecaje i međudjelovanja prema izrazu (8):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon' \quad (8)$$

gdje su:

- y odabrani odziv procesa (zavisna varijabla),
- k broj nezavisnih varijabli,
- x_i kodirane nezavisne varijable,
- i i j indeks podataka u uzorku,

- β_0 nulti član (odsječak),
- β_i koeficijent linearnog utjecaja (prvog reda),
- β_{ii} koeficijent kvadratnog utjecaja (drugog reda),
- β_{ij} koeficijent interakcije,
- ε' slučajna pogreška.

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

Metoda odzivnih površina ima široku primjenu. Najviše se koristi za optimiranje procesa, odnosno određivanje vrijednosti faktora pri kojima se ostvaruje najbolja ili tražena vrijednost odziva. Osim toga, primjenjuje se za utvrđivanje vrijednosti faktora procesa koji zadovoljavaju određene procesne uvjete rada s obzirom na ciljani raspon vrijednosti.[130]

2.4.3. MATEMATIČKO-MEHANISTIČKO MODELIRANJE

Poznato je da brzina kemijske reakcije ne ovisi samo o broju sudara, već i o uspješnosti sudara čestica. Postoje mnogi faktori koji utječu na brzinu kemijske reakcije, a oni su:

- priroda reaktanta,
- koncentracija reaktanta,
- temperatura,
- dodirna površina,
- utjecaj katalizatora,
- utjecaj zračenja,
- mehanizam reakcije.

Stoga je, za bolje poznavanje same reakcije i njene brzine potrebno obratiti pažnju i na uvjete u kojima se reakcija odvija.[131]

Kemijske reakcije prvog reda su one u kojima jedan reaktant svojim raspadom ili pretvorbom daje produkte. Brzinu takve reakcije općenito definiramo kao promjenu početne koncentracije tvari u vremenu. Postoje tri vrste reakcija prvog reda:[131]

1. Radioaktivni raspad,
2. Reakcije prijelaza,
3. Reakcije disocijacije.

Reakcije prijelaza su reakcije u kojima tvar A s vremenom prelazi u tvar B i možemo ih opisati reakcijom (jednadžba 9).



Tijekom reakcije, koncentracija tvari A smanjuje se uz istovremeno povećavanje koncentracije tvari B, što je može opisati jednadžama 10 i 11.

$$\frac{dc(A)}{dt} = -k \cdot c(A) \quad (10)$$

$$\frac{dc(B)}{dt} = k \cdot c(A) \quad (11)$$

Vidljivo je da konstanta brzine reakcije u jednadžbi 10 ima negativni predznak ($-k$), što označava smanjenje koncentracije tvari A smanjuje u vremenu. Obrnuto je u slučaju tvari B (jednadžba 11). Važno je napomenuti da je kod ovih reakcija količina tvari u zatvorenom sustavu konstantna:

$$c(A)_t + c(B)_t = \text{konst.} \quad (12)$$

Disocijacija je reakcija u kojoj se jedna molekula rastavlja na manje komponente, bile to manje molekule ili ioni. Takvu reakciju možemo prikazati hipotetskom kemijskom reakcijom (jednadžba 13).



U ovom slučaju vidi se da je brzina nastajanja tvari B i C proporcionalna brzini nestajanja tvari A što se može prikazati jednadžbom 14:

$$-n \frac{dc(A)}{dt} = \frac{dc(B)}{dt} = n \frac{dc(C)}{dt} \quad (14)$$

odnosno:

$$\frac{dc(A)}{dt} = -k \cdot c(A) \quad (15)$$

$$\frac{dc(B)}{dt} = n \cdot k \cdot c(A) \quad (16)$$

$$\frac{dc(C)}{dt} = k \cdot c(A) \quad (17)$$

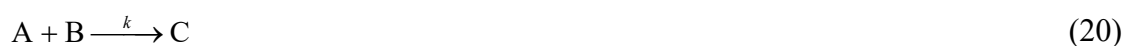
Za razliku od prethodnog primjera, ovdje treba uzeti u obzir bilancu količine tvari u sustavu:

$$n \cdot c(A)_t + c(B)_t = \text{konst.} \quad (18)$$

$$c(A)_t + c(C)_t = \text{konst.} \quad (19)$$

Kemijske reakcije drugog reda su bimolekularne reakcije kojima je brzina proporcionalna umnošku koncentracija reaktanata ili koncentraciji reaktanta na kvadrat.

Nepovratne kemijske reakcije drugog reda iskazane kao jednostavne bimolekularne reakcije mogu se opisati jednadžbom 20 [132].



Brzina reakcije daje informaciju koliko reaktanta se troši u jedinici vremena, odnosno koliko produkta nastaje u jedinici vremena, a za reakciju drugog reda može se opisati sljedećim izrazima:

$$\frac{dc(A)}{dt} = -k \cdot c(A) \cdot c(B) \quad (21)$$

$$\frac{dc(B)}{dt} = -k \cdot c(A) \cdot c(B) \quad (22)$$

$$\frac{dc(C)}{dt} = k \cdot c(A) \cdot c(B) \quad (23)$$

Iz izraza 21 i 22 vidljivo je da se kemijskom reakcijom opisanom jednađbom 20 koncentracija reaktanata A i B smanjuje, a povećava koncentracija produkta C (jednađba 23). Zbrojevi koncentracija tvari A i C, odnosno B i C su konstantni u svakom trenutku reakcije t . Kao i u prijašnjim primjerima, uz te uvjete može se razmatrati samo jednađba 23 u kojoj se može provesti supstitucija sljedećim dvama izrazima:[132]

$$c(A) = c(A_0) - c(C) \quad (24)$$

$$c(B) = c(B_0) - c(C) \quad (25)$$

pri čemu se dobije izraz:

$$\frac{dc(C)}{dt} = k \cdot [c(A_0) - c(C)] \cdot [c(B_0) - c(C)] \quad (26)$$

Složeniji slučaj prethodno navedene bimolekularne reakcije je kombinacija reakcije i njene reverzibilne reakcije (povratne reakcije drugog reda) koje su prikazane izrazima (27) i (28):



Slijedi da se ukupno zbivanje u sustavu može prikazati izrazom:



iz čega se dobiju sljedeće diferencijalne jednađbe:

$$\frac{dc(C)}{dt} = k_1 \cdot c(A) \cdot c(B) - k_2 \cdot c(C) \quad (30)$$

$$\frac{dc(A)}{dt} = -k_1 \cdot c(A) \cdot c(B) + k_2 \cdot c(C) \quad (31)$$

$$\frac{dc(B)}{dt} = -k_1 \cdot c(A) \cdot c(B) + k_2 \cdot c(C) \quad (32)$$

Jasno je da se kod reakcije smjera 1 smanjuje koncentracija komponentata A i B, a povećava koncentracija komponente C, dok je kod reakcije suprotnog smjera (smjer 2) obrnuto. Povećanje, odnosno smanjenje koncentracije pojedinih komponentata ukazuje dakle na smjer odvijanja reakcije. Također, i u ovom slučaju vrijedi da su sume koncentracija komponenti A i C, odnosno B i C, konstantne u svakom trenutku odvijanja reakcije, t . Uz te se uvjete može promatrati samo prva jednadžbu uz supstituciju koncentracija tvari A i B pri čemu se dobije izraz:[132]

$$\frac{dc(C)}{dt} = k_1 \cdot [c(A_0) - c(C)] \cdot [c(B_0) - c(C)] - k_2 \cdot c(C) \quad (33)$$

Mehanističko se modeliranje provodi za ispitivanje procesa izvan ispitivanih granica sustava. Modeli se razvijaju iz običnih diferencijalnih jednadžbi (engl. *ordinary differential equations*, OED) koje opisuju bilancu tvari u sustavu koje se rješavaju numeričkim metodama. Prema literaturi o kemizmu procesa razgradnje organskih tvari naprednim oksidacijskim procesima, razvijeni su matematički modeli za kinetiku razgradnje PO-a UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesima.[12, 13, 133]

Prilikom definiranja matematičkog modela pretpostavljena su idealizirana stanja. Tijekom procesa ne dolazi do promjene gustoće reakcijske smjese, što znači da je volumen smjese stalan i neovisan o vremenu. U modelu idealnog šaržnog reaktora pretpostavljena je konstantna temperatura, dok sastav reakcijske smjese ovisi o vremenu. Sastav reakcijske smjese u svakoj točki je isti, pa se jednadžbe bilance tvari mogu postaviti za reaktor kao cjelinu.[134]

Direktnom fotolizom pod UV-C zračenjem teorijski nastaju dva hidroksilna odnosno sulfatna radikala (reakcije (2) i (4)). Ali uz to, dio energije zračenja razgrađuje i PO reakcijom (34).[135]





Hidroksilni ili persulfatni radikali, dobiveni na taj način reagira s PO-om te se formiraju razgradni produkti.



Ukupna brzina reakcije razgradnje PO-a kombiniranom fotooksidacijom je tada:

$$r_T = -\frac{dc_{\text{PO}}}{dt} = r_{\text{UV}} + r_{\text{OX}} + r_R \quad (36)$$

gdje su:

1. r_R ukupna brzina razgradnje PO potaknuta radikalnim mehanizmom razgradnje izražena kao:

$$r_R = k + c_M + c_{\text{rad}} \quad (37)$$

2. r_{UV} je brzina reakcije razgradnje PO-a UV zračenjem izražena na osnovi Lambertovog zakona kao:[81 Kusic]

$$r_{\text{UV}} = -\frac{dc_{\text{PO}}}{dt} = \phi_i F_i I_0 \left[1 - e^{-2,303 \cdot L \cdot \sum \epsilon_j c_j} \right] \quad (38)$$

(gdje je L efektivni put zračenja, ϕ_i doseg kvantnog zračenja, F_i je frakcija absorbiranog zračenja, molarnog absorpcijskog koeficijenta pojedine specije u vodi ϵ_j te je c_j koncentracija PO-a).

3. r_{OX} je brzina razgradnje oksidansa.

Bez obzira na mehanizam reakcija $\text{HO}\cdot$ s PO-om, brzina reakcije se izražava općenito kao:

$$r_C = -\frac{dc_{\text{PO}}}{dt} = k_{\text{rad,PO}} + c_{\text{rad}} + c_{\text{PO}} \quad (39)$$

gdje je $k_{\text{rad,PO}}$ konstanta brzine reakcije.

Ako se u obzir uzme pretpostavka da je koncentracija PO puno veća od koncentracije radikala ($c_{PO} \gg c_{rad}$), tada se izraz (39) može pojednostavniti prelazeći sa reakcije drugog reda na reakciju pseudo-prvog reda:

$$r_c = -\frac{dc_{PO}}{dt} = k_0 + c_{PO} \quad (40)$$

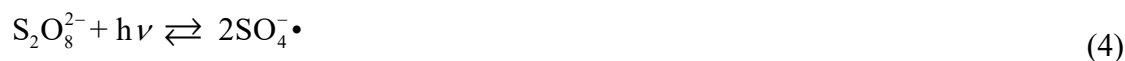
gdje je

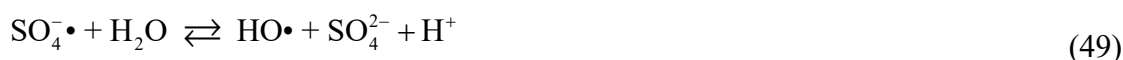
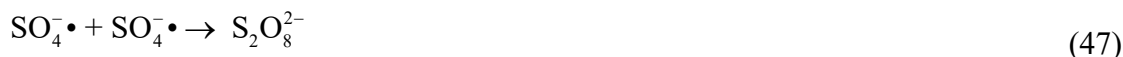
$$k_0 = k_{rad,PO} \cdot c_{rad} \quad (41)$$

Integriranjem izraza (40) u intervalu od t_0 do t dobiva se izraz:

$$-\ln\left(\frac{c_{PO,t}}{c_{PO,0}}\right) = k_0 \cdot t \quad (42)$$

Kada su u pitanju napredni oksidacijski procesi stvari postaju kompliciranije. Sustav se ne svodi na jednostavnu reakciju poput onih u ranije opisanim jednadžbama (9-33) već u sustavu postoji čitav niz mogućih reakcija. Svaka reakcija koja utječe na koncentraciju reaktanata utječe i na ukupnu kinetiku. U UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ sustavima dolazi do generiranja radikala HO• i SO₄⁻• koji su odgovorni za razgradnju organske tvari u otopini. U idealnom slučaju radikali i organske molekule bi reagirali u stehiometrijskom omjeru, međutim zbog složenosti sustava i utjecaja vanjskih faktora dolazi do niza reakcija. U nastavku su prikazane neke od mogućih radikalskih reakcija kod UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ sustava:





Reakcije (2) i (4) su reakcije u kojima nastaju hidroksilni i sulfatni radikali. U lužnatom mediju sulfatni radikal može biti pretvoren u hidroksilni prema reakciji (48). Također prisutni kloridi u otopini mogu utjecati na brzinu kemijske reakcije. Prema reakciji (51), sulfatni radikal u reakciji sa kloridnim ionom daje klorov radikal. Reaktivnost klorovog radikala će ovisiti o njegovoj selektivnosti, što znači da ako klorov radikal ima afinitet prema određenom spoju koji želimo ukloniti, ova reakcija će biti poželjna i ona će povećavati ukupnu kinetiku reakcije. Međutim, ako njegov afinitet prema spoju nije izražen onda je ova reakcija nepoželjna. Također, hidroksilni radikal može reagirati sa kloridnim ionom prema reakciji (50) pri čemu nastaje $\text{ClOH}\cdot$ koji može prijeći u Cl^- i $\text{HO}\cdot$, $\text{Cl}_2\cdot$ ili $\text{HClOH}\cdot$. Uglavnom su nastale vrste manje reaktivne od hidroksilnih radikala pa su samim time nepoželjna pojava u sustavu. Do nastanka spomenutih radikala dolazi kada je povišena koncentracija klorida ili visoka pH-vrijednost. Međutim pri neutralnom pH i koncentracijama klorida manjim od 100 mg L^{-1} ovaj efekt je zanemariv.[89, 114] Sličan efekt se javlja i kod povišene koncentracije karbonata u sustavu što opet dovodi do nastajanja manje reaktivnih vrsta.

Svi prethodno navedeni efekti utječu na ukupnu kinetiku sustava. Zato se za određivanje kinetike drugog reda koristi tzv., kompetitivna kinetika. Kompetitivna kinetika određuje se uz pomoć spoja poznate kinetike (referentni spoj, RS) za kojeg se smatra da ima

veliki afinitet prema hidroksilnim i sulfatnim radikalima. U tom slučaju utjecaji stranih molekula se mogu zanemariti. Kinetika drugog reda se računa prema jednadžbi 52:[136]

$$k_{R,S} = k_{R,RS} \cdot \left(\frac{\ln\left(\frac{c_t(S)}{c_0(S)}\right)_T - \ln\left(\frac{c_t(S)}{c_0(S)}\right)_{UV-C}}{\ln\left(\frac{c_t(RS)}{c_0(RS)}\right)_T - \ln\left(\frac{c_t(RS)}{c_0(RS)}\right)_{UV-C}} \right) \quad (52)$$

koja se često piše u pojednostavljenom obliku:

$$k_{R,S} = k_{R,RS} \cdot \left(\frac{k(S)_T - k(S)_{UV-C}}{k(RS)_T - k(RS)_{UV-C}} \right) \quad (53)$$

gdje je $k_{R,S}$ kinetika drugog reda (konstanta brzine reakcije) reakcije spoja S s određenom vrstom radikala R, a $k_{R,RS}$ kinetika drugog reda razgradnje referentnog spoja poznate kinetike drugog reda (RS) koja također ovisi o upotrijebljenom radikalu R. Omjer trenutne koncentracije tvari, c_t , i njene koncentracije na početku, c_0 , povezan je s brzinom njene razgradnje, a indeksi T i UV-C predstavljaju ukupni utjecaj na razgradnju (UV i oksidans), odnosno utjecaj samog UV zračenja. Ukoliko se omjer razlika kinetika razgradnje tretiranog spoja i referentnog spoja prikaže grafički, trebao bi se dobiti pravac čija vrijednost nagiba pomnožena s konstantom referentnog spoja daje vrijednost kinetike drugog reda.[136]

2.4.4. QSAR MODELIRANJE

Fizikalna, kemijska, ali i biološka svojstva tvari mogu se dovesti u vezu s molekulskom strukturom tvari. Međutim, za predviđanje svojstva tvari potrebno je identificirati vezu između molekulske strukture i promatranog svojstva. U idealnom se slučaju veza izražava kvantitativno, a za dobivanje statistički značajne veze potreban je relativno velik skup parametara koji opisuju željeno svojstvo (poradi kompleksnosti odnosa).[136-138]

Razvoj metodologija za predviđanje svojstava na temelju molekulske strukture tvari, odnosno formiranje kvantitativnih odnosa strukture i biološke aktivnosti (engl. *quantitative structure–activity relationships*, QSAR) predstavlja vrijedan alat u razvoju predviđanja biološke aktivnosti, razvoju novih lijekova kao i za procjenu rizika za okoliš (npr.

predviđanjem toksičnosti). Po uzoru na QSAR metodologiju, započeo je razvoj modela kojima se na temelju molekulske strukture predviđaju fizikalno-kemijska svojstva poput vrelišta, eksplozivnih svojstava, točke samozapaljenja, topljivosti, viskoznosti itd.

U osnovi metodologije potrebno je molekulske strukture tvari opisati numeričkim veličinama koje se nazivaju deskriptori te potom pronaći kvantitativni odnos između deskriptora i fizikalno-kemijske veličine ili aktivnosti. Mjerenja moraju omogućiti veliku količinu preciznih, ponovljivih i usporedivih podataka o mjerenoj veličini kako bi se dobio dovoljno velik skup podataka za izradu statistički značajnog modela.[139, 140]

2.4.4.1. Molekulsko modeliranje

Za razvoj QSAR modela potrebna su dva skupa podataka: prvi sadržava vrijednosti promatrane aktivnosti, dok se u drugom nalaze vrijednosti deskriptora.

Deskriptori mogu biti teorijski ili empirijski. Izvode se iz prikaza strukture molekule, a kako bi se na temelju te molekulske strukture mogli izračunati molekulu je potrebno prikazati na ispravan način. Dobivena informacija ovisi o samom načinu prikaza strukture, stoga se za tu namjenu koriste posebno osmišljeni programski paketi za molekulsko modeliranje: ChemOffice, Hyperchem, Avogadro, ili neki drugi.[141, 142] Virtualni prikaz strukture poželjno je što više približiti stvarnom te se stoga nekom od metoda molekulskog modeliranja traži se konformer s najnižom energijom, tj. optimira se struktura molekule.[143]

Molekulsko modeliranje dijele se na *metode polja sila* i *kvantno-mehaničke metode*. Metode polja sila primjenjuju zakone klasične fizike na jezgre atoma, bez eksplicitnog razmatranja elektrona, dok kvantno-mehaničke metode primjenjuju zakone kvantne fizike te se za opisivanje molekula razmatra elektronska struktura, a energija molekule dobiva se rješavanjem Schrödingerove jednadžbe.[144, 145] Ove metode nisu jednako primjenjive u svim situacijama. Odabir metode ovisi o više čimbenika:[146]

- prirodi molekule,
- vrsti željene informacije,
- dostupnosti eksperimentalnih parametara (za neke metode),
- računalnim resursima.

2.4.4.2. Poluempirijske metode

Poluempirijske metode znatno su pojednostavljene uvođenjem mnogih aproksimacija i eksperimentalno dobivenih (empirijskih) parametara. S obzirom na aproksimacije koje su uključene u proračun, postoji nekoliko poluempirijskih metoda: AM1, RM1, PM3, PM5, PM6, PM7, MNDO....[147]

AM1 metoda (engl. *Austin method 1*) je poluempirijska metoda koja uvodi značajno pojednostavljenje jer razmatra samo valentne elektrone čime je značajno smanjena kompleksnost procesa optimiranja, a time i trajanje proračuna. Također se koriste parametarske funkcije za neke članove Hamiltonijana, što dodatno skraćuje trajanje proračuna. Parametarske funkcije razvijene su korištenjem eksperimentalnih podataka kao što je entalpija nastajanja, pri čemu se funkcija optimira sve dok rezultirajući proračuni ne reproduciraju eksperimentalno određena svojstva molekula.[148] Najveća prednost AM1 metode je što zahvaljujući brojnim aproksimacijama omogućava proračune za različite spojeve u prihvatljivom vremenu, kao i proračune za velike molekulske sustave. AM1 metoda je parametrizirana za većinu elemenata glavnih grupa, a razvijeni su i parametri za mnoge prijelazne metale.[149]

Iz optimiranih struktura računaju se poluempirijski kvantno-mehanički deskriptori, tj. teorijski strukturni parametri tvari kao što su ionizacijski potencijal, energija najviše zauzete orbitale (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) i energija najniže slobodne orbitale (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO), dipolni moment i entalpija nastajanja. Detaljnije informacije o strukturnim karakteristikama izvode se iz optimiranih struktura koristeći izračunate molekulske deskriptore uključujući konstitucijske, topološke, empirijske i geometrijske deskriptore, deskriptore vezane uz naboj te mnoge druge vezane uz 2D i 3D prikaze molekulskih struktura, kao i funkcionalne skupine i fizikalna svojstva.[150]

Svaki deskriptor uzima u obzir jedan mali dio kemijske informacije sadržane u stvarnoj molekuli. Budući da se novijim istraživanjem dobivaju nova saznanja o kemijskim i biološkim sustavim, broj deskriptora kontinuirano se povećava, pa tako postoje programski paketi pomoću kojih je moguće izračunati više od 6000 deskriptora (npr. Dragon 6, Talete).[151]

Molekulski deskriptori izvedeni iz kemijske formule tvari, tj. najjednostavnijeg prikaza molekule, nazivaju se 0D deskriptorima. Daljnjim porastom kompleksnosti prikaza molekule dobivaju se 1D, 2D, 3D i 4D deskriptori. 1D molekulski deskriptori dobivaju se iz liste strukturnih fragmenata molekule i za njihov izračun nije potrebno potpuno poznavanje molekulske strukture. Prema tome, 0D i 1D deskriptori lako se interpretiraju, a za njihovo izračunavanje nije potrebno optimirati geometriju molekulske strukture.

2D deskriptori uzimaju u obzir kemijske veze između atoma u molekuli, a dobivaju se iz topološkog prikaza koji se naziva molekulski graf. Molekulski graf opisuje veze između atoma ne uzimajući u obzir metričke parametre.

3D molekulski deskriptori računaju se na temelju trodimenzionalnog prikaza molekule, pri čemu se uzima u obzir priroda atoma te veze među njima, ali i njihova prostorna konfiguracija. Molekula se definira vrstom atoma od kojih je sačinjena te njihovim (x , y , z)-koordinatama, a takav prikaz molekule naziva se geometrijskim prikazom.

4D deskriptori dobivaju se iz stereoelektronskog prikaza molekule koji potječe od raspodjele elektrona i interakcije molekule koje karakteriziraju prostor oko nje (polje molekulskih interakcija).[152]

2.4.4.3. Genetički algoritam

Genetički algoritmi oponašaju biološku evoluciju u postupku optimizacije složenih problema, a njihova najvažnija karakteristika je da koriste populaciju potencijalnih rješenja. Za genetički algoritam može se ustanoviti sljedeće:

- (i) postoji populacija jedinki,
- (ii) neke jedinke su bolje (bolje prilagođene okolini),
- (iii) bolje jedinke imaju veću vjerojatnost preživljavanja i reprodukcije,
- (iv) svojstva jedinki zapisana su u kromosomima pomoću genetičkog koda,
- (v) djeca nasljeđuju svojstva roditelja i
- (vi) može doći do mutacije jedinke.

U genetičkom algoritmu kromosom predstavlja apstraktan prikaz rješenja, a sastoji se od niza znakova (gena). Početna populacija obično se stvara slučajnim uzorkovanjem prostora. Funkcija cilja, odnosno funkcija čiji maksimum ili minimum se traži, koristi se za procjenu valjanosti pojedinih jedinki (tj. kromosoma) u populaciji. Na temelju vrijednosti funkcije cilja odabiru se bolje jedinke (kromosomi) i one sudjeluju u stvaranju nove generacije. Izmjena gena tijekom reprodukcije naziva se križanjem. Križanjem se stvaraju potomci koji su kombinacija svojih roditelja, a mali dio kromosoma može se izmijeniti mutiranjem. Proces izdvajanja najsposobnijih jedinki unutar svake generacije naziva se selekcijom. Njome se određuju jedinke na kojima će se primijeniti genetički operatori križanja i mutiranja pri čemu nastaju njihovi potomci. Stvoreni potomci čine novu populaciju čime je zatvoren jedan genetički ciklus. Na novonastaloj populaciji ponavlja se proces vrednovanja jedinki, selekcije, križanja i mutacije, tj. provodi se novi genetički ciklus. Ciklusi genetičkog algoritma ponavljaju se dok se ne dostigne predefiniрани kriterij zaustavljanja. Izvođenje genetičkog algoritma može se poboljšati korištenjem elitizma, pri čemu se u novu populaciju osim potomaka dodaju i roditelji (najbolje jedinke iz prethodnog genetičkog ciklusa) čime se sprječava gubitak već pronađenih kvalitetnih rješenja.[153]

2.4.4.4. Viševeličinska linearna regresija

Linearna regresija je matematička metoda kojom se kvantificira odnos između jedne zavisne i jedne ili više nezavisnih varijabli. Linearna regresija između jedne zavisne i jedne nezavisne varijable naziva se jednostavnom linearnom regresijom, a ukoliko je uključeno dvije ili više nezavisnih varijabli naziva se višestrukom linearnom regresijom (engl. *multiple linear regression*, MLR). MLR model pretpostavlja da je zavisna varijabla y povezana s nezavisnim varijablama (x_1, x_2, \dots, x_k) prema sljedećem izrazu:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i,1} + \beta_2 x_{i,2} + \dots + \beta_k x_{i,k} + \varepsilon_i \quad (54)$$

pri čemu indeks i označava broj slučaja, β su regresijski koeficijenti (parametri modela), a ε_i i -ti rezidual (pogreška relacije).[154] Parametri modela mogu se procijeniti raznim metodama koje se međusobno razlikuju u složenosti računa, robusnosti i teorijskim pretpostavkama, a najčešće se koristi metoda najmanjih kvadrata.[155] U slučaju kad postoji

velik skup potencijalnih varijabli, neophodno je isključiti suvišne jer one mogu otežati identifikaciju značajnih efekata.[155]

2.4.4.5. Unutarnja validacija QSAR modela

Ukoliko nije dostupan vanjski skup za validaciju modela, može se primijeniti postupak nazvan unakrsna validacija (engl. *cross-validation*). Iz skupa eksperimentalnih podataka namijenjenih za modeliranje izuzme se jedna komponenta koja služi za validaciju modela, dok se modelira na preostalim podacima. Zabilježi se pogreška predviđanja na skupu za validaciju. Nakon toga se iz seta za modeliranje izdvaja sljedeća komponenta i tako se ciklički ponavlja postupak dok sve komponente iz seta za modeliranje nisu jednom bile u setu za validaciju. Pogreška predviđanja modela računa se kao srednja vrijednost kvadrata pogreški predviđanja u svim ciklusima (engl. *root mean squared error of cross-validation, RMSE_{CV}*). Ovaj pristup naziva se unakrsnom validacijom uz izostavljanje po jednog člana skupa (engl. *leave-one-out cross-validation, LOO*), no izostavit se može i više od jednog člana (engl. *leave-many-out cross-validation, LMO*),

Unutarnja validacija može se napraviti i metodom izmjene podataka ulazne varijable, Y-miješanje (engl. *Y-scramble*). Y-miješanje provodi se kako bi se osigurala robusnost razvijenog QSAR modela. U ovom testu validacija se provodi zamjenom vrijednosti Y , dok vrijednosti X ostaju nepromijenjene. Utvrđivanjem kako model za sustav s izmiješanim vrijednostima ne nudi koreliranost podataka (model nije primjenjiv) potvrđuje se da postojeća koreliranost na neizmješanom setu podataka nije slučajna.[156]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

Korištene kemikalije, njihova čistoća i dobavljač dani su u tablici 18., te je ujedno i dana njihova maksimalna koncentracija korištena u ovom radu.

Navedene kemikalije su korištene bez dodatnog pročišćavanja.

Tablica 18. Kemikalije korištene tijekom izrade disertacije.

Naziv kemikalije	CAS-broj	Skraćenica	Proizvođač	Čistoća	Topivost, mmol dm ⁻³
Prioritetna onečišćivala					
Alaklor	15972-60-8	ALC	Sigma Aldrich	99,8%	>0,10
Atrazin	1912-24-9	ATZ	Sigma Aldrich	99,1%	0,03
Klorfenvinfos	470-90-6	CFP	Sigma Aldrich	97,1%	>0,10
Cibutrin	28159-98-0	CYB	Sigma Aldrich	98,4%	0,02
Diuron	330-54-1	DIU	Sigma Aldrich	99,6%	0,05
Izoproturon	34123-59-6	IPT	Sigma Aldrich	99,8%	>0,10
Simazin	122-34-9	SMZ	Sigma Aldrich	99,9%	0,02
Azitromicin	83905-01-5	AZT	Pliva	98+%	>0,10
Karbamazepin	298-46-4	CBZ	Pliva	98+%	0,05
Diklofenak, natrijeva sol	15307-86-5	DCF	Sigma Aldrich	p.a.	>0,10
Deksametazon	50-02-2	DXT	Pliva	98+%	>0,10
17β-estradiol	50-28-2	E2	Sigma Aldrich	99,8%	0,01
17α-etinilestradiol	57-63-6	EE2	Sigma Aldrich	98,0%	0,01
Eritromicin	114-07-8	ERM	Pliva	98+%	>0,10
Oksitetraciklin	79-57-2	OXY	Pliva	98+%	>0,10

Tablica 19. Pomoćne kemikalije korištene tijekom izrade disertacije

Naziv kemikalije	CAS-broj	Skraćenica	Proizvođač	Čistoća
Acetonitril	75-05-8	ACN	J.T. Baker	HPLC
Amonijev metavanadat	7803-55-6	-	Sigma Aldrich	p.a.
Huminska kiselina, natrijeva sol	68131-04-4	-	Sigma Aldrich	teh.
Metanol	67-56-1	MeOH	J.T. Baker	HPLC
Klorovodična kiselina, 36% v/v	7646-01-0	HCl	Carlo Erba Reagenti	p.a.
Mravlja kiselina	64-18-6	-	Sigma Aldrich	p.a.
Natrijev hidroksid	1310-73-2	NaOH	Kemika	p.a.
Natrijev klorid	7647-14-5	NaCl	Kemika	p.a.
Natrijev sulfat	7757-83-7	Na ₂ SO ₃	Kemika	p.a.
Sumporna kiselina	7664-93-9	H ₂ SO ₄	Carlo Erba Reagent	p.a.
Vodikov peroksid, 30% v/v	7722-84-1	H ₂ O ₂	Gram-mol	p.a.
željezov(II) diamonijev sulfat.	10045-89-3	Mohrova sol	Fluka	p.a.

3.2. OPREMA

Za provedbu pokusa fotolize i fotooksidacije korištena je živina lampa (UV-C, 254 nm; UVP-Ultra Violet Products, Cambridge, UK). UV lampa bila je spojena na izvor struje (UVP-Ultra Violet Products, SAD) frekvencije 50/60 Hz, napona 230 V i jakosti 0.21 A, odnosno snage 50W, s intenzitetom zračenja $1,04 \cdot 10^{-6}$ Ein s⁻¹. Tokom svih pokusa korištena je magnetska miješalica (IKA Werke-COMBIMAG RCT, Njemačka) s namještenom brzinom okretaja od 550 okretaja u minuti.

Za mjerenje pH-vrijednosti na početku i tokom procesa razgradnje PO-a korišten je pH-metar BOECO BT-675 (Njemačka).

Stupanj razgradnje PO-a tijekom pokusa kvantificirao se analizom tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (engl. *high performance liquid chromatography*, HPLC). Korišteni HPLC je Shimadzu-ov LC-2020 (Japan). Sustav LC-2020 se sastoji od dviju binarnih pumpi LC-20Avp, DGU-20A5R otplinjača, CTO-20A termostata kolone, SIL-

10AF automatskog uzorkivača, SPD-M20A spektrometrijskog detektora vezanog na spektrometar masa.

Potrošnja oksidansa tokom procesa mjerila se spektrofotometrijski na Perkin Elmer Cary 100 (SAD) spektrofotometru.

Doseg mineralizacije određivan je mjerenjem organskog ugljika TOC-V (Shimadzu, Japan) analizatorom. Korištena je NPOC metodom (engl. *non-purgable organic carbon*), odnosno uzorak se zakiselio s HCl ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), a otopljeni CO_2 se otplinio s sintetskim zrakom 3 minute.

Za određivanje toksičnosti mjerila se luminiscencija BioFix Lumi 10 luminimetrom (Macherey Nagel, Njemačka). KPK i BPK_5 određivali su se spektrofotometrijski spektrofotometrom DR 2800 s opremljenim čitačem bar-kodova (Hach Lange, Njemačka). KPK kitovi su se termostatirali u DRB 200 termobloku (Hach Lange, Njemačka), dok se za inkubaciju BPK_5 kitova koristio LT 20 termostat (Hach Lange, Njemačka).

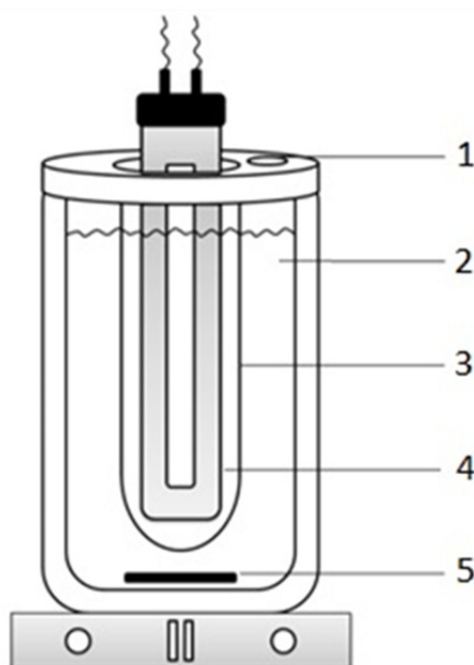
3.3. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTATA I RAČUNALNIH SIMULACIJA

U ovom radu ispitana je primjena odabranih naprednih oksidacijskih procesa za obradu modelne otpadne vode pojedinih PO-a. Plan istraživanja postavljen je na sljedeći način:

1. Određivanje optimalnih uvjeta UV-C/ H_2O_2 i UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesa razgradnje PO-a i utvrđivanje utjecaja procesnih parametara na kinetiku;
2. Određivanje konstanti razgradnje PO-a primjenom kompetitivnih reakcija;
3. Razvoj modela odnosa strukture i konstanti brzine razgradnje;
4. Razvoj poluempirijskog mehanističkog modela za kinetiku razgradnje PO-a UV-C/ H_2O_2 i UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesima;
5. Razvoj modela odnosa strukture i empirijskih parametara MM modela UV-C/ H_2O_2 i UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesima;
6. Određivanje okolišnih pokazatelja, biorazgradivosti i toksičnosti, u vremenima 25, 50, 75 i 100% konverzije PO-a pri nekorigiranim pH-vrijednostima i optimalnim koncentracijama oksidansa;

3.3.1. PROVEDBA EKSPERIMENATA

Eksperimenti su provođeni u šaržnom reaktoru ukupnog volumena 100 mL (slika 4), dok je volumen ispitivane modelne otopine iznosio 80 mL. U sredinu reaktora okomito je postavljena kvarcna kiveta u kojoj je smještena UV-C lampa. Reaktor je zatvoren poklopcem koji sadrži mjesto za uzorkovanje. Homogenost ispitivane otopine osigurana je stalnim miješanjem pomoću magnetskog miješala. Eksperimenti su provođeni pri konstantnoj temperaturi, $25,0 \pm 0,2$ °C. U procesu gdje je bio zahtijevan dodatak oksidansa, vodikovog peroksida ili natrijevog persulfata, početna koncentracija oksidansa je dodana u reakcijsku smjesu neposredno prije početka eksperimenta. Stupanj razgradnje PO-a tijekom procesa obrade vode kvantificirao se HPLC-analizom. U HPLC analizi kao nepolarni dio pokretne faze koristili su se metanol i acetonitril HPLC-čistoće, dok se kao polarna faza koristi ultračista voda (provodnost manja od $0,05\mu\text{S}$). Osim HPLC analize, analizirao se TOC prema standardnim metodama za ispitivanje pitkih i otpadnih voda [157], te se pratila potrošnja oksidansa i promjena pH-vrijednosti tokom procesa. Vodikov peroksid se pratio spektrometrijskom metodom koristeći metavanadat,[158] dok se potrošnja persulfata prati također spektrometrijskom metodom koristeći željezov(II) diamonijev sulfat.[159]



Slika 4. Aparatura za provođenje napredne oksidacije PO-a sastavljena od poklopca s otvorom za uzorkovanje (1), reaktora (2), kvarcne kivete (3), UV lampe (4) i magnetske miješalice (5).

3.3.1.1. Određivanje utjecaja procesnih uvjeta

Kod određivanja optimalnih uvjeta pojedinih procesa fotooksidacije (UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesi), razgradnja PO-a odvijala se fotooksidacijom u jednokomponentnim otopinama. Eksperimenti su provedeni pri različitim procesnim uvjetima određenim prema FFD planu eksperimenta kako bi se ispitaio kombinirani utjecaj procesnih parametara na brzinu razgradnje PO-a. FFD se sastojao od dva faktora i tri razine. Faktori su procesni uvjeti čiji se utjecaj ispituje, odnosno početna koncentracija oksidansa i pH vrijednost. Početne koncentracije oksidansa mijenjane su u odnosu na koncentraciju PO-a, [PO]:[OX] = 1:10, 1:105 i 1:200. Početna pH vrijednost je podešavana na pH 4, 7 i 10. Svi pokusi fotooksidacije trajali su 60 sekundi s vremenom uzorkovanja svakih 10 sekundi, dok su procesi fotolize trajali 480 sekundi s vremenom uzorkovanja nakon 30, 60, 120, 240 i 480 sekundi. Početni uvjeti su dani u tablici 20. Dobiveni su se rezultati testirali s obzirom na red reakcije pomoću integriranih oblika jednadžbi za nulti, prvi i drugi red (jednadžbe (10) i (21)) reakcije koje su opisane različitim funkcijskim ovisnostima koncentracije o vremenu koristeći linearnu regresiju (jednadžba (54)).

Tablica 20. Početni uvjeti procesa razgradnje PO-a fotooksidacijom.

Broj eksperimenta	Kodirana vrijednost	Stvarna vrijednost	Kodirana vrijednost	Stvarna vrijednost
	X_1	pH	X_2	[PO] : [OX]
1	-1	4	-1	1 : 10
2	0	7	-1	1 : 10
3	1	10	-1	1 : 10
4	-1	4	0	1 : 105
5	0	7	0	1 : 105
6	1	10	0	1 : 105
7	-1	4	1	1 : 200
8	0	7	1	1 : 200
9	1	10	1	1 : 200

Za svaki proces obrade vode određivale su se optimalne radne vrijednosti pH i koncentracije oksidansa pomoću RSM pristupa. Polinomne jednadžbe koje opisuju taj proces i odražavaju kombinirani utjecaj ulazne varijable na odabrani odziv (brzina razgradnje)

koristile su se kao modeli koji opisuju ponašanje sustava i predviđaju optimalne uvjete za maksimalne izvedbene performanse sustava. Analizirala se varijanca (engl. *analysis of variance*, ANOVA) te su se odredili standardni statistički parametri (R^2 - koeficijent determinacije, R^2_{adj} - prilagođeni koeficijent determinacije, F -vrijednost Fisherovog testa, p - vjerojatnost). Za tu svrhu koriste se programski paketi Design Expert 8 (State-Easy, SAD), Statistica 10 (StatSoft, SAD) i Mathematica 10 (Wolfram, SAD).

3.3.1.2. Određivanje konstanti brzine razgradnje

Kako bi se mogla odrediti konstanta brzine reakcije između PO-a i glavnih oksidirajućih vrsta $\text{HO}\bullet$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, koristio se referentni spoj (RS). Konstanta brzine reakcije PO-a određuje se neizravnim mjerenjem pomoću kompetitivnih kinetičkih mjerenja s RS poznate konstante brzine. Kao RS u ovom istraživanju korištena je p -klorobenzojeva kiselina ($p\text{CBA}$) s kinetikama razgradnje: $k_{\text{HO}\bullet} = 5,0 \cdot 10^9 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ i $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 3,6 \cdot 10^8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Konverzije PO-a i $p\text{CBA}$ pratile su se putem HPLC-analiza te se potom koristeći jednadžbu 55 izračunala kinetika drugog reda:

$$k_{\text{R,S}} = k_{\text{R,pCBA}} \cdot \left(\frac{k(\text{S})_{\text{T}} - k(\text{S})_{\text{UV-C}}}{k(\text{pCBA})_{\text{T}} - k(\text{pCBA})_{\text{UV-C}}} \right) \quad (55)$$

3.3.1.3. Određivanje okolišnih pokazatelja pri razgradnji PO-a

Nakon utvrđenih optimalnih procesnih uvjeta razgradnje PO-a u jednodimenzionalnim otopinama ispituju se parametri promjene kvalitete obrađene vode u točno određenim vremenima (25, 50, 75 i 100% razgradnje PO-a). Promjene u kvaliteti vode tijekom obrade kvantificiraju se na temelju KPK, BPK_5 i pokazatelja toksičnosti na bakteriji *Vibrio fischeri*. Prije samog mjerenja bilo je potrebno ukloniti peroksid iz otopina s obzirom da je on u potpunosti inhibirao rast miješanih bakterija kod određivanja BPK_5 i bakterije *Vibrio Fisheri*. Peroksid se uklonio dodatkom Na_2SO_3 u suvišku, gdje je peroksid služio kao oksidans sulfita u sulfat. S obzirom na to da persulfat ne djeluje kao dezinficijens nije ga potrebno uklanjati iz otopine.

Za određivanje toksičnosti u ovom radu korištena je liofilizirana luminiscentna bakterija *Vibrio fischeri*. Toksičnost svih uzoraka je određena prema međunarodnoj normi DIN EN ISO 11348-3. Učinak inhibicije izražava se s $IC_{50\%}$ -vrijednosti koja se preračunava u jedinicu toksičnosti (engl. *toxicity unit*, *TU*) prema izrazu:

$$TU = \frac{100}{IC_{50\%}} \quad (56)$$

Za analizu BPK_5 korišteni su setovi reagensa LCK554 BOD (Hach Lange, UK) te je prema HRN EN 1899-1:2004 normi određena biokemijska potrošnje kisika nakon 5 dana (BPK_5). KPK je izmjeren uz pomoć LCK 414 COD (Hach Lange, UK) prema HRN ISO 15705:2003 normi. Biorazgradivost se računa prema izrazu:

$$Biorazgradivost = \frac{BPK_5}{KPK} \quad (57)$$

U ovom radu za određivanje toksičnosti koristi se međunarodna standardna metoda DIN EN ISO 11348-3. Radi se o bioluminiscentnoj metodi koja se ubraja u testove kratkog trajanja. S obzirom na vrijeme trajanja testa od 15 minuta ima velike prednosti u odnosu na ostale „*short-term*“ metode koje obično traju 48 ili 96 sati.

3.3.2. RAČUNALNO SIMULIRANJE

3.3.2.1. Matematičko-mehanističko modeliranje

Mehanistički modeli opisuju kemizam procesa i prijenos tvari unutar njega, kinetiku, razgradne puteve, potrošnju oksidansa, promjenu pH-vrijednosti, nastajanje razgradnih produkata i mineralizaciju PO-a. Točnost modela moguće je procijeniti na temelju različitih veličinama, a za ovu priliku korišten je korijen srednjeg kvadratnog odstupanja eksperimentalnih podataka i podataka dobivenih modelom. Za razvoj mehanističkih modela potrebno je, uz konverziju razgradnje PO-a, bilo pratiti postotak mineralizacije (tj. udio smanjenja TOC pokazatelja) te potrošnju oksidansa i promjenu pH-vrijednosti.

Prilikom definiranja matematičkog modela pretpostavljena su idealna stanja.[134] To znači da je pretpostavljeno kako tijekom procesa ne dolazi do promjene gustoće reakcijske smjese odnosno da je volumen reakcijske smjese stalan i neovisan o vremenu. U modelu

idealnog kotlastog reaktora pretpostavljena je konstantna temperatura, dok sastav reakcijske smjese ovisi o vremenu. Sastav reakcijske smjese u svakoj točki je isti, pa se bilance tvari mogu postaviti za reaktor kao cjelinu. Opći izraz za bilancu tvari u šaržnom reaktoru uz konstantan volumen, temperaturu i idealno miješanje dan je izrazom (58):

$$\frac{dc_i}{dt} = -r_i \quad (58)$$

gdje je c_i srednja vrijednost koncentracije kemijske tvari i u otopini, a r_i brzina njezinog nestajanja. U tablici 21 navedene su reakcije. Na osnovi reakcija postavljen je kinetički model i bilancne jednadžbe za razgradnju PO-a UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesima.

Sustav diferencijalnih jednadžbi rješavan je pomoću programskog paketa Mathematica 10 (Wolfram Research) GEAR numeričkom metodom. Pogreška predviđanja izražena je kao RMSE.

Tablica 21. Jednadžbe bilance za razgradnju PO-a UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesima.

Reakcije	Literaturne vrijednosti	Korištene vrijednosti
# Anorganske šaržne reakcije (H₂O₂)		
1 H ₂ O ₂ + hν ⇌ 2HO•	Φ = 0,5 mol Ein ⁻¹	0,5 mol Ein ⁻¹
2 HO• + H ₂ O ₂ ⇌ HO ₂ • + H ₂ O	k ₂ = 1,2–4,5 · 10 ⁷ (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹	4,5 · 10 ⁷ (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹
3 HO• + HO ₂ ⁻ ⇌ HO ₂ • + OH ⁻	k ₃ = 7,5 · 10 ⁹ (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹	7,5 · 10 ⁹ (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹
4 O ₂ ⁻ • + H ₂ O ₂ ⇌ HO• + OH ⁻ + O ₂	k ₄ = 0,13 (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹	0,13 (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹
5 O ₂ ⁻ • + HO ₂ • ⇌ HO ₂ ⁻ + O ₂	k ₅ = 9,7 · 10 ⁷ (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹	9,7 · 10 ⁷ (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹
6 HO ₂ • ⇌ O ₂ ⁻ • + H ⁺	k ₆ = 1,58 · 10 ⁻⁵ s ⁻¹	1,58 · 10 ⁻⁵ s ⁻¹
7 HO• + H ₂ O ₂ ⇌ O ₂ ⁻ • + H ₂ O	k ₇ = 2,7 · 10 ⁷ (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹	2,7 · 10 ⁷ (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹
8 H ₂ O ₂ ⇌ H ⁺ + HO ₂ ⁻	k ₈ = 3,70 · 10 ⁻² (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹	3,70 · 10 ⁻² (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹

Tablica 21. Nastavak Jednadžbe bilance za razgradnju PO-a UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesima.

# Anorganske šaržne reakcije (S ₂ O ₈ ²⁻)		
9 S ₂ O ₈ ²⁻ + hν ⇌ 2SO ₄ ^{-•}	Φ = 0,9 mol Ein ⁻¹	0,9 mol Ein ⁻¹
10 S ₂ O ₈ ²⁻ + SO ₄ ^{-•} ⇌ S ₂ O ₈ ^{-•} + 2SO ₄ ²⁻	k ₁₀ = 6,62·10 ⁵ (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹	6,62·10 ⁵ (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹
11 SO ₄ ^{-•} + HO ⁻ ⇌ HO [•] + SO ₄ ²⁻	k ₁₁ = 9,4·10 ³ (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹	9,4·10 ³ (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹
12 HSO ₄ ^{-•} + HO ⁻ ⇌ H ⁺ + SO ₄ ²⁻	k ₁₂ = 1,02·10 ⁻² M	1,02·10 ⁻² M
13 S ₂ O ₈ ²⁻ + HO [•] ⇌ HSO ₄ ^{-•} + SO ₄ ^{-•} + $\frac{1}{2}$ O ₂	k ₁₃ = 1,2·10 ⁷ (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹	1,2·10 ⁷ (mol dm ⁻³) ⁻¹ s ⁻¹
# Razgradnja PO-a		
14 PO + hν → OC	Φ = 0,21 mol Ein ⁻¹	Φ = 0,21 mol Ein ⁻¹
15 PO + HO [•] → OC		k _{HO•,PO}
16 HO [•] + OC → w·IP + (1-w)OC _{AA}	k ₁₆	w·2,2·10 ⁸
17 OC _{AA} + HO [•] → IP	k ₁₇ = 1,4·10 ⁶	1,4·10 ⁶
18 PO + SO ₄ ^{-•} → OC		k _{SO4•-,PO}
19 SO ₄ ^{-•} + OC → q·IP + (1-q)OC _{AA}	k ₁₉	q·1,5·10 ⁷
20 OC _{AA} + SO ₄ ^{-•} → IP	k ₂₀ = 5,6·10 ⁶	5,6·10 ⁶

Kinetički modeli kemijskih reakcija izvedeni iz tablice 21.

$$r_1 = I_0 \cdot \phi_{\text{H}_2\text{O}_2} \left[1 - e^{-2,303 \cdot L \cdot \epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2}} \right]$$

$$r_2 = k_2 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot c_{\text{HO}^\bullet}$$

$$r_3 = k_3 \cdot c_{\text{HO}_2^\bullet} \cdot c_{\text{HO}^\bullet}$$

$$r_4 = k_4 \cdot c_{\text{O}_2^\bullet} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

$$r_5 = k_5 \cdot c_{\text{HO}_2^\bullet} \cdot c_{\text{O}_2^\bullet}$$

$$r_6 = k_6 \cdot c_{\text{HO}_2^\bullet}$$

$$r_7 = k_7 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot c_{\text{HO}^\bullet}$$

$$r_8 = k_8 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

$$r_{11} = k_{11} \cdot c_{\text{SO}_4^\bullet-} \cdot c_{\text{HO}^-}$$

$$r_{12} = k_{12} \cdot c_{\text{HSO}_4^\bullet-}$$

$$r_{13} = k_{13} \cdot c_{\text{HO}^\bullet} \cdot c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$$

$$r_{14} = I_0 \cdot \phi_{\text{PO}} \left[1 - e^{-2,303 \cdot L \cdot \epsilon_{\text{PO}} \cdot c_{\text{PO}}} \right]$$

$$r_{15} = k_{\text{HO}^\bullet, \text{PO}} \cdot c_{\text{PO}} \cdot c_{\text{HO}^\bullet}$$

$$r_{16} = k_{16} \cdot c_{\text{OC}} \cdot c_{\text{HO}^\bullet}$$

$$r_{17} = (1-w) \cdot k_{17} \cdot c_{\text{OC}_{\text{AA}}} \cdot c_{\text{HO}^\bullet}$$

$$r_{18} = k_{\text{SO}_4^\bullet-, \text{PO}} \cdot c_{\text{SO}_4^\bullet-} \cdot c_{\text{PO}}$$

$$r_9 = I_0 \cdot \phi_{S_2O_8^{2-}} \left[1 - e^{-2,303 \cdot L \cdot \epsilon_{S_2O_8^{2-}} \cdot c_{S_2O_8^{2-}}} \right]$$

$$r_{19} = k_{19} \cdot c_{OC} \cdot c_{SO_4^-}$$

$$r_{10} = k_{10} \cdot c_{SO_4^-} \cdot c_{S_2O_8^{2-}}$$

$$r_{20} = (1-q) \cdot k_{20} \cdot c_{OC_{AA}} \cdot c_{SO_4^-}$$

Bilanca tvari za razgradnju PO-a UV-C i UV-C/H₂O₂⁻ procesom. Bilanca tvari se odnosi na razgradnju PO-a do anorganskog produkta (IP). Također je jednadžbama bilance dana promjena koncentracije H⁺ odnosno promjenu pH vrijednosti i potrošnju oksidansa tokom procesa te svih radikalskih vrsta koji nastaju tokom procesa.

Konverzija i mineralizacija

pH, c(H₂O₂) i ostale radikalske vrste

$$\frac{dc_{PO}}{dt} = -r_{14} - r_{15}$$

$$\frac{dc_{H^+}}{dt} = r_6 + r_8$$

$$\frac{dc_{OC}}{dt} = r_{14} + r_{15} - r_{16}$$

$$\frac{dc_{H_2O_2}}{dt} = -r_1 - r_2 - r_4 - r_7 - r_8$$

$$\frac{dc_{OC_{AA}}}{dt} = r_{16} - r_{17}$$

$$\frac{dc_{HO\cdot}}{dt} = r_1 + r_4 - r_{15}$$

$$\frac{dc_{IP}}{dt} = r_{17}$$

$$\frac{dc_{HO_2\cdot}}{dt} = r_2 + r_3 - r_5$$

$$\frac{dc_{O_2\cdot^-}}{dt} = r_7 - r_4 - r_5$$

Bilanca tvari za razgradnju PO-a UV-C i UV-C/S₂O₈²⁻ procesom. Bilanca tvari se odnosi na razgradnju PO-a do anorganskog produkta (IP). Također je jednadžbama bilance dana promjena koncentracije H⁺ odnosno promjenu pH vrijednosti i potrošnju oksidansa tokom procesa.

Konverzija i mineralizacija

pH, c(S₂O₈²⁻) i ostale radikalske vrste

$$\frac{dc_{PO}}{dt} = -r_{14} - r_{18}$$

$$\frac{dc_{H^+}}{dt} = r_{12}$$

$$\frac{dc_{OC}}{dt} = r_{14} + r_{18} - r_{19}$$

$$\frac{dc_{S_2O_8^{2-}}}{dt} = -r_9 - r_{10} - r_{13}$$

$$\frac{dc_{OC_{AA}}}{dt} = r_{19} - r_{20}$$

$$\frac{dc_{IP}}{dt} = r_{20}$$

$$\frac{dc_{HO\cdot}}{dt} = r_{11} - r_2 - r_3 - r_7 - r_{15}$$

$$\frac{dc_{HSO_4\cdot}}{dt} = r_{13} - r_{12}$$

$$\frac{dc_{SO_4\cdot}}{dt} = r_9 + r_{13} - r_{10} - r_{11} - r_{18} - r_{19} - r_{20}$$

3.3.2.2. Razvoj kvantitativnog odnosa strukture i aktivnosti

Kako bi se povećao opseg slučajeva, pritom misleći na veći broj „novih onečišćivala“ koji utječu na okoliš, a koji nisu obuhvaćeni ovim istraživanjem, pristupa se QSAR/QSPR-modeliranju. QSAR/QSPR modeliranje postavlja u vezu biološku aktivnost ili svojstvo sa samom strukturom molekule. U ovom istraživanju, u vezu se dovode sljedeće aktivnosti ili svojstva s molekulskom strukturom, odnosno deskriptorima:

1. Veza molekulske strukture s kinetikom drugog reda.
2. Veza molekulske strukture s empirijskim parametrima MM modela.

QSAR-modeliranje odvija se u nekoliko koraka:

1. 3D strukture su optimirane poluempirijskom RM1 metodom odabranom kao kompromis između brzine proračuna, jednostavnosti i točnosti. Optimizacija je izvršena uz pomoć programskih paketa ChemOffice 13.0 (Perkin Elmer, SAD).
2. Iz optimiranih struktura računaju se poluempirijski kvantno-mehanički deskriptori, tj. teorijski strukturni parametri PO-a, kao što su ionizacijski potencijal, energija najviše zauzete orbitale (HOMO) i energija najniže slobodne orbitale (LUMO), dipolni moment i entalpija nastajanja.
3. Detaljnije informacije o strukturnim karakteristikama PO-a izvode se iz optimiranih struktura koristeći programski paket DRAGON 6 (Talete, Italija), izračunavanjem molekulskih deskriptora uključujući konstitucijske, topološke, empirijske i geometrijske deskriptore, deskriptore vezane uz naboj te mnoge druge vezane uz 2D i 3D molekulsku strukturu kao i funkcionalne skupine i fizikalna svojstva.
4. Izračunati deskriptori, koji sadrže napredne informacije o kemijskim strukturama PO-a, korelirani su s kinetičkim parametrima, mehanizmima i putevima razgradnje, kao i

biorazgradivošću i toksičnošću jednokomponentnih otopina koristeći GA uparen s MLR.

5. Točnost i sposobnost predviđanja razvijenih QSAR/QSPR-modela validira se interno i eksterno koristeći standardne statističke parametre (R^2 , F -vrijednost, Q^2 – unakrsno validirani korelacijski koeficijent, s – standardna pogreška i S_{PRESS} – rezidualna suma kvadrata odstupanja). Za ovu svrhu koriste se programski paketi Statistica 10 (StatSoft, SAD) i QSARINS 2.2. (QSAR Group, University of Insubria, Italija).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. OPTIMIRANJE PROCESA RAZGRADNJE

Tijekom procesa razgradnje prati se razgradnja samog PO-a, odnosno konverzija procesa. Ubacivanjem eksperimentalnih podataka u jednadžbe kinetike prvog i višeg reda (jednadžbe (10), (21)), potvrđeno je kako se razgradnja PO-a ponaša po kinetici prvog reda u cijelom ispitivanom području (tablice 22 i 23). Tako izračunate konstante brzine razgradnje (k_{app}) korištene su kao izlazna varijabla procesa razgradnje kod ispitivanja utjecajnih varijabli primijenjenih u procesima fotooksidacije. Primjenom MLR analize na matrici eksperimentalnih podataka i k_{app} vrijednosti za svako istraživano PO i tip oksidansa, odnosno pH-vrijednost, dobivene su polinomne jednadžbe tj. RSM modeli. Točnost i statistička značajnost RSM modela je ispitana preko standardnih statističkih parametara dobivenih analizom varijance (F , t , p , R^2 , R_{adj}^2). Prema rezultatima analize (tablica 23), R^2 iznosi između 0,939 i 0,999, a p između 0,0002 i 0,0484, što ukazuje na prikladnost i značajnost RSM modela. Analiza varijance može ukazati i na značajnost procesnih uvjeta, odnosno njihov utjecaj na proces. U slučaju UV-C/H₂O₂ procesa, analiza varijance je pokazala da su oba procesna parametra, omjer [PO]:[H₂O₂] i pH-vrijednost, utječu na kinetiku razgradnje većine ispitivanih PO-a, tablica 22. S druge strane, kinetika razgradnje PO-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom se manje mijenja s promjenom pH-vrijednosti za istu dodanu koncentraciju oksidansa, što znači da taj proces razgradnje manje osjetljiv na promjene pH-vrijednosti (tablica 23). To se može objasniti time što se persulfatni anion tokom razgradnje UV-C zračenjem raspada na HSO₄⁻ u nekoj od međureakcija, (tablica 21) što dodatno smanjuje pH-vrijednost tokom procesa razgradnje. Stoga se razgradnja PO-a s persulfatom kao oksidacijskim sredstvom izvodi u kiselim uvjetima, bez obzira na početnu pH-vrijednost.[12, 17] Druga očigledna razlika među procesima, odnosno tipovima oksidacijskog sredstva, je kinetika razgradnje PO-a (k_{app}). Pri usporedivim uvjetima, razgradnja je mnogo brža UV-C/S₂O₈²⁻ procesom (tablice 22 i 23). Takvo ponašanje može se pripisati optičkim svojstvima, kvantnom dosegu, (engl. *quantum yield*) i molarnom absorpcijskom koeficijentu (engl. *molar absorption coefficient*) kao i brzini reakcije između HO• i SO₄•⁻, kao glavnih reakcijskih vrsta i ispitivanih PO-a. Jedan od bitnih razloga uočenih razlika u k_{app} vrijednostima može biti razlika u kvantnim dosezima primijenjenih oksidansa na 254 nm koji se znatno razlikuju: $\Phi_{H_2O_2}=0,5 < \Phi_{Na_2S_2O_8}=0,9$ (tablice 22 i 23). Ti brojevi se odnose na potrošnju oksidansa, dok

se za formiranje radikala koriste $\Phi_{\text{H}_2\text{O}_2}=1,0 < \Phi_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8}=1,8$. [1, 12, 160] Također, postoji i značajna razlika u molarnim apsorpcijskim koeficijentima $\varepsilon_{254}(\text{H}_2\text{O}_2)=18,6 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1}\text{cm}^{-1} < \varepsilon_{254}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)=47,45 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1}\text{cm}^{-1}$, [1, 11] što jasno prikazuje brže raspadanje persulfata, odnosno stvaranje persulfatnih radikala u usporedbi s H_2O_2 . Stoga se može zaključiti da će u usporedivim procesnim uvjetima (koncentracija oksidansa i pH-vrijednost) i dizajnu reaktora (duljina UV-C zračenja i tok fotona) koncentracija $\text{HO}\cdot$ biti manja za skoro 50% u odnosu na $\text{SO}_4\cdot^-$. Dostupni podaci sugeriraju da je brzina reakcije razgradnje aromatskih spojeva i $\text{HO}\cdot$ uglavnom viša nego kod onih s $\text{SO}_4\cdot^-$. [1, 11] Razlog takvog ponašanja može biti zbog C-C, C-N i C-S dvostrukih veza u aromatskim spojevima koji su osjetljivi na $\text{HO}\cdot$ napade, što uključuje izdvajanje vodika (engl. *hydrogen abstraction*) i slijedno tome hidroksilaciju. Reakcije s $\text{SO}_4\cdot^-$ uključuju prijenos elektrona, što uglavnom vodi ka selektivnijim napadima s nižim kinetikama razgradnje, čak do 10 puta u odnosu na $\text{HO}\cdot$. [1, 11] Također je bitno ukazati kako informacije o brzinama reakcija nužno ne moraju odgovarati k_{app} . Stupanj razgradnje PO-a također ovisi i o brzini razgradnje njihovih razgradnih produkata. Primjer toga je slučaj u kojem razgradni produkt ima veći afinitet prema reakciji s radikalima, što znači da će se više radikala trošiti na razgradnju razgradnog produkta, a ne samog PO-a. Stoga, k_{app} može osvijetliti ponašanje sustava mnogo bolje nego sama konstanta brzina razgradnje ciljanog spoja sa određenom radikalskom vrstom, osim ako se radi o kompleksnijem mehanističkom modeliranju.

Tablica 22. Kinetike razgradnje PO-a UV-C/ H_2O_2 procesom prema FFD matrici pokusa.

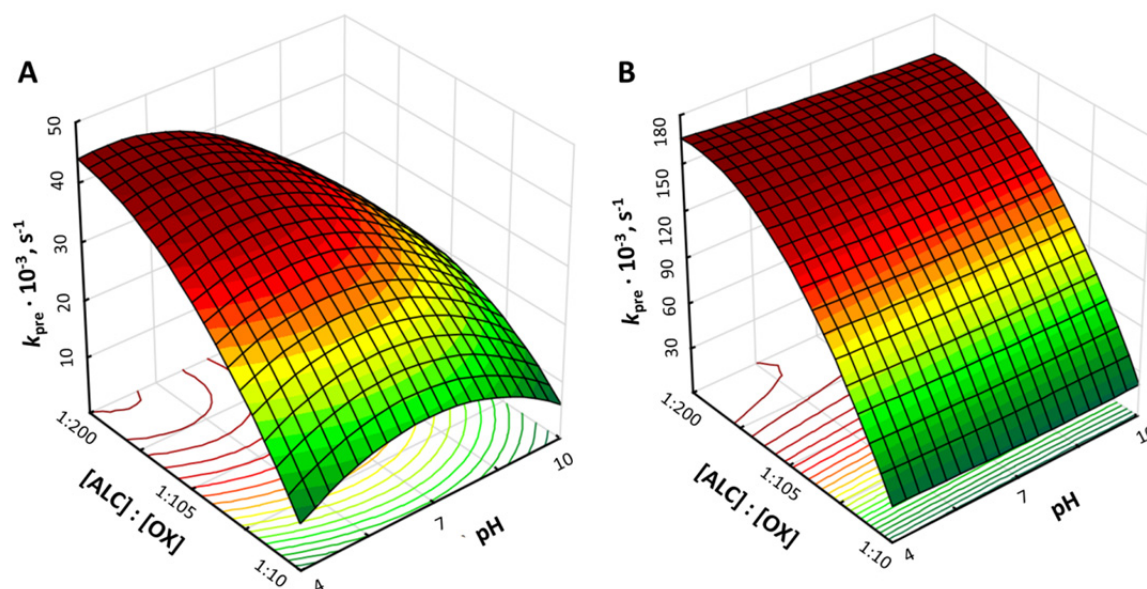
#	Kinetika prvog reda ($k_{\text{app}} \cdot 10^{-3}, \text{s}^{-1}$)														
	UV-C/ H_2O_2														
	ALC	ATZ	AZT	CBZ	CFP	CYB	DCF	DIU	DXT	E2	EE2	ERM	IPT	OXY	SMZ
1	10,4	23,6	8,3	5,1	13,6	18,0	11,2	11,6	84,2	19,5	28,2	25,4	5,8	4,2	21,1
2	10,9	21,4	9,0	5,6	13,3	15,7	13,5	9,7	96,9	16,7	40,1	6,4	5,5	4,5	20,3
3	8,3	15,3	13,0	5,6	13,8	13,7	20,4	6,9	80,2	9,3	22,6	15,4	2,0	8,4	10,3
4	33,9	47,5	31,4	23,5	27,5	40,7	21,8	30,5	84,3	22,2	51,5	61,7	21,0	11,2	27,6
5	34,5	44,8	33,5	23,0	24,5	32,2	28,5	32,6	97,8	19,9	92,6	16,9	20,7	17,1	34,9
6	19,1	15,6	67,7	8,9	18,3	11,6	27,9	5,6	76,1	7,9	67,5	17,8	6,1	35,1	16,4
7	41,5	50,5	28,1	36,3	28,6	47,9	25,0	45,1	77,6	34,8	65,5	81,2	28,1	16,8	37,8
8	43,6	48,9	31,0	34,0	28,8	36,9	28,1	44,5	81,2	26,4	89,7	23,8	25,9	26,7	37,1
9	14,4	16,9	75,8	8,1	23,7	10,9	26,6	4,7	61,5	19,8	58,0	25,8	3,9	57,3	15,6

Tablica 23. Kinetike razgradnje PO-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom prema FFD matrici pokusa.

#	Kinetika prvog reda ($k_{app} \cdot 10^{-3}, s^{-1}$)														
	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻														
	ALC	ATZ	AZT	CBZ	CFP	CYB	DCF	DIU	DXT	E2	EE2	ERM	IPT	OXY	SMZ
1	19,6	18,4	34,0	10,6	20,9	4,9	23,6	15,1	82,9	12,5	35,2	63,1	58,31	8,5	46,5
2	24,3	12,8	53,7	55,8	20,0	3,6	22,2	12,5	97,2	10,2	19,8	61,7	14,7	13,4	37,9
3	23,0	8,1	5,4	7,9	14,8	2,7	18,5	7,1	93,9	8,4	9,7	51,8	17,4	14,5	16,9
4	131,0	50,6	155,0	11,6	76,1	19,0	67,7	64,4	96,5	61,6	169,2	119,1	163,8	43,7	44,2
5	132,3	26,7	150,1	68,4	48,8	15,1	46,9	53,2	129,3	51,0	106,2	84,8	159,0	68,2	58,2
6	128,5	9,5	110,1	26,7	32,1	8,4	55,8	31,7	121,8	46,3	74,2	67,0	202,0	92,1	27,5
7	168,0	67,1	101,5	44,9	180,2	19,7	77,6	137,8	115,9	89,2	323,4	166,9	223,1	56,9	114,6
8	154,9	38,5	113,1	126,5	151,2	19,0	67,5	142,8	141,4	75,8	171,5	130,4	199,0	65,2	142,2
9	156,3	31,4	116,7	42,1	129,4	13,9	70,3	98,4	131,8	58,8	71,8	108,7	242,0	74,6	112,3

Utjecaj procesnih parametara oba procesa na kinetiku razgradnje PO-a prikazan je 3D grafovima, izravno prikazujući međusobne interakcije i utjecaj. Sukladno tome dan je 3D prikaz kinetike razgradnje ALC UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesima u ovisnosti o pH-vrijednosti i omjeru [ALC]:[OX] (slika 5). Kao što se može vidjeti iz slike 5A i rezultata analize varijance (tablica 24), k_{app} značajno ovisi o oba ispitana procesna parametra, što nije slučaj kod UV-C/S₂O₈²⁻ procesa. U UV-C/S₂O₈²⁻ procesu razgradnje ALC-a pH-vrijednost se pokazala kao nesignifikantan parametar (tablica 24, slika 5B). Ta informacija može biti izrazito korisna, jer se tretiranje ALC može provoditi UV-C/S₂O₈²⁻ procesom u širokom rasponu pH-vrijednosti. Kao što se može vidjeti iz tablice 23 i slike 5A, $k_{app}(ALC)$ se u slučaju UV-C/H₂O₂ procesa izrazito mijenja s promjenom procesnih parametara. Na primjer, pri najmanjem omjeru [ALC]:[H₂O₂] kinetika razgradnje se mijenja od 8,3 do 10,9×10⁻³ s⁻¹ s najvećom vrijednošću pri neutralnom pH. Povećanjem omjera [ALC]:[H₂O₂], kinetika razgradnje raste te je tri puta veća od one u lužnatim uvjetima (tablica 22 i slika 5A). U lužnatim uvjetima, H₂O₂ disocira na manje fotoaktivnu speciju, HO₂⁻, tablica 21, te je stvaranje HO• otežano, a time je i niža k_{app} . Pri nižim koncentracijama oksidansa ta pojava nije toliko izražena zbog značajnijeg efekta direktne fotolize (uz samu fotooksidaciju).[13] Kao što je već ranije navedeno, UV-C/S₂O₈²⁻ procesom (slika 5B) u razgradnji ALC značajna je samo koncentracija oksidansa. Naime, poznato je da visokoreaktivni SO₄^{-•}, tablica 21, mogu nastati UV-C-zračenjem, toplinom ili uz prijelazne metale. Nusprodukt tih reakcija je HSO₄⁻ koji značajno pridonosi smanjenju pH-vrijednosti, tablica 21.[12, 17] Stoga se može zaključiti kako se razgradnja PO-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom odvija uglavnom u kiselom

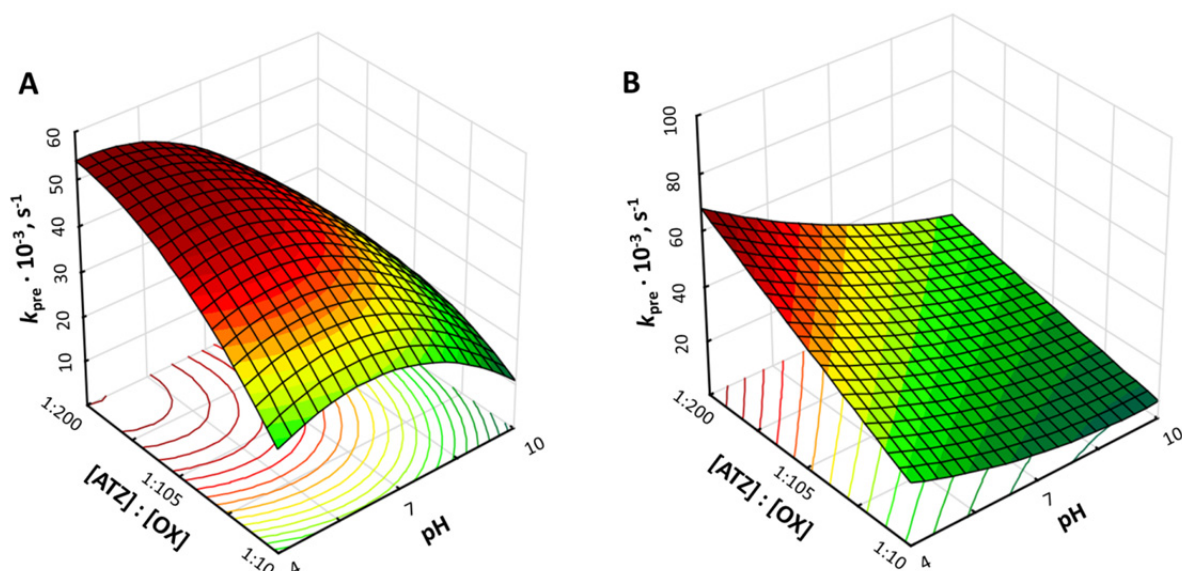
području, što je potvrđeno analizom varijance (tablica 24). Nadalje, $k_{app}(ALC)$ za iste procesne uvjete (tablice 22 i 23) pokazuje 2-4 puta veću kinetiku razgradnje kod UV-C/S₂O₈²⁻ procesa u odnosu na UV-C/H₂O₂ proces. Kao što je ranije objašnjeno, to se može obrazložiti različitim optičkim svojstvima odabranih oksidansa i brzini reakcije samog ALC s HO•, odnosno s SO₄•⁻.



Slika 5. Prikaz utjecaja procesnih parametara na kinetiku razgradnje ALC UV-C/H₂O₂ (A) i UV-C/S₂O₈²⁻ (B) procesima.

Na slici 6 prikazana je razgradnja ATZ UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesima. 3D prikaz daje međusobnu ovisnost ključnih procesnih parametara za razgradnju ATZ navedenim procesima. Glavna razlika u odnosu na procese razgradnje ALC je u tome što je razgradnja ATZ-a pri niskim koncentracijama dvostruko efikasnija od razgradnje ALC. Također je bitno napomenuti kako je početna koncentracija ALC trostruko veća od početne koncentracije ATZ, ali i da je reakcijska kinetika ALC s HO• dvostruko veća od one kod ATZ (tablica 22). S povećanjem [ATZ]:[OX] omjera, kinetike se izjednačavaju. Razlog početnih velikih razlika može se pripisati tome što je triazinski prsten kod atrazina izrazito osjetljiv na direktnu fotolizu i u tom slučaju, razgradnja ATZ-a direktnom fotolizom je izraženija od one uz radikalski mehanizam.[161] Kod razgradnje ATZ UV-C/S₂O₈²⁻ procesom $k_{app}(ATZ)$ je u potpunosti različita od one kod ALC (slike 5B i 6B). U ovom slučaju pH-vrijednost je značajna kod procesa razgradnje ATZ UV-C/S₂O₈²⁻ procesom. Početna pH-vrijednost ima skoro jednak utjecaj kao i koncentracija oksidansa, slika 6B, što je također potvrđeno i u

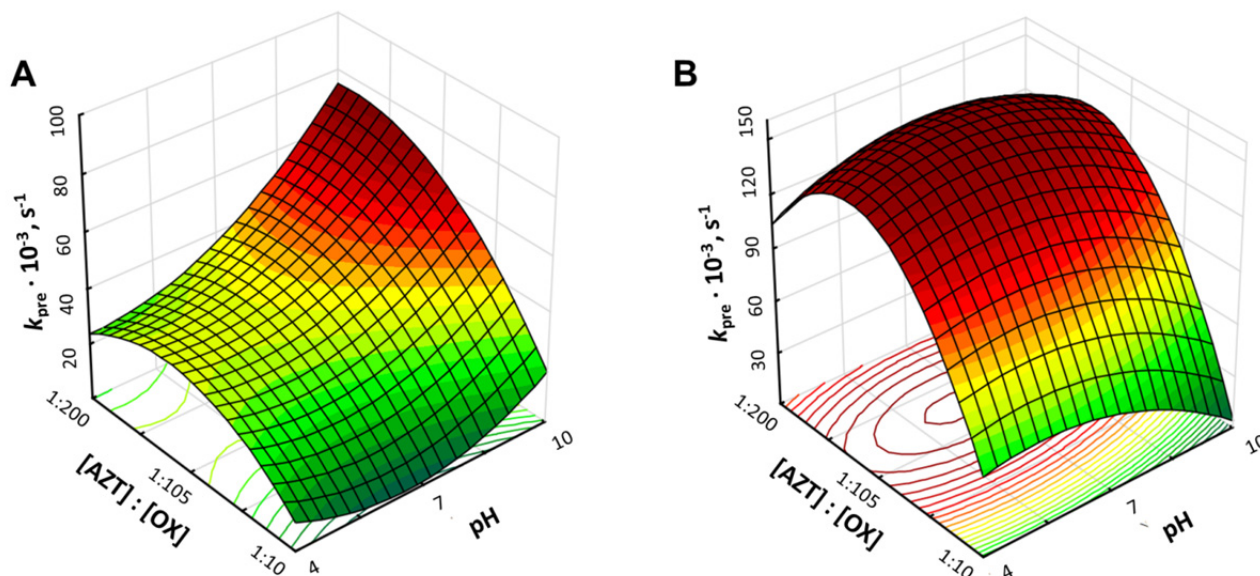
literaturi.[162] Također, što se tiče razlike u kinetikama razgradnje ATZ dvama AOP procesima, rezultati su suprotni očekivanju; naime, kinetika razgradnje ATZ UV-C/H₂O₂ procesom je veća od one UV-C/S₂O₈²⁻ procesom. Vrlo je izgledno da je to zbog toga što sulfatni radikali imaju veći afinitet prema razgradnim produktima ATZ, a time razgradnja ATZ prelazi u drugi plan.



Slika 6. Prikaz utjecaja procesnih parametara na kinetiku razgradnje ATZ UV-C/H₂O₂ (A) i UV-C/S₂O₈²⁻ (B) procesima.

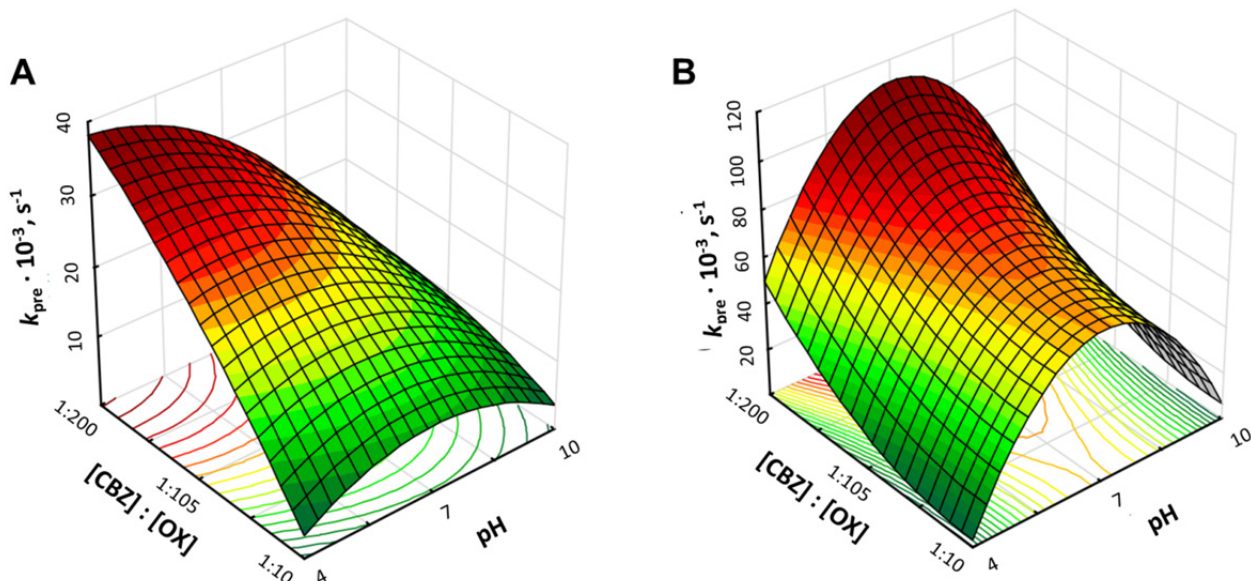
Na slici 7 dan je prikaz kinetike razgradnje AZT UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesima u ovisnosti o oba procesna parametra. Kao što je prikazano regresijskom analizom (tablica 24), kinetika razgradnje AZT UV-C/H₂O₂ procesom znatno ovisi o oba procesna parametra, pH-vrijednosti i omjeru [AZT]:[H₂O₂] (slika 7A). Iako pH-vrijednost nije toliko bitna kod niskih koncentracija oksidansa, povećanjem omjera [AZT]:[H₂O₂] dolazi do izražaja bazičnost medija kod uklanjanja AZT. S druge strane, najbrža kinetika razgradnje AZT je primijećena kod pH 10 što se može pridružiti disocijaciji AZT-a koji je pri tim uvjetima u nedisociranom obliku ($pK_a(\text{AZT}) = 7.34$). Utjecaj pH-vrijednosti (Slika 7A) sugerira da je nedisocirani oblik AZT značajno osjetljiviji na napade HO• radikala, bez obzira na ograničenja generiranja HO• u lužnatim uvjetima. U stvari, u lužnatim uvjetima manja fotoaktivnost nedisociranog oblika H₂O₂ je kompenzirana s većom koncentracijom H₂O₂ potrebnog u sustavu (Slika 7A). Kod UV-C/S₂O₈²⁻ procesa, pH-vrijednost nije imala utjecaj na kinetiku razgradnje, što se i vidi na 3D prikazu (Slika 7B). Rezultati prikazani na slici 7

jasno ukazuju da promjene pH-vrijednosti ne utječu znatno na kinetiku, dok za promjenu koncentracije oksidansa vrijedi suprotno. S povećanjem koncentracije oksidansa, k_{app} raste do određene točke nakon koje počinje opadati što je karakteristično za fotooksidativne procese i višak radikalskih vrsta. Naime, pri većim koncentracijama radikala u sustavu, javlja se „scavenger“ efekt. Kod UV-C/S₂O₈²⁻ procesa rezultati ukazuju na to da disocijacija AZT ne utječe na proces i mehanizam razgradnje AZT.



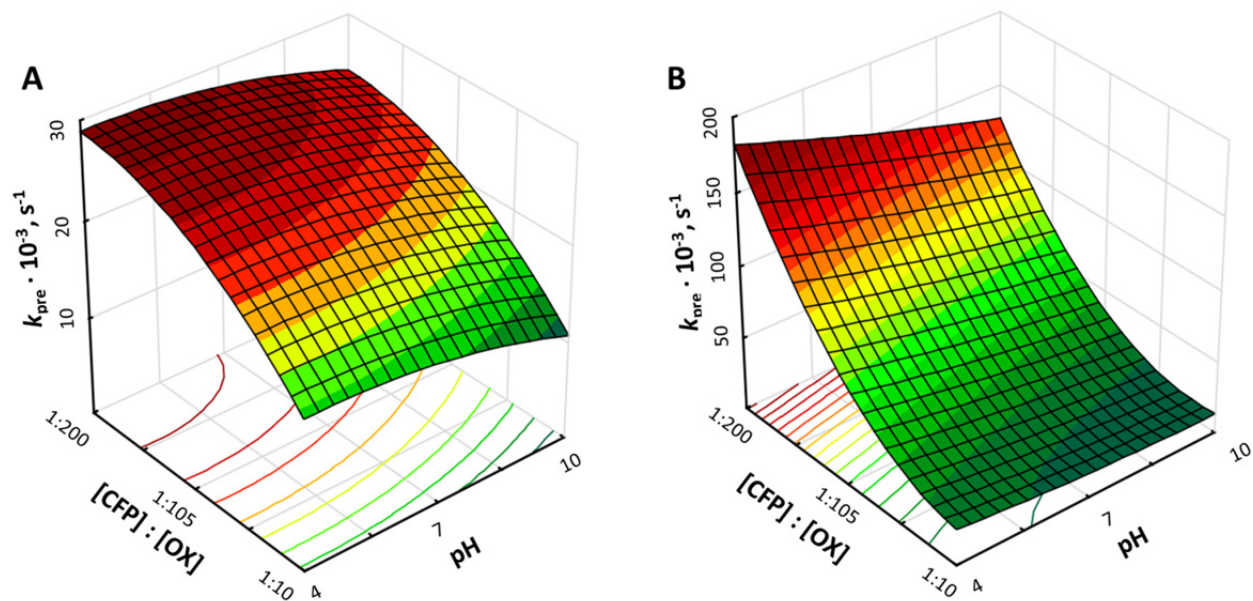
Slika 7. Prikaz utjecaja procesnih parametara na kinetiku razgradnje AZT UV-C/H₂O₂ (A) i UV-C/S₂O₈²⁻ (B) procesima.

U potpunosti drugačije ponašanje uočava se kod CBZ (slika 8). U slučaju UV-C/H₂O₂ procesa favorizirani su kiseli uvjeti (slika 8A). Zhang i sur.[163] konstatirali su kako je $pK_a(\text{CBZ})$ u neutralnom području pH-vrijednosti, što znači da je u kiselom području CBZ u disociranom obliku. Slika 8A prikazuje kako je u nedisociranom obliku CBZ reaktivniji s HO• te je time kinetika razgradnje veća. Značajan pad kinetike u lužnatim uvjetima može biti uzrokovan ranije objašnjenim padom fotoaktivnosti disociranog oblika H₂O₂. Kod UV-C/S₂O₈²⁻ procesa, za razliku od ALC i AZT, razgradnja CBZ značajno ovisi o pH vrijednosti. Promjena pH-vrijednosti prema neutralnom pH-području značajno pridonosi kinetici razgradnje (slika 8B). Što se tiče [CBZ]:[OX] omjera, kao i kod AZT, on je veoma značajan te, u oba procesa, gornja granica [CBZ]:[OX] omjera daje najveće vrijednosti k_{app} (slika 8).



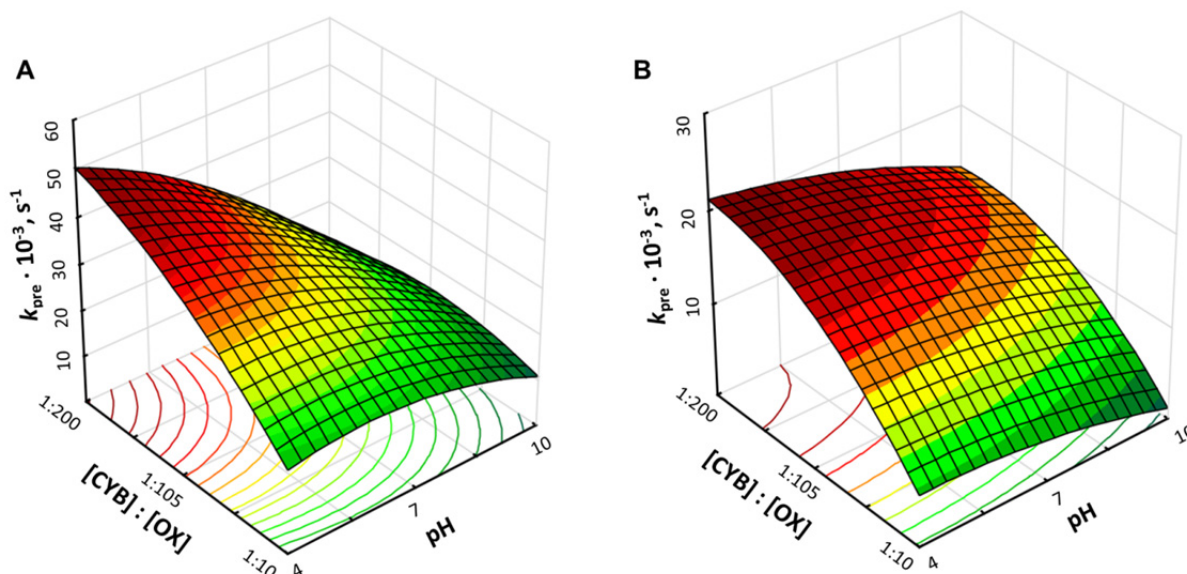
Slika 8. Prikaz utjecaja procesnih parametara na kinetiku razgradnje CBZ UV-C/H₂O₂ (A) i UV-C/S₂O₈²⁻ (B) procesima.

Slika 9 prikazuje razgradnju CFP navedenim fotooksidacijskim procesima te je uspoređen utjecaj ključnih parametara procesa. Utjecaj [CFP]:[OX] omjera je sličan prijašnjim procesima razgradnje. Kao što se vidi iz slike 9A i tablice 22, $k_{app}(CFP)$ je malo niži pri lužnatim uvjetima nego pri neutralnim i kiselim uvjetima, što je vjerojatno utjecaj disocijacije H₂O₂. Prema analizi varijance te iz 3D prikaza, početni pH uvjeti nisu značajni (tablica 24). Slično kao kod UV-C/H₂O₂ procesa, utjecaj [CFP]:[OX] omjera je dominantan i u UV-C/S₂O₈²⁻ procesu (Slika 9B). U usporedbi ta dva procesa, $k_{app}(CFP)$ UV-C/S₂O₈²⁻ procesa je znatno viši od onog UV-C/H₂O₂ procesa (slika 9, tablice 22 i 23). Najvjerojatniji uzrok tome je što se znatno više SO₄•⁻ stvara uslijed boljih optičkih svojstava persulfata (što je i ranije u tekstu objašnjeno) ali također i u mehanizmu procesa razgradnje, odnosno favoriziranjem mehanizmu; prijenosu elektrona. Također je bitno napomenuti da je pri nižim koncentracijama oksidansa kinetika razgradnje obaju procesa izjednačenija. Razlog tome je znatan utjecaj direktne fotolize na razgradnju pri nižim koncentracijama oksidansa.



Slika 9. Prikaz utjecaja procesnih parametara na kinetiku razgradnje CFP UV-C/H₂O₂ (A) i UV-C/S₂O₈²⁻ (B) procesima.

Kinetika razgradnje CYB prikazana je na slici 10. 3D prikaz UV-C/H₂O₂ procesa (slika 10A) je veoma sličan ostalim dosad promatranim što se može objasniti uobičajenim mehanizmom razgradnje s HO•. Povećanje koncentracije oksidansa vodi ka stvaranju više HO• radikala, a posljedica toga je veća brzina razgradnje CYB. Uz to, kao što se vidi na 3D prikazu (slika 10) porastom pH-vrijednosti kinetika razgradnje opada, što prati uobičajeno pravilo slabije aktivnosti disociranog H₂O₂ pri višim vrijednostima pH-vrijednosti. Slika 10B predstavlja razgradnju CYB UV-C/S₂O₈²⁻ procesom. Ono što je različito kod ovog procesa u odnosu na ostale procese razgradnje ispitivanih onečišćivala sulfatnim radikalom je u tome što je kod CYB $k_{app}(CYB)$ dobivena u UV-C/S₂O₈²⁻ procesu znatno niža od one dobivene UV-C/H₂O₂ procesom.



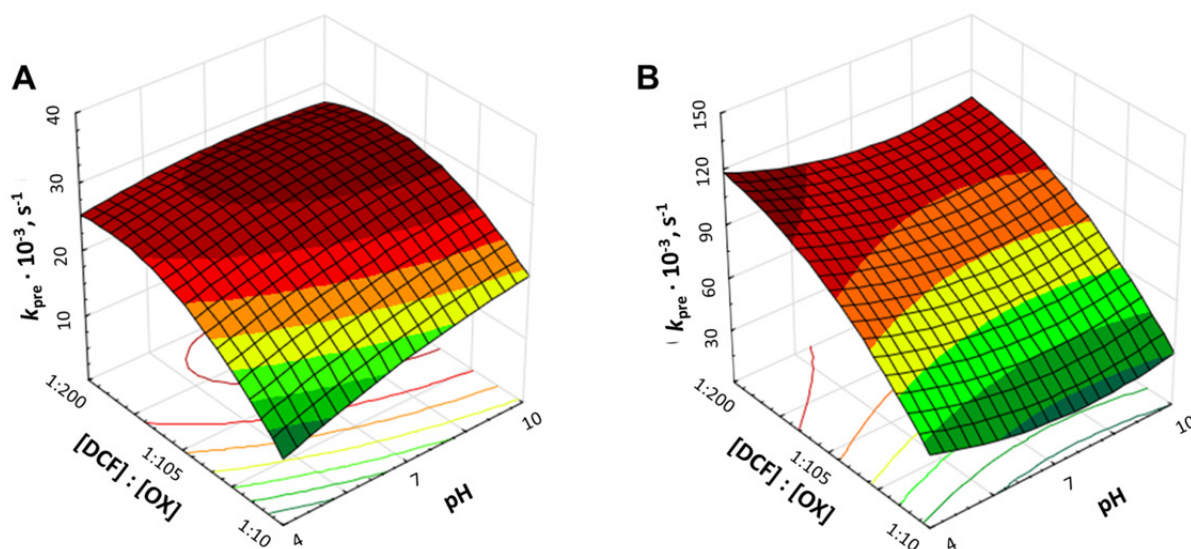
Slika 10. Prikaz utjecaja procesnih parametara na kinetiku razgradnje CYB UV-C/H₂O₂ (A) i UV-C/S₂O₈²⁻ (B) procesima.

Kinetika razgradnje DCF prikazana je na slici 11. I ovdje je UV-C/H₂O₂ proces veoma sličan ostalim dosad promatranim (slika 11A) što povežujemo s uobičajenim kemizmom razgradnje HO• radikalom. Povećanje koncentracije H₂O₂ vodi ka stvaranju više HO• jedinki, a kao posljedica toga raste brzina razgradnje. Također kinetika razgradnje je u porastu i s kretanjem pH otopine prema neutralnim i lužnatim vrijednostima, što znači da nedisocirani H₂O₂ ima veću aktivnost na DCF, te je njegovo uklanjanje brže. Slika 11B predstavlja razgradnju DCF UV-C/S₂O₈²⁻ procesom. Kao i kod većine ostalih ispitivanih PO-a, razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom je brža; kod persulfatne oksidacije $k_{app}(DCF)$ je dvostruko veća od one u slučaju razgradnje hidroksilnim radikalima.

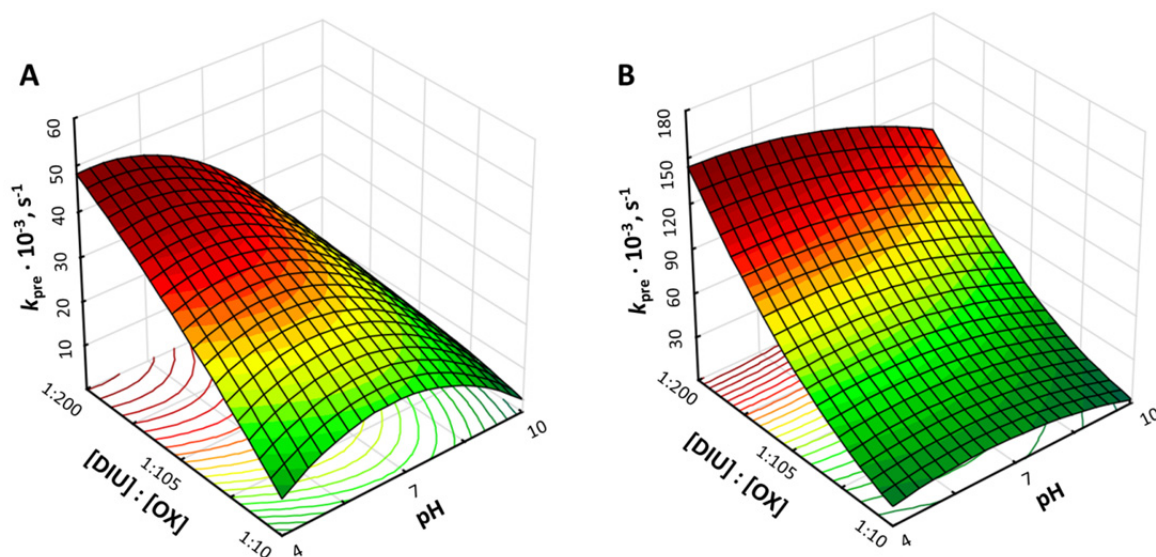
Utjecaj pH-vrijednosti i [DIU]:[OX] omjera na kinetiku razgradnja DIU-a prikazan je na slici 12. I ovdje nailazimo na sličnosti s prethodno diskutiranim ponašanjima. Dobivena $k_{app}(DIU)$ UV-C/S₂O₈²⁻ procesom je značajno veća od one dobivene UV-C/H₂O₂ procesom pri istim uvjetima.

Na slici 13 prikazana je ovisnosti procesnih uvjeta UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa na razgradnju DXT. Rezultati analize varijance, tablica 24, jasno ukazuju kako su oba procesna parametra značajna, no kao što se vidi na slici 13A), njihovom promjenom, kinetika se mijenja minimalno. Najbrža razgradnje DXT uočena je u pH-neutralnim uvjetima, ali s relativno malim omjerom [DXT]:[H₂O₂], oko 1:50. Očigledno veće koncentracije oksidansa

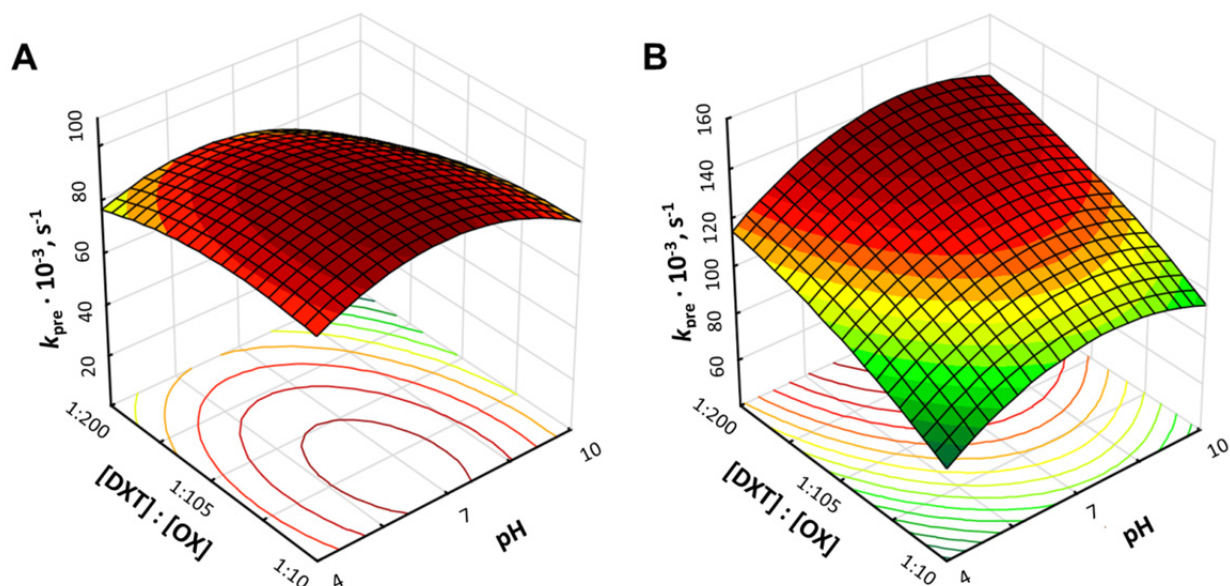
dovode do „scavenger“ efekta. Međutim, u slučaju UV-C/S₂O₈²⁻ procesa razgradnja DXT je favorizirana u lužnatim uvjetima i pri većoj koncentraciji oksidansa. Pri tim uvjetima je potaknuto stvaranje HO• što se pripisuje kemizmu persulfatne oksidacije u lužnatim uvjetima (tablica 21).[125] Takvo stvaranje HO• uz preostale SO₄⁻ je mnogo efikasnije u usporedbi sa SO₄⁻ mehanizmom dominantnim u kiselim uvjetima.



Slika 11. Prikaz utjecaja procesnih parametara na kinetiku razgradnje DCF UV-C/H₂O₂ (A) i UV-C/S₂O₈²⁻ (B) procesima.



Slika 12. Prikaz utjecaja procesnih parametara na kinetiku razgradnje DIU UV-C/H₂O₂ (A) i UV-C/S₂O₈²⁻ (B) procesima.

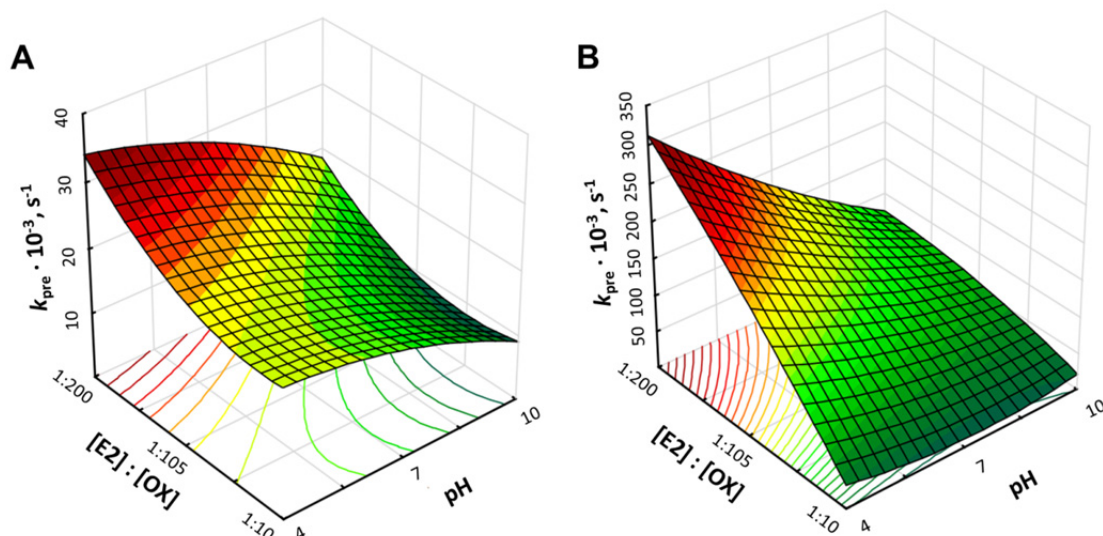


Slika 13. Prikaz utjecaja procesnih parametara na kinetiku razgradnje DXT UV-C/H₂O₂ (A) i UV-C/S₂O₈²⁻ (B) procesima

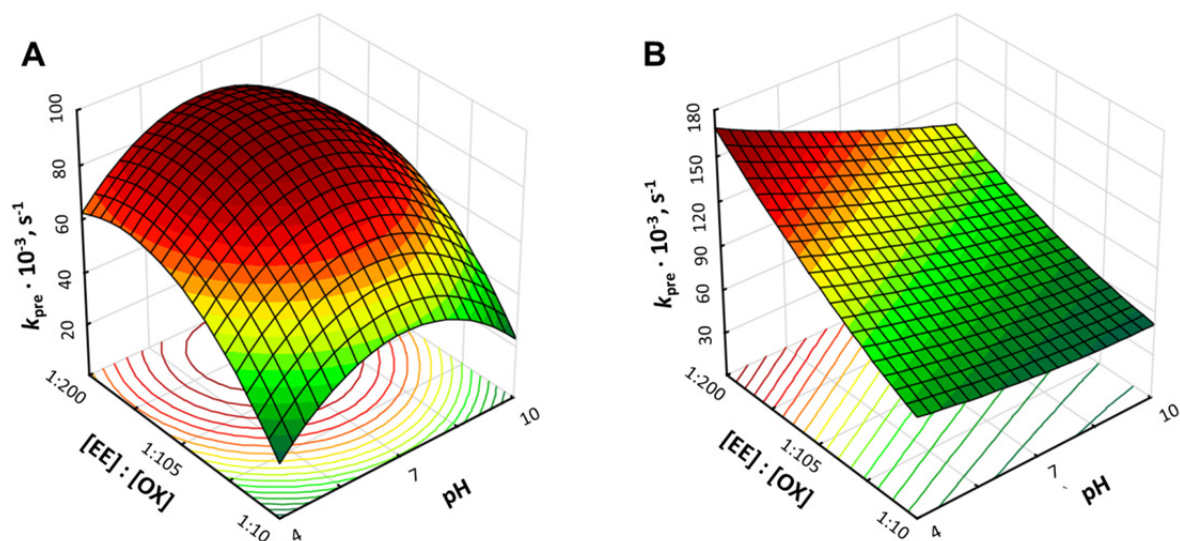
U slučaju razgradnje E2, mogu se primijetiti sličnosti između oba fotooksidativna procesa (slika 14). Razgradnja E2 kod oba procesa je favorizirana u kiselom području s najvećom koncentracijom oksidansa. Takvi rezultati sugeriraju da je razgradnja E2 najbolja u njegovom disociranom obliku ($pK_a(E2)=10,7$). Glavna razlika između procesa je kod k_{app} UV-C/H₂O₂ procesa 10 puta manja od one dobivene UV-C/S₂O₈²⁻ procesom (slika 14, tablice 22 i 23) bez obzira na to što je reakcijska kinetika s HO•, $k_{HO•}$, veća od reakcijske kinetike sa SO₄^{-•}, $k_{SO_4^{•-}}$, tablica 27.

Slika 15 prikazuje utjecaj ispitivanih procesnih parametara na razgradnju EE2. Kao što se može vidjeti iz strukture (tablice 8 i 9), EE2 se razlikuje od E2 samo po jednoj etilnoj skupini vezanoj na svoju ciklopentansku strukturu. U skladu s time, očekivao se sličan mehanizam razgradnje EE2 i E2 s HO• i SO₄^{-•}. Međutim, $k_{app}(EE2)$ i $k_{app}(E2)$ ne pokazuju veliku podudarnost. Sličnost je u tome što su oba procesna parametra značajna za kinetiku razgradnje. U slučaju UV-C/H₂O₂ procesa (Slika 15A), 3D graf za EE2 značajno se razlikuje od onog dobivenog kod razgradnje E2 istim procesom (Slika 14A). Najbrža kinetika razgradnje EE2 javlja se kod neutralnih pH, dok se „scavenger“ efekt javlja kod većeg omjera [EE2]:[H₂O₂] od 1:160. Uz to spomenuto, EE2 se znatno brže razgrađuje s HO• od E2, usprkos tome što je kinetika reakcije EE2 i HO• nešto manja od E2 i HO• (tablica 22). U slučaju UV-C/S₂O₈²⁻ procesa veće su sličnosti u razgradnji ova dva strukturno slična PO-a

(slika 14B i 15B). U oba slučaja razgradnja je veća u kiselim uvjetima pri maksimalnoj koncentraciji oksidansa. Razlika u k_{app} vrijednosti je značajna. Budući da je početna koncentracija ovih dvaju PO-a ista (0,01 mM), moguće ih je direktno uspoređivati. Pri nižim koncentracijama oksidansa, k_{app} vrijednost je mnogo viša kod EE2 nego kod E2. Razlog tome je u kompeticiji mehanizma radikalne razgradnje i direktne fotolize, gdje razgradnja značajno ovisi i o optičkim svojstvima PO-a. E2 i EE2 imaju slične apsorpcijske vrijednosti dok je kinetika reakcije EE2 s $SO_4^{\bullet-}$ otprilike tri puta veća od iste kod E2 (tablica 23).

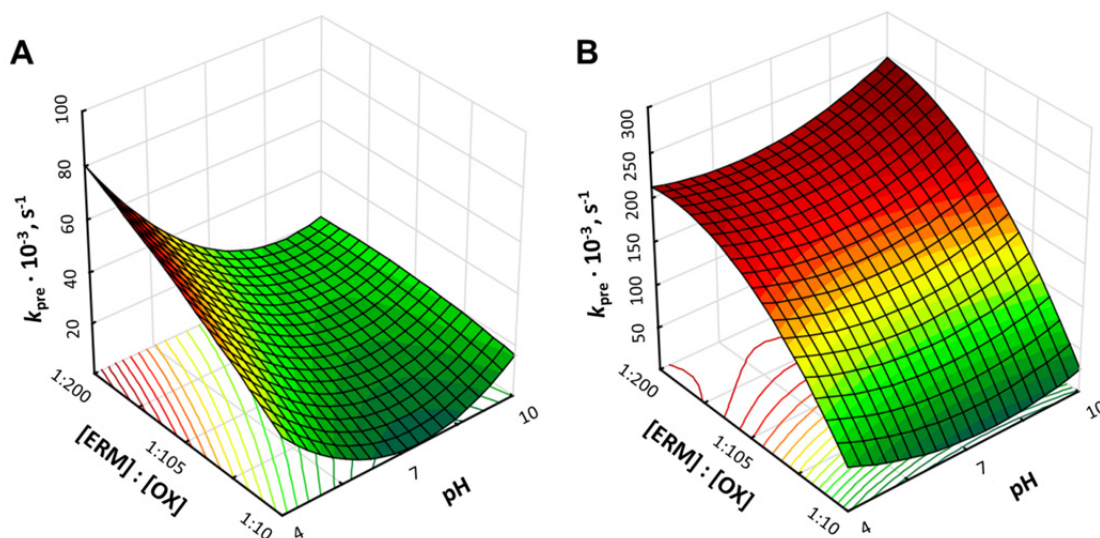


Slika 14. Prikaz utjecaja procesnih parametara na kinetiku razgradnje E2 UV-C/H₂O₂ (A) i UV-C/S₂O₈²⁻ (B) procesima.



Slika 15. Prikaz utjecaja procesnih parametara na kinetiku razgradnje EE2 UV-C/H₂O₂ (A) i UV-C/S₂O₈²⁻ (B) procesima.

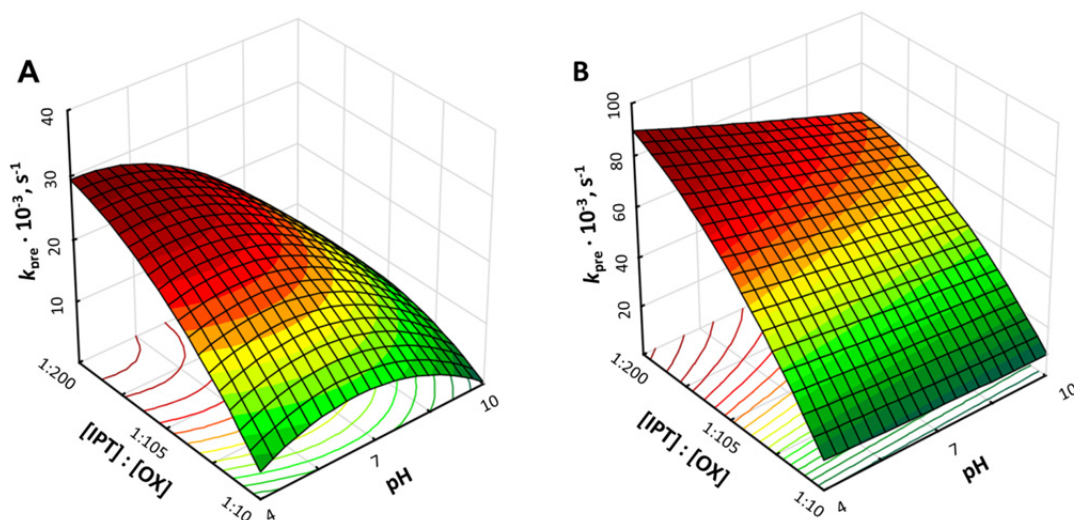
Slika 16 prikazuje razgradnju ERM. Iz analize varijance (tablice 22 i 23), vidljivo je kako razgradnja ERM UV-C/H₂O₂ procesom ovisi o oba procesna parametra dok razgradnja istog kod UV-C/S₂O₈²⁻ procesa značajno ovisi samo o omjeru [PO]:[S₂O₈²⁻]. Važno je napomenuti da su slični rezultati uočeni i kod AZT (slika 7) što je logično s obzirom na slične strukturalne karakteristike. Razgradnja ERM UV-C/H₂O₂ procesom se ipak razlikuje što se tiče utjecaja pH-vrijednosti u odnosu na AZT. Uzimajući u obzir pK_a vrijednost ERM (7,24-8,90, ovisno o načinu određivanja [11]), razgradnja je najveća kod disociranog oblika ERM u kiselim uvjetima, dok je kod AZT najveća u disociranoj formi. Što se tiče koncentracije oksidansa u oba slučaja, kod ERM i AZT, „scavenger“ efekt nije uočen pri ovim koncentracijama te je najbrža kinetika razgradnje pri maksimalnoj ispitivanoj koncentraciji (slike 7A i 16A). Nadalje, najveća *k*_{app} je slična u oba slučaja (može se uspoređivati jer su i ERM i AZT ispitivani pri koncentracijama od 0,1 mM), ali je kod ERM ipak nešto veća što je potkrepljeno i kinetikama reakcije, *k*_{HO•}(ERM) je nešto veća od *k*_{SO₄•-}(ERM), tablica 27. Što se tiče razgradnje ERM UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, kao što je već spomenuto ranije, nije uočen utjecaj pH-vrijednosti već samo koncentracije oksidansa. U ovom slučaju, najbrža kinetika razgradnje postignuta je pri maksimalnom ispitivanom omjeru [ERM]:[S₂O₈²⁻] što znači da pri tim koncentracijama ne dolazi do „scavenger“ efekta (Slika 16B).



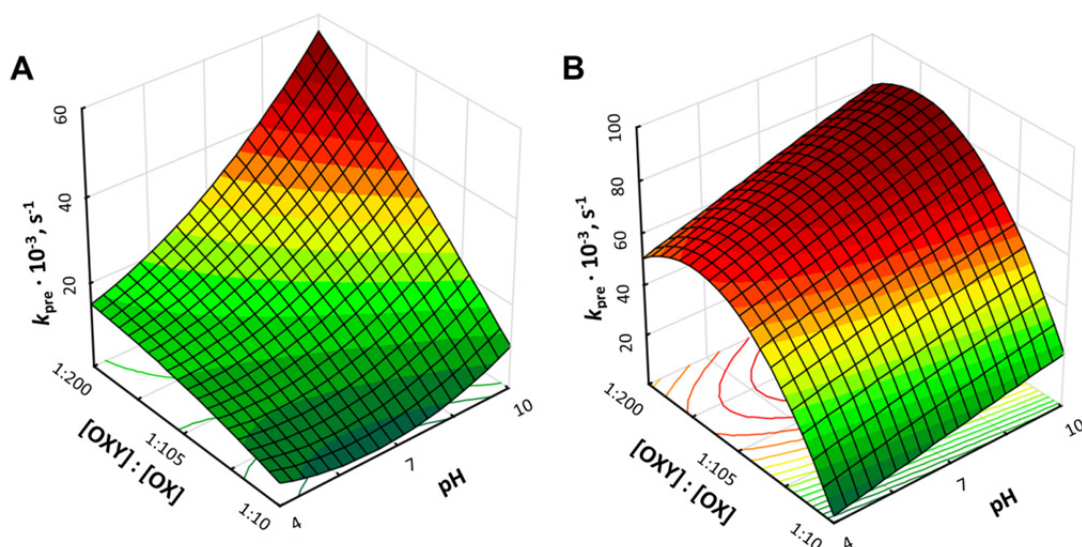
Slika 16. Prikaz utjecaja procesnih parametara na kinetiku razgradnje ERM UV-C/H₂O₂ (A) i UV-C/S₂O₈²⁻ (B) procesima.

Slika 17 prikazuje kinetiku razgradnje IPT za oba fotooksidacijska procesa. Zbog slične strukture koju IPT (dimetilurea vezana na benzenski prsten s izopropilnom grupom) dijeli s DIU (dimetilurea vezana na benzenski prsten s dva klora u *m*- i *p*-položajima umjesto izopropilne grupe), mehanizam razgradnje je sličan što se vidi i na 3D odzivima koji su slični

po obliku krivulja. Na slici 18 prikazana je razgradnja OXY. Kao što se može vidjeti pH-vrijednost otopine ima izraženiji utjecaj kod UV-C/H₂O₂ procesa, a najbolja razgradnja OXY kod oba procesa se javlja u lužnatim uvjetima. OXY ima tri konstante disocijacije, pK_{a1} 3,0-3,8, pK_{a2} 5,4 - 7,5 te pK_{a3} 8,0 - 8,9. U svakom slučaju, pri pH 10 OXY je u svojoj nedisociranoj formi s najvećom kinetikom razgradnje. Što se tiče UV-C/H₂O₂ procesa, „scavenger“ efekt zbog otežanog stvaranja radikala u nedisociranom obliku H₂O₂ nije došao do izražaja. S druge strane, „scavenger“ efekt se javlja kod UV-C/S₂O₈²⁻ procesa iznad omjera [OXY]:[S₂O₈²⁻] 1:160.

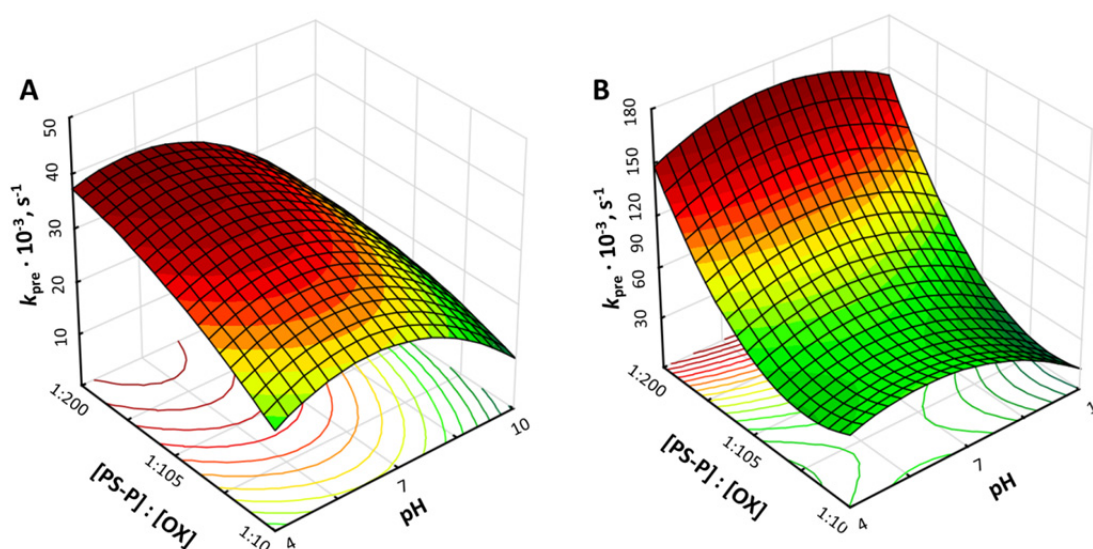


Slika 17. Prikaz utjecaja procesnih parametara na kinetiku razgradnje IPT UV-C/H₂O₂ (A) i UV-C/S₂O₈²⁻ (B) procesima.



Slika 18. Prikaz utjecaja procesnih parametara na kinetiku razgradnje OXY UV-C/H₂O₂ (A) i UV-C/S₂O₈²⁻ (B) procesima.

3D prikaz razgradnje SMZ prikazuje slična obilježja kao u prethodnim slučajevima bez obzira na različita strukturalna svojstva (slika 19). Što se tiče UV-C/S₂O₈²⁻ procesa postoje neke sličnosti s ostalim spojevima, vezano za koncentraciju oksidansa. Najbrža kinetika razgradnje se događa pri najvišem ispitivanom omjeru [SMZ]:[S₂O₈²⁻] (slika 19B). Razlika se javlja kod početne pH-vrijednosti. Kad inicijalna pH-vrijednost iznosi 7 kinetika razgradnje SMZ-a je najveća što nije bio slučaj kod ostalih PO-a gdje je uglavnom razgradnja bila optimalna u kiselim uvjetima. S obzirom na sličnosti u strukturi (ATZ ima propilnu, dok SMZ ima etilnu skupinu) 3D prikazi, odnosno oblici krivulja razgradnje s HO• su međusobno slični (slike 6 i 19A), te su maksimalne k_{app} približnih iznosa (tablice 22 i 23). Razlika postoji u vrijednosti maksimalne k_{app} između ta dva spoja kod UV-C/S₂O₈²⁻ procesa. Iako je početna koncentracija SMZ niža od iste ATZ kinetika razgradnje je višestruko veća u procesu razgradnje navedenih PO-a sa SO₄^{•-} (slike 6 i 19B, tablica 23).



Slika 19. Prikaz utjecaja procesnih parametara na kinetiku razgradnje SMZ UV-C/H₂O₂ (A) i UV-C/S₂O₈²⁻ (B) procesima.

RSM modeli su testirani pri optimalnim uvjetima, dakle onima pri kojima se postižu maksimalne vrijednosti kinetika (tablica 25). Na slici 20 dane su vrijednosti kinetika oba procesa u usporedbi s direktnom fotolizom. Kao što se može vidjeti iz slike 20 sva ispitivana onečišćivala su podložna razgradnji direktnom fotolizom; u zadanom vremenskom razdoblju su postignuti stupnjevi razgradnje od 15 do 81%. Razlog tome je što aromatska struktura PO-a apsorbira UV zračenje dok je razlika u kinetikama, odnosno k_{app} , moguća zbog:

- (i) razlike u molekularnoj strukturi o čemu ovise optička svojstva PO-a,
- (ii) početne koncentracije koja ovisi o topljivosti PO-a u vodi.

Budući da se većina spojeva u potpunosti razgradi unutar 90 sekundi od početka reakcije, može se reći kako je oksidacijski dio u fotooksidacijskom procesu ipak značajan.

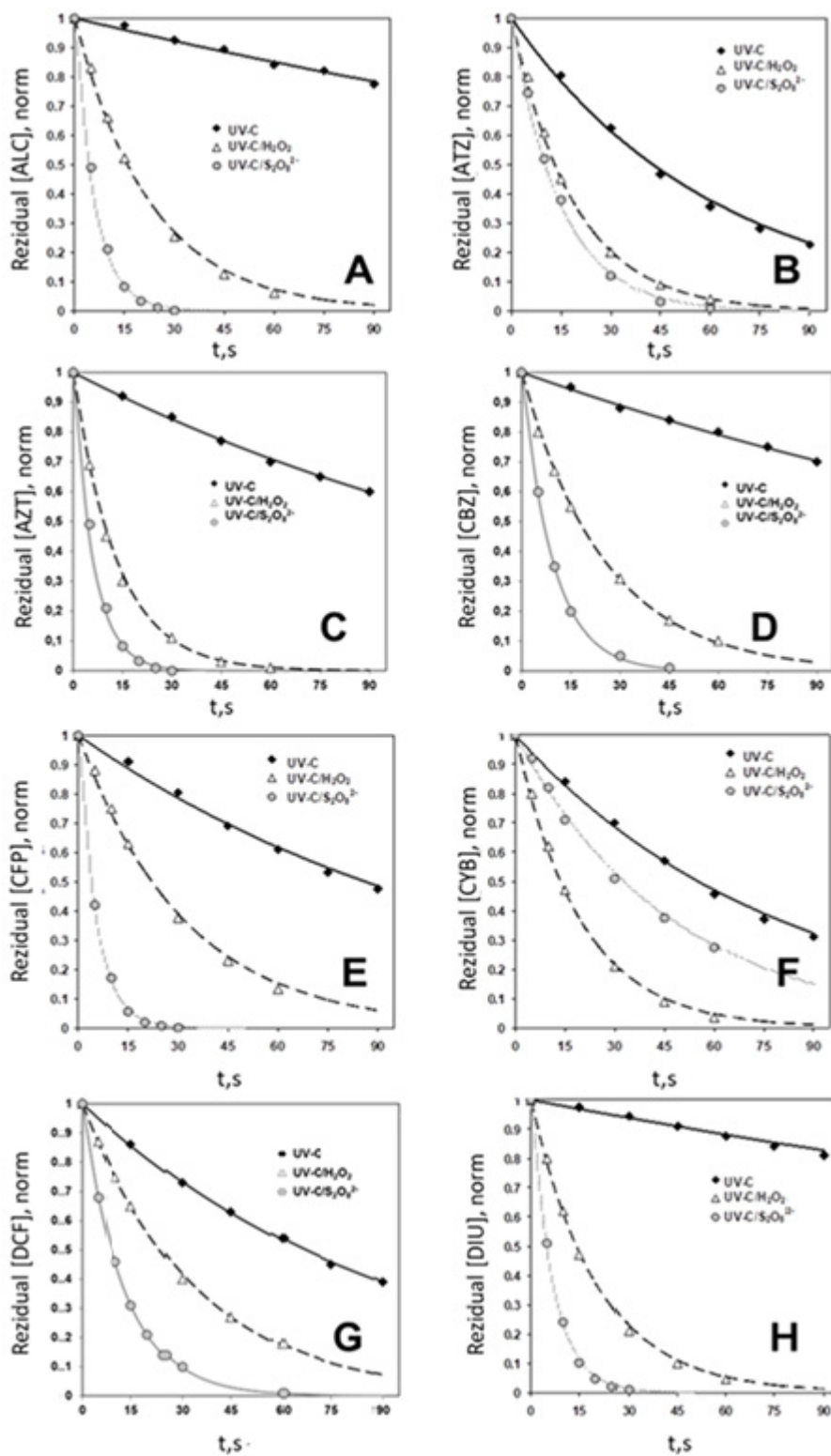
Bitno je naglasiti kako su ispitani procesi u ispitivanom radnom području ovisni o oba procesna parametra, ali je kod k_{app} ipak $[PO]:[OX]$ značajniji parametar od pH-vrijednosti. Usprkos tome što $SO_4^{\bullet-}$ radikal sporije reagira s organskim onečišćivalima (u usporedbi s HO^{\bullet}), uklanjanje PO-a UV-C/ $S_2O_8^{2-}$ procesom u širem području procesnih parametara daje više k_{app} od istih kod UV-C/ H_2O_2 procesa.

Tablica 24. Jednadžbe i statistički parametri dobivenih RSM modela za razgradnju PO-a UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesima.

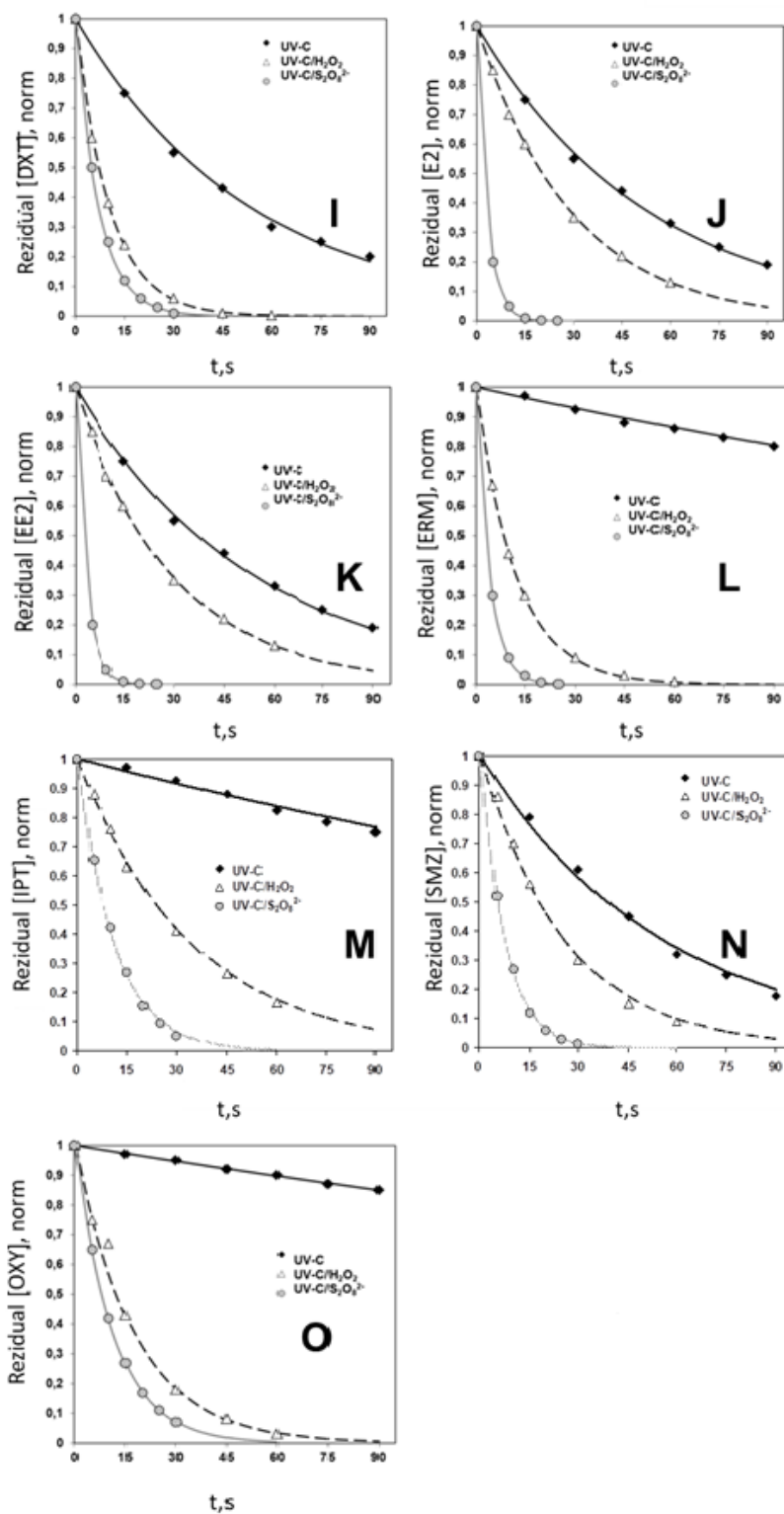
Proces	Jednadžba modela	Statistički podaci		Utjecajni parametri modela
		R ² _{adj}	p	
Alaklor (ALC)				
UV-C/H ₂ O ₂	$Y = 34,77 - 7,33 X_1 + 8,40 X_1^2 - 11,65 X_2 - 7,65 X_2^2 - 6,25 X_1 X_2$	0,891	0,0272	pH,[PO]:[H ₂ O ₂]
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	$Y = 130,22 - 1,80 X_1 + 0,57 X_1^2 - 68,72 X_2 - 39,58 X_2^2 - 3,77 X_1 X_2$	0,996	0,0002	[PO]:[S ₂ O ₈ ²⁻]
Atrazin (ATZ)				
UV-C/H ₂ O ₂	$Y = 42,72 - 12,30 X_1 - 10,13 X_1^2 + 9,33 X_2 - 6,53 X_2^2 - 6,32 X_1 X_2$	0,855	0,0410	pH,[PO]:[H ₂ O ₂]
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	$Y = 25,70 - 14,52 X_1 + 4,85 X_1^2 + 16,29 X_2 + 0,45 X_2^2 - 6,34 X_1 X_2$	0,878	0,0318	pH,[PO]:[S ₂ O ₈ ²⁻]
Azitromicin (AZT)				
UV-C/H ₂ O ₂	$Y = 35,61 + 14,78 X_1 + 12,88 X_1^2 + 17,43 X_2 - 16,67 X_2^2 + 10,75 X_1 X_2$	0,904	0,0226	pH,[PO]:[H ₂ O ₂]
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	$Y = 150,74 - 9,72 X_1 - 18,52 X_1^2 + 39,70 X_2 - 67,67 X_2^2 + 10,95 X_1 X_2$	0,901	0,0236	[PO]:[S ₂ O ₈ ²⁻]
Karbamazepin (CBZ)				
UV-C/H ₂ O ₂	$Y = 22,66 - 7,05 X_1 - 6,28 X_1^2 + 10,35 X_2 - 2,68 X_2^2 - 7,17 X_1 X_2$	0,907	0,0215	pH,[PO]:[H ₂ O ₂]
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	$Y = 75,30 + 1,60 X_1 - 59,60 X_1^2 + 23,20 X_2 + 12,40 X_2^2 - 0,03 X_1 X_2$	0,845	0,0450	pH,[PO]:[S ₂ O ₈ ²⁻]
Klorfenvinfos (CFP)				
UV-C/H ₂ O ₂	$Y = 24,29 - 2,32 X_1 - 1,28 X_1^2 + 6,73 X_2 - 3,13 X_2^2 - 1,28 X_1 X_2$	0,858	0,0400	[PO]:[H ₂ O ₂]
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	$Y = 50,83 - 16,82 X_1 + 2,25 X_1^2 + 67,52 X_2 + 33,75 X_2^2 - 11,17 X_1 X_2$	0,992	0,0006	pH,[PO]:[S ₂ O ₈ ²⁻]
Cibutrin (CYB)				
UV-C/H ₂ O ₂	$Y = 31,14 - 11,73 X_1 - 4,47 X_1^2 + 8,05 X_2 - 4,32 X_2^2 - 8,17 X_1 X_2$	0,924	0,0160	pH,[PO]:[H ₂ O ₂]
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	$Y = 14,92 - 3,10 X_1 - 1,13 X_1^2 + 6,90 X_2 - 1,13 X_2^2 - 0,90 X_1 X_2$	0,887	0,0284	pH,[PO]:[S ₂ O ₈ ²⁻]
Diklofenak (DCF)				
UV-C/H ₂ O ₂	$Y = 26,88 + 2,82 X_1 - 1,22 X_1^2 + 5,77 X_2 - 5,27 X_2^2 - 1,90 X_1 X_2$	0,895	0,0257	pH,[PO]:[H ₂ O ₂]
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	$Y = 52,32 - 4,05 X_1 + 6,72 X_1^2 + 25,18 X_2 - 10,18 X_2^2 - 0,55 X_1 X_2$	0,940	0,0111	[PO]:[S ₂ O ₈ ²⁻]
Diuron (DIU)				
UV-C/H ₂ O ₂	$Y = 30,59 - 11,67 X_1 - 11,53 X_1^2 + 11,02 X_2 - 2,48 X_2^2 - 8,93 X_1 X_2$	0,844	0,0456	pH,[PO]:[H ₂ O ₂]
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	$Y = 56,71 - 13,35 X_1 - 10,42 X_1^2 + 57,38 X_2 + 19,18 X_2^2 - 7,85 X_1 X_2$	0,877	0,0037	pH,[PO]:[S ₂ O ₈ ²⁻]
Deksametason (DXT)				
UV-C/H ₂ O ₂	$Y = 95,83 - 4,72 X_1 - 14,65 X_1^2 - 6,83 X_2 - 5,80 X_2^2 - 3,03 X_1 X_2$	0,964	0,0053	pH,[PO]:[H ₂ O ₂]
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	$Y = 126,20 + 8,70 X_1 - 15,50 X_1^2 + 19,18 X_2 - 5,35 X_2^2 + 1,22 X_1 X_2$	0,924	0,0159	pH,[PO]:[S ₂ O ₈ ²⁻]
Izoproturon (IPT)				
UV-C/H ₂ O ₂	$Y = 20,08 - 7,15 X_1 - 6,22 X_1^2 + 7,43 X_2 - 4,07 X_2^2 - 5,10 X_1 X_2$	0,927	0,0151	pH,[PO]:[H ₂ O ₂]
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	$Y = 52,66 - 8,30 X_1 + 0,47 X_1^2 + 32,12 X_2 - 10,48 X_2^2 - 6,57 X_1 X_2$	0,997	0,0002	pH,[PO]:[S ₂ O ₈ ²⁻]
17-β Estradiol (E2)				
UV-C/H ₂ O ₂	$Y = 87,37 + 0,48 X_1 - 25,25 X_1^2 + 20,38 X_2 - 19,85 X_2^2 - 0,48 X_1 X_2$	0,841	0,0469	pH,[PO]:[H ₂ O ₂]
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	$Y = 106,70 - 62,02 X_1 + 14,75 X_1^2 + 83,67 X_2 - 11,30 X_2^2 - 56,53 X_1 X_2$	0,973	0,0035	pH,[PO]:[S ₂ O ₈ ²⁻]
17-α Etinilestradiol (EE2)				
UV-C/H ₂ O ₂	$Y = 18,03 - 6,59 X_1 - 2,09 X_1^2 + 5,93 X_2 - 2,09 X_2^2 - 1,22 X_1 X_2$	0,941	0,0111	pH,[PO]:[H ₂ O ₂]
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	$Y = 87,77 - 20,27 X_1 + 38,23 X_1^2 - 11,72 X_2 + 3,80 X_2^2 + 6,80 X_1 X_2$	0,964	0,0054	pH,[PO]:[S ₂ O ₈ ²⁻]
Eritromicin (ERM)				
UV-C/H ₂ O ₂	$Y = 17,33 - 18,21 X_1 + 22,21 X_1^2 + 13,92 X_2 - 2,49 X_2^2 - 11,35 X_1 X_2$	0,931	0,0139	pH,[PO]:[H ₂ O ₂]
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	$Y = 156,99 + 2,69 X_1 + 26,89 X_1^2 + 95,60 X_2 - 49,16 X_2^2 + 14,92 X_1 X_2$	0,964	0,0053	[PO]:[S ₂ O ₈ ²⁻]
Oksitetraciklin (OXY)				
UV-C/H ₂ O ₂	$Y = 17,09 + 11,43 X_1 + 6,07 X_1^2 + 13,95 X_2 - 1,48 X_2^2 + 9,07 X_1 X_2$	0,972	0,0036	pH,[PO]:[H ₂ O ₂]
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	$Y = 68,37 + 12,02 X_1 - 0,55 X_1^2 + 26,72 X_2 - 29,15 X_2^2 + 2,92 X_1 X_2$	0,837	0,0484	[PO]:[S ₂ O ₈ ²⁻]
Simazin (SMZ)				
UV-C/H ₂ O ₂	$Y = 32,50 - 7,37 X_1 - 9,30 X_1^2 + 6,47 X_2 - 2,60 X_2^2 - 2,85 X_1 X_2$	0,892	0,0266	pH,[PO]:[H ₂ O ₂]
UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	$Y = 56,03 - 8,10 X_1 - 19,10 X_1^2 + 44,63 X_2 + 35,10 X_2^2 + 6,83 X_1 X_2$	0,970	0,0041	pH,[PO]:[S ₂ O ₈ ²⁻]

Tablica 25. Optimalni uvjeti razgradnje PO-a UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesima

PO	Optimalni uvjeti		$k_{\text{pres}} \text{ s}^{-1}$
	pH	[PO]:[OX]	
UV-C/H₂O₂			
ALC	4,57	1:200	$43,86 \cdot 10^{-3}$
ATZ	4,24	1:200	$52,74 \cdot 10^{-3}$
AZT	10,00	1:200	$74,98 \cdot 10^{-3}$
CBZ	4,00	1:200	$39,40 \cdot 10^{-3}$
CFP	4,00	1:200	$31,45 \cdot 10^{-3}$
CYB	4,00	1:200	$51,02 \cdot 10^{-3}$
DCF	9,1	1:153	$28,88 \cdot 10^{-3}$
DXT	6,69	1:52	$96,52 \cdot 10^{-3}$
DIU	4,62	1:200	$49,04 \cdot 10^{-3}$
E2	4,00	1:200	$34,10 \cdot 10^{-3}$
EE2	7,01	1:154	$84,92 \cdot 10^{-3}$
ERM	4,00	1:200	$81,47 \cdot 10^{-3}$
IPT	4,05	1:200	$28,97 \cdot 10^{-3}$
OXY	10,00	1:200	$56,57 \cdot 10^{-3}$
SMZ	5,35	1:200	$38,57 \cdot 10^{-3}$
UV-C/S₂O₈²⁻			
ALC	4,00	1:192	$163,41 \cdot 10^{-3}$
ATZ	4,00	1:200	$67,98 \cdot 10^{-3}$
AZT	7,54	1:131	$163,41 \cdot 10^{-3}$
CBZ	7,03	1:200	$105,18 \cdot 10^{-3}$
CFP	4,00	1:200	$185,42 \cdot 10^{-3}$
CYB	4,00	1:200	$22,01 \cdot 10^{-3}$
DCF	7,30	1:178	$77,98 \cdot 10^{-3}$
DXT	7,96	1:200	$141,74 \cdot 10^{-3}$
DIU	4,00	1:200	$143,02 \cdot 10^{-3}$
E2	4,00	1:200	$302,81 \cdot 10^{-3}$
EE2	4,00	1:200	$167,63 \cdot 10^{-3}$
ERM	10,00	1:200	$241,38 \cdot 10^{-3}$
IPT	4,00	1:200	$87,58 \cdot 10^{-3}$
OXY	10,00	1:153	$88,02 \cdot 10^{-3}$
SMZ	7,10	1:200	$136,02 \cdot 10^{-3}$



Slika 20. Eksperimentalno određeni optimalni uvjeti razgradnje UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesima za A) ALC, B) ATZ, C) AZT, D) CBZ, E) CFP, F) CYB, G) DCF, H) DIU



Slika 21. Eksperimentalno određeni optimalni uvjeti razgradnje UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesima za: I) DXT, J) E2, K) EE2, L) ERM, M) IPT, N) SMZ i O) OXY

4.2. ODREĐIVANJE KINETIKE DRUGOG REDA

U prvom dijelu eksperimentalnih rezultata ispitivana je pseudo-kinetika prvog reda. S obzirom na to da je da je koncentracija PO puno veća od koncentracije radikala ($c_{PO} \gg c_{rad}$) i time se izraz kinetike drugog reda (jednadžba 39) pojednostavljuje u izraz 40. No, kako bi se dobila općenitija vrijednost kinetike koja ne ovisi u potpunosti o procesnim uvjetima, određena je kompetitivna kinetika drugog reda.[136] Ideja dobivanja te općenite točke je mogućnost modeliranja odnosa strukture i same te kinetike.

Napredni oksidacijski procesi razgradnje PO-a provedeni su iz sintetski pripremljenih otopina pri pH=7 i koncentracijama oksidansa prilagođenim prema maksimalnoj topivosti najmanje topivog PO-a, odnosno $c(PO) = 0,01$ mM.

U tablici 26 su prikazani procesni parametri i ukupno trajanje reakcije. Kod najvećeg dodatka oksidansa, kinetika razgradnje nekih PO-a je prebrza za ukupno trajanje reakcije od 60 s (10 s je interval uzorkovanja) te je bilo potrebno smanjiti interval uzorkovanja na 5 s, a time i ukupno trajanje reakcije na 30 s.

Tablica 26. Procesni parametri pri ispitivanju kompetitivne kinetike drugog reda.

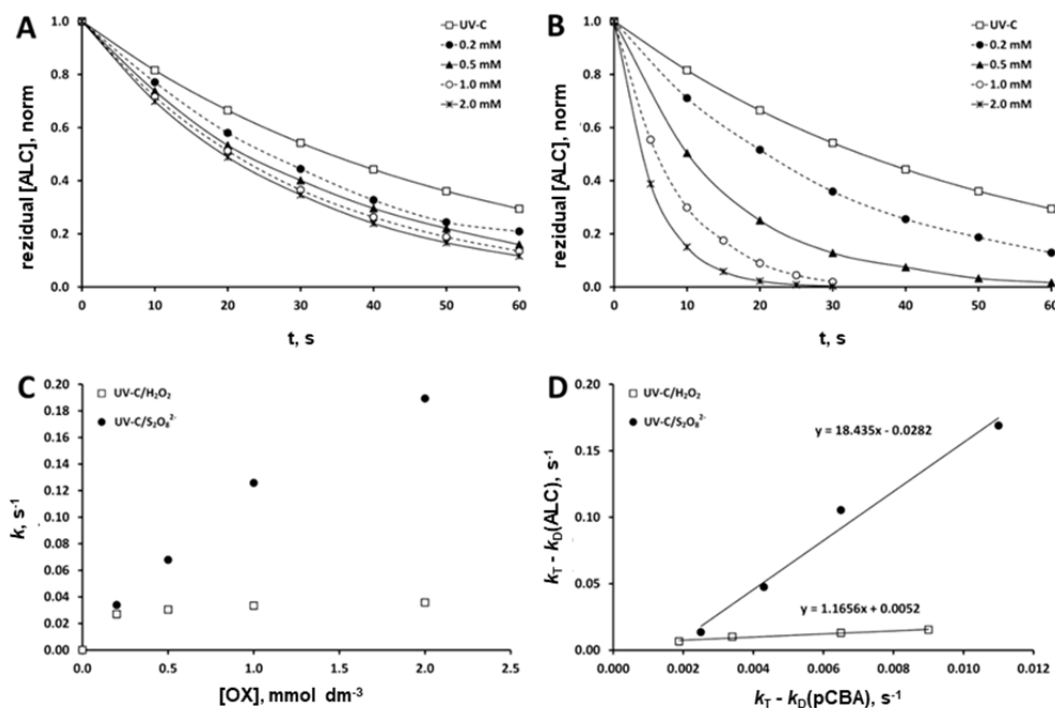
Spoj	pH	[PO]:[OX]	t / s
PO	7±0.1	samo UV-C	480
	7±0.1	1:20	60
	7±0.1	1:50	60
	7±0.1	1:100	30/60
	7±0.1	1:200	30*/60
	7±0.1	samo UV-C	480
pCBA	7±0.1	1:20	60
	7±0.1	1:50	60
	7±0.1	1:100	30/60
	7±0.1	1:200	60
	7±0.1	samo UV-C	480

*Za spojeve: ALC, CFP, CYB, DCF, DIU, DXT, EE2, ERM, IPT i SMZ

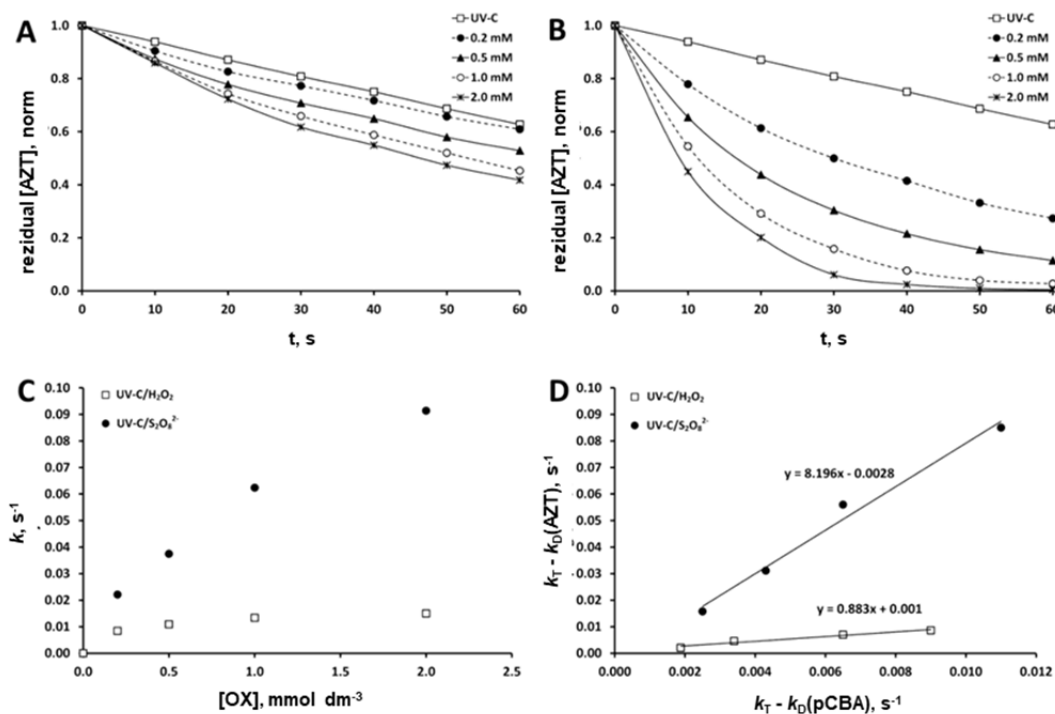
Kako bi se mogla izračunati kinetika drugog reda potrebno je odrediti pseudo-kinetiku razgradnje prvog reda svakog pojedinog PO-a i referentnog spoja (pCBA). Na slikama 22-36 grafički su prikazani rezultati kinetike razgradnje spomenutih procesa oksidacije. Kao što je opisano u cjelini 4.1, najsporiji proces razgradnje je fotoliza bez prisutnosti oksidansa, te se dodatkom oksidansa taj proces pospješuje i uklanjanje ciljanog onečišćivala postaje puno efikasnije. Također, promatra se i utjecaj promjene koncentracije oksidansa na kinetiku razgradnje PO-a koji je značajniji kod persulfatne oksidacije nego kod peroksidne, što je također pokazano u cjelini 4.1. Iako je usporedbom standardnih redukcijskih potencijala vidljivo kako je persulfatni radikal slabije oksidacijsko sredstvo, deficit oksidacijske moći ne dolazi do izražaja u provedenim istraživanjima. Naime, usporedbom udjela PO-a zaostalih nakon reakcije (slike 22-36B) vidljiva je superiornost UV-C/S₂O₈²⁻ procesa nad UV-C/H₂O₂ kod svih analiziranih PO-a, što znači da su sva PO-a uklonjena u većoj mjeri prilikom UV-C/S₂O₈²⁻ procesa.

Na slikama 22-36C prikazani su trendovi promjene vrijednosti pseudo-kinetika prvog reda s dodatkom oksidansa. Vidljivo je kako su pseudo-kinetike prvog reda za uklanjanje većine PO-a (pri svim dodacima oksidansa) veće prilikom UV-C/S₂O₈²⁻ procesa oksidacije. Pri nižim omjerima [PO]:[OX] kod određenih PO-a (AZT, CBZ i SMZ) se razgrađuju brže UV-C/H₂O₂ procesom. OXY je iznimka koja odstupa od ostalih ispitivanih farmaceutika te se pri svim uvjetima bolje razgrađuje UV-C/H₂O₂ procesom.

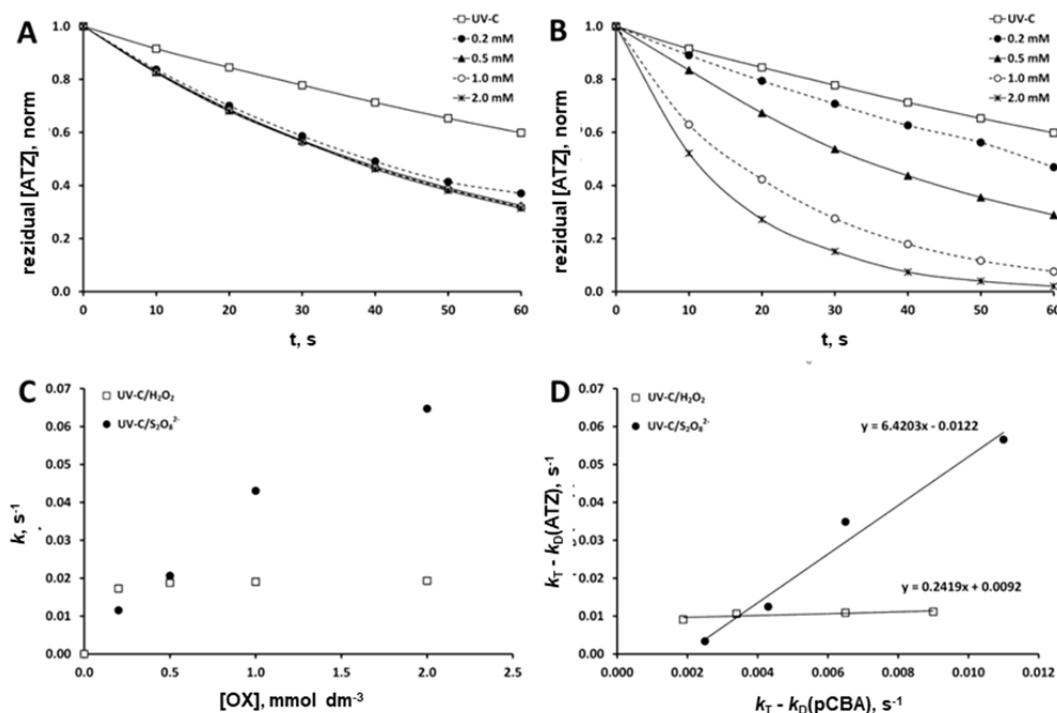
Također, na slikama 22-36 se vidi utjecaj povećanja koncentracije oksidansa na pseudo-kinetiku prvog reda, pa tako porast konstante brzine reakcija pseudo-kinetike prvog reda nije linearan s povećanjem dodane koncentracije oksidansa, već mu dodatkom oksidansa gradijent povećanja opada. Tako se za UV-C/H₂O₂ proces kinetika gotovo prestaje mijenjati već nakon dodatka 0,5 mM oksidansa. Kod UV-C/S₂O₈²⁻ procesa ovaj fenomen nije toliko izražen pa u području promatranih koncentracija oksidansa uočavamo sličan parabolni trend ponašanja no područje konstantnosti kinetike nije ni približno dosegnuto. Razlog tomu bi mogao biti da najvjerojatnije uslijed visokih koncentracija oksidansa dolazi do „scavenging“ efekta oksidansa na same radikale i time dolazi do njihove inaktivacije koje naposljetku dovode do pada brzine uklanjanja onečišćivala ili moguće da dolazi do rekombinacije hidroksilnih radikala. Kinetika drugog reda određuje se grafički i računski iz nagiba pravca prikazanih na slikama 22-36D gdje vrijednost nagiba predstavlja konstantu za računanje kinetike drugog reda prema jednadžbi (55).



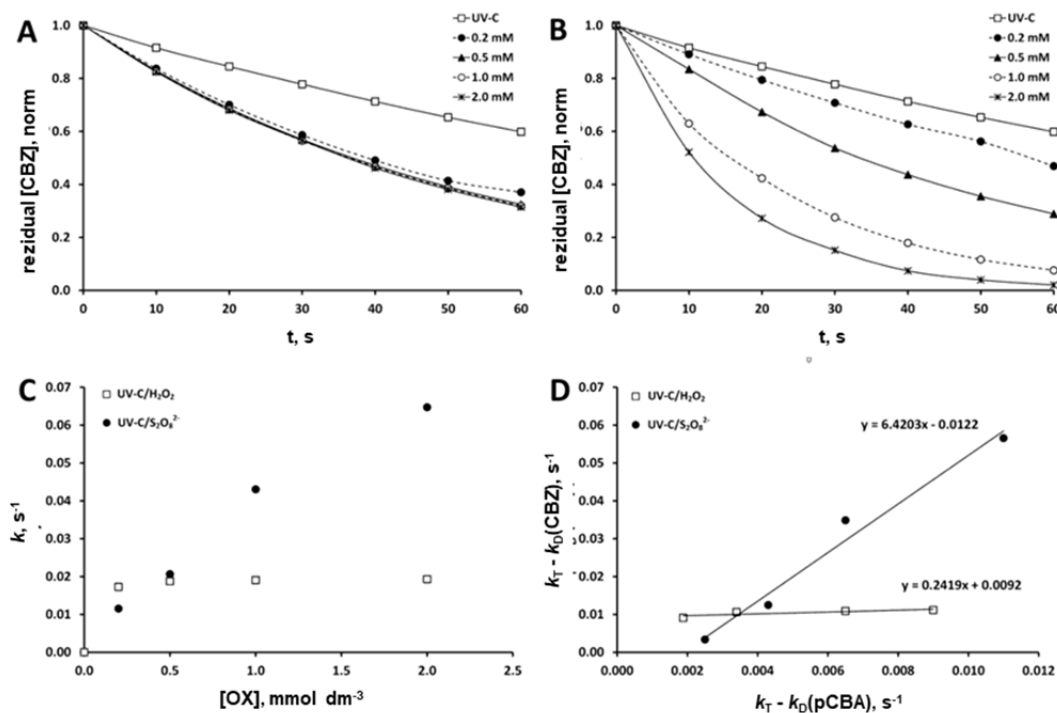
Slika 22. Određivanje kinetike drugog reda ALC: A) razgradnja UV-C/H₂O₂ procesom, B) razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, C) kinetika pseudo prvog reda za oba procesa, D) određivanje kinetike drugog reda.



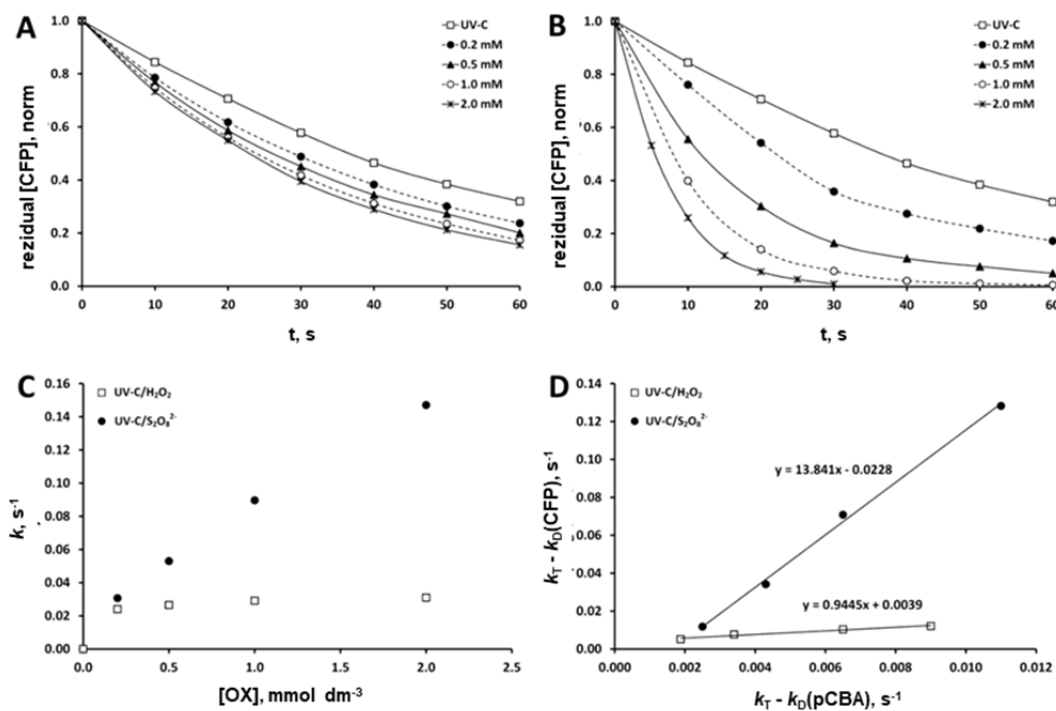
Slika 23. Određivanje kinetike drugog reda AZT: A) razgradnja UV-C/H₂O₂ procesom, B) razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, C) kinetika pseudo prvog reda za oba procesa, D) određivanje kinetike drugog reda.



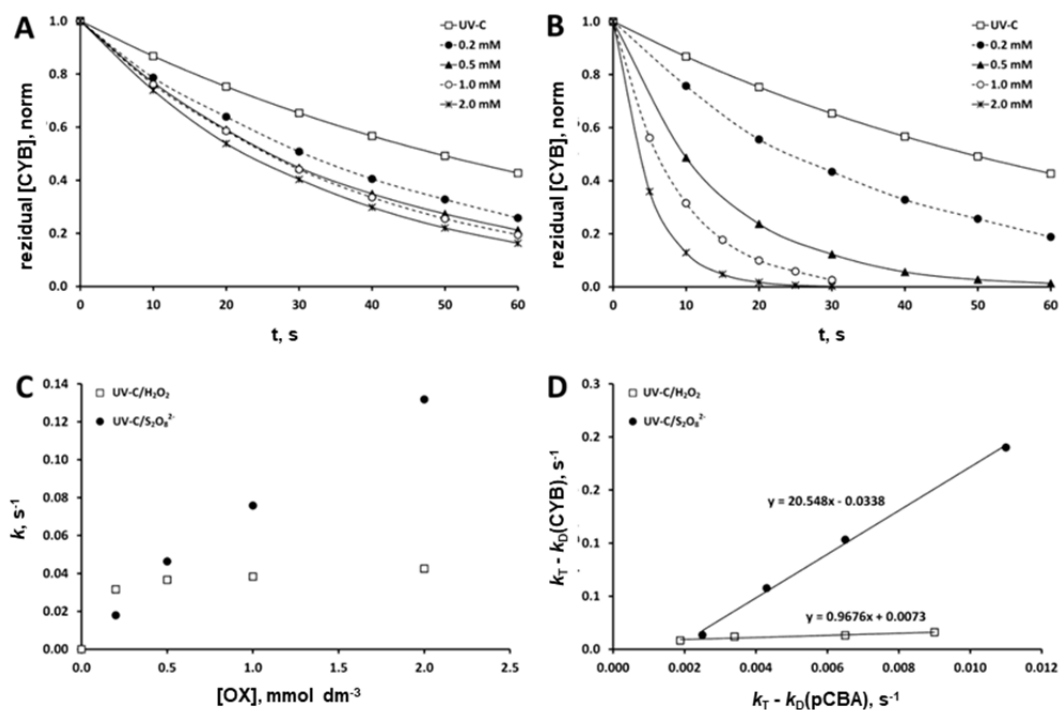
Slika 24. Određivanje kinetike drugog reda ATZ: A) razgradnja UV-C/H₂O₂ procesom, B) razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, C) kinetika pseudo prvog reda za oba procesa, D) određivanje kinetike drugog reda.



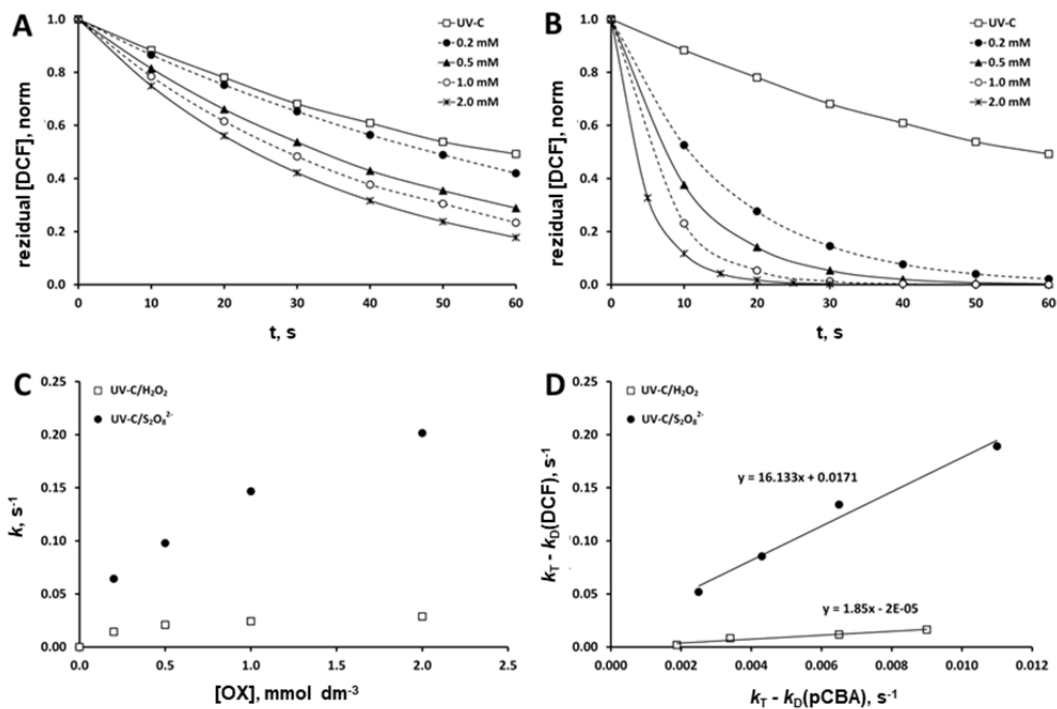
Slika 25. Određivanje kinetike drugog reda CBZ: A) razgradnja UV-C/H₂O₂ procesom, B) razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, C) kinetika pseudo prvog reda za oba procesa, D) određivanje kinetike drugog reda.



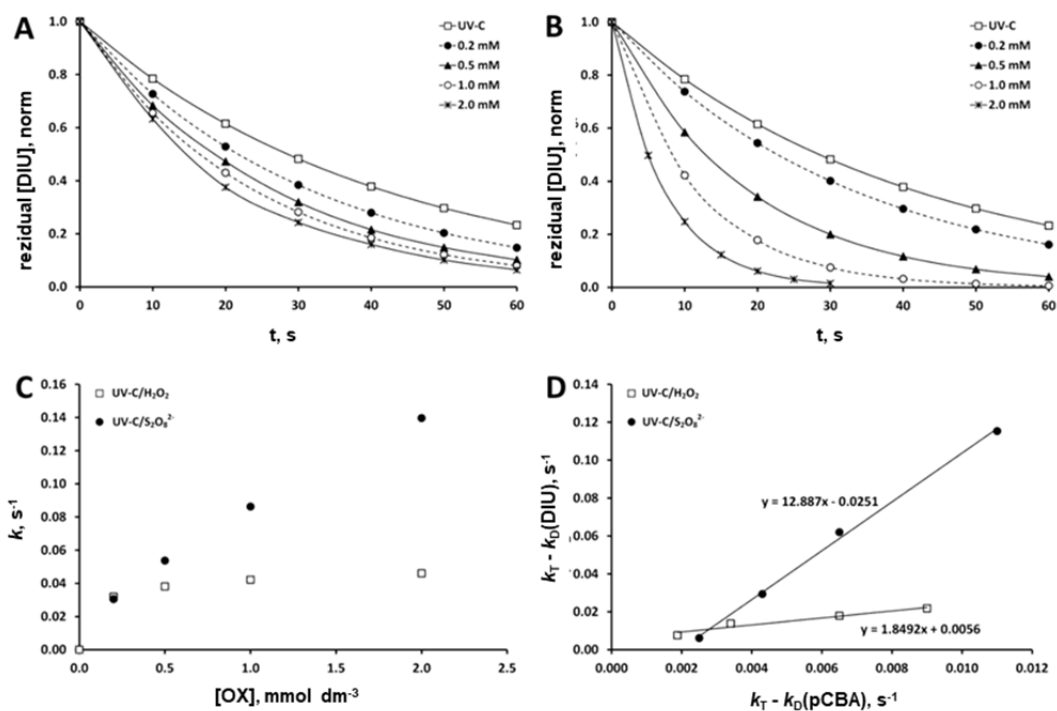
Slika 26. Određivanje kinetike drugog reda CFP: A) razgradnja UV-C/H₂O₂ procesom, B) razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, C) kinetika pseudo prvog reda za oba procesa, D) određivanje kinetike drugog reda.



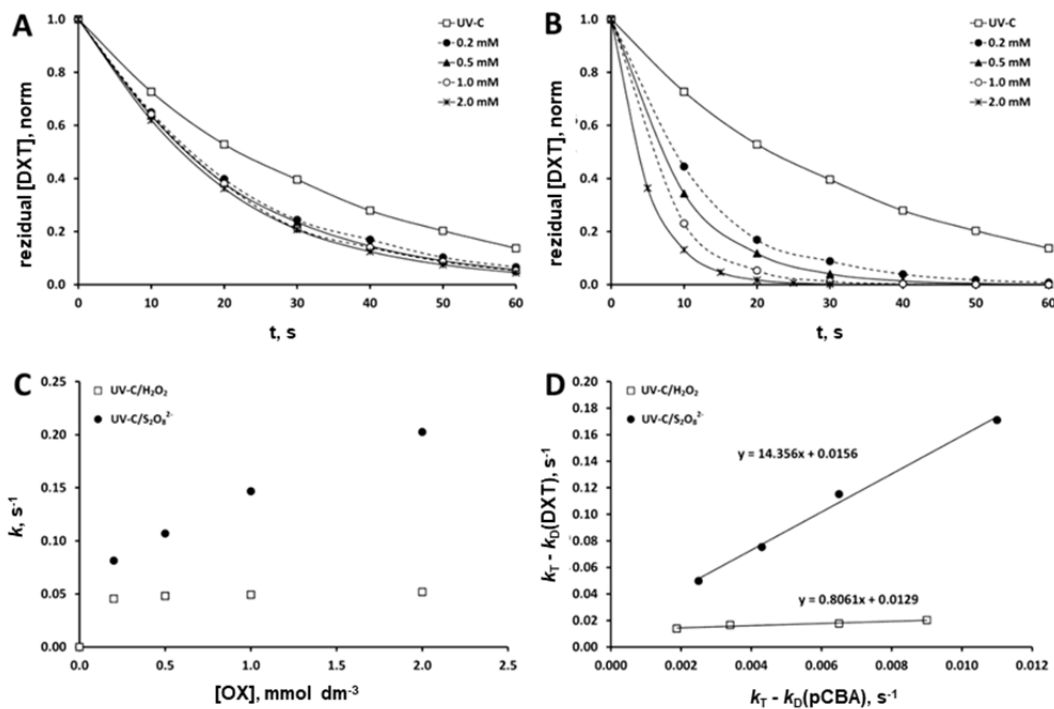
Slika 27. Određivanje kinetike drugog reda CYB: A) razgradnja UV-C/H₂O₂ procesom, B) razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, C) kinetika pseudo prvog reda za oba procesa, D) određivanje kinetike drugog reda.



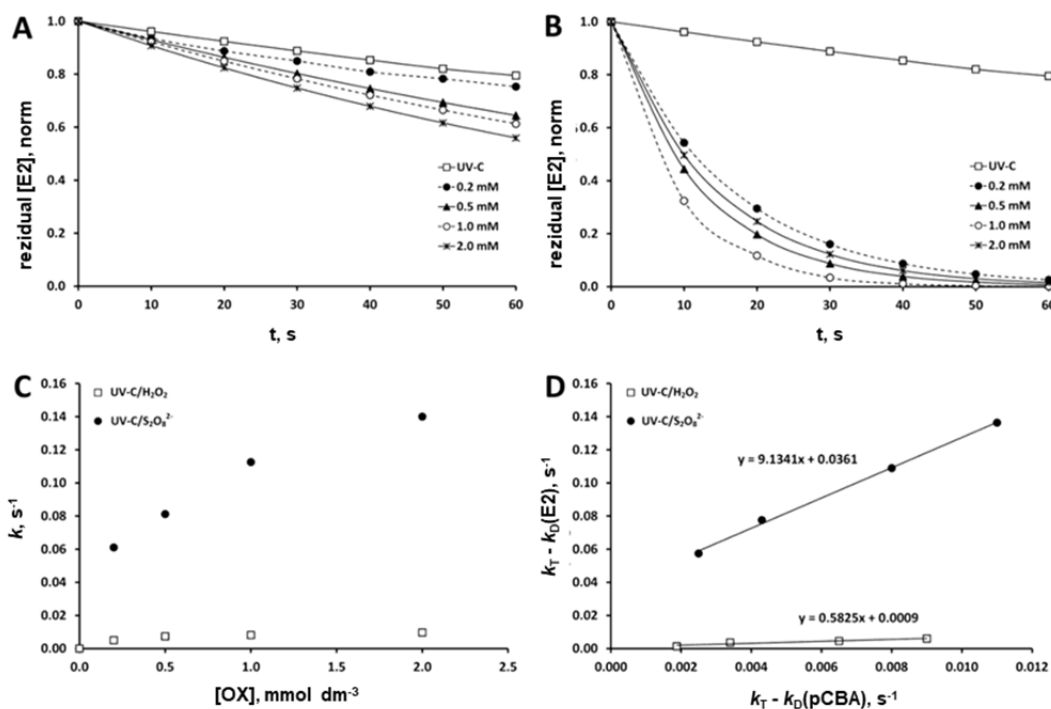
Slika 28. Određivanje kinetike drugog reda DCF: A) razgradnja UV-C/H₂O₂ procesom, B) razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, C) kinetika pseudo prvog reda za oba procesa, D) određivanje kinetike drugog reda.



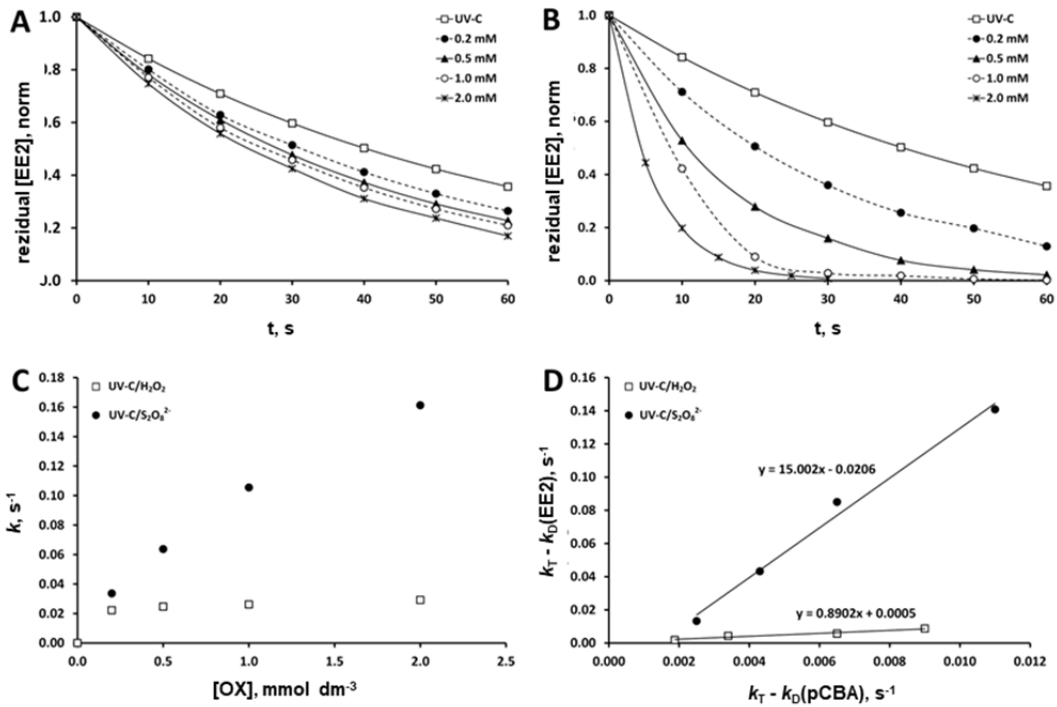
Slika 29. Određivanje kinetike drugog reda DIU: A) razgradnja UV-C/H₂O₂ procesom, B) razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, C) kinetika pseudo prvog reda za oba procesa, D) određivanje kinetike drugog reda.



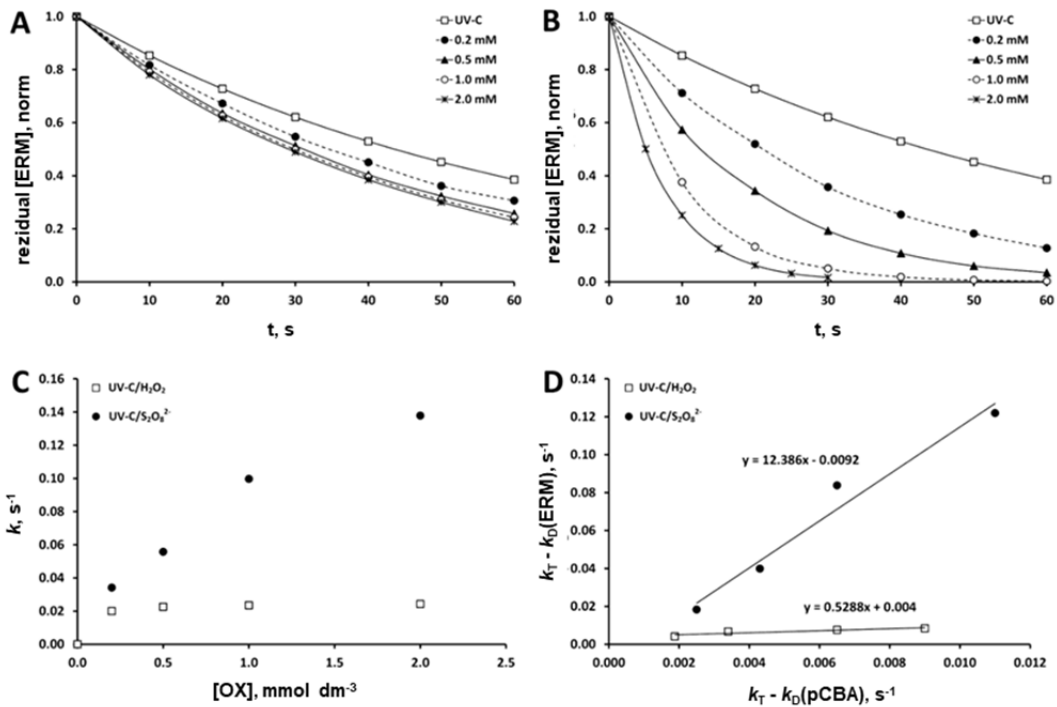
Slika 30. Određivanje kinetike drugog reda DXT: A) razgradnja UV-C/H₂O₂ procesom, B) razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, C) kinetika pseudo prvog reda za oba procesa, D) određivanje kinetike drugog reda.



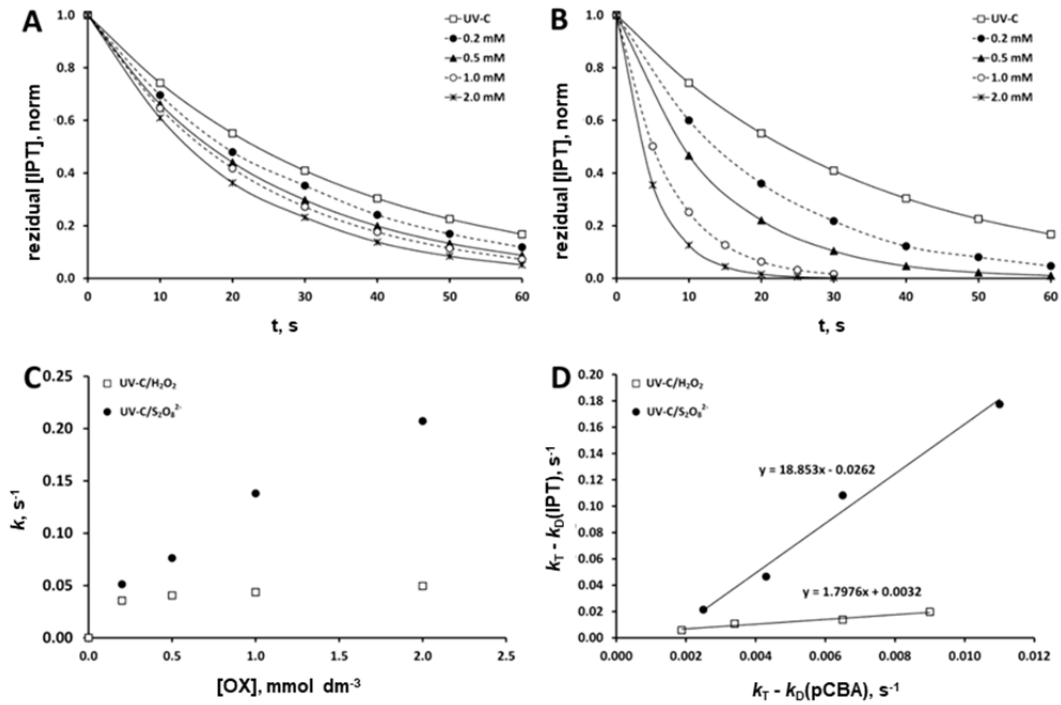
Slika 31. Određivanje kinetike drugog reda E2: A) razgradnja UV-C/H₂O₂ procesom, B) razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, C) kinetika pseudo prvog reda za oba procesa, D) određivanje kinetike drugog reda.



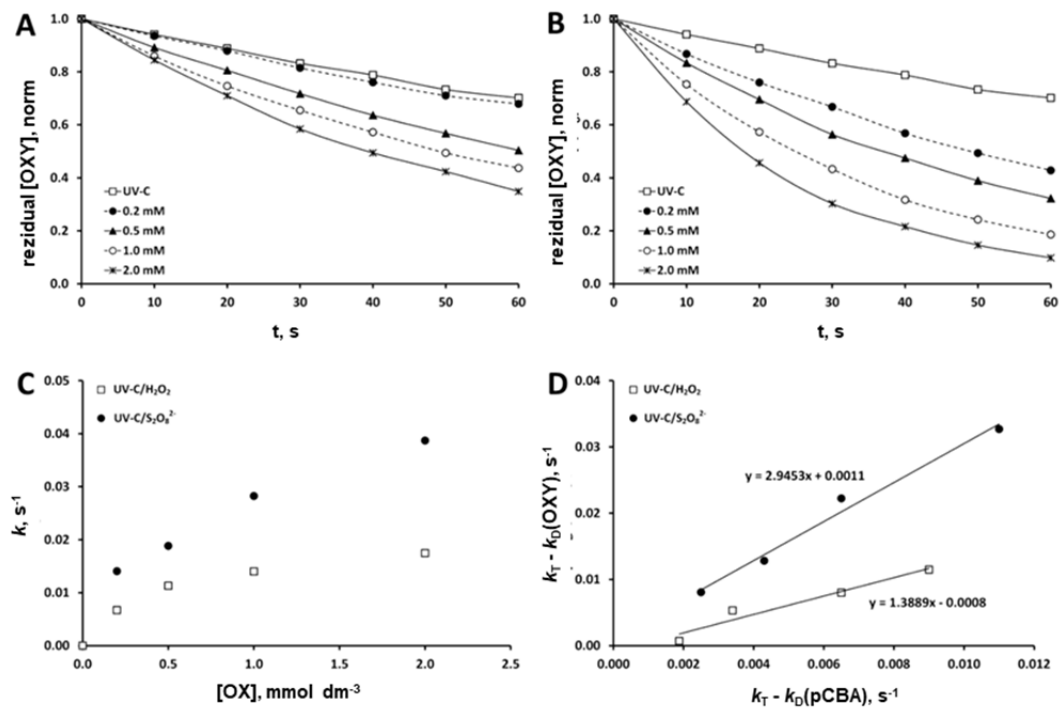
Slika 32. Određivanje kinetike drugog reda EE2: A) razgradnja UV-C/H₂O₂ procesom, B) razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, C) kinetika pseudo prvog reda za oba procesa, D) određivanje kinetike drugog reda.



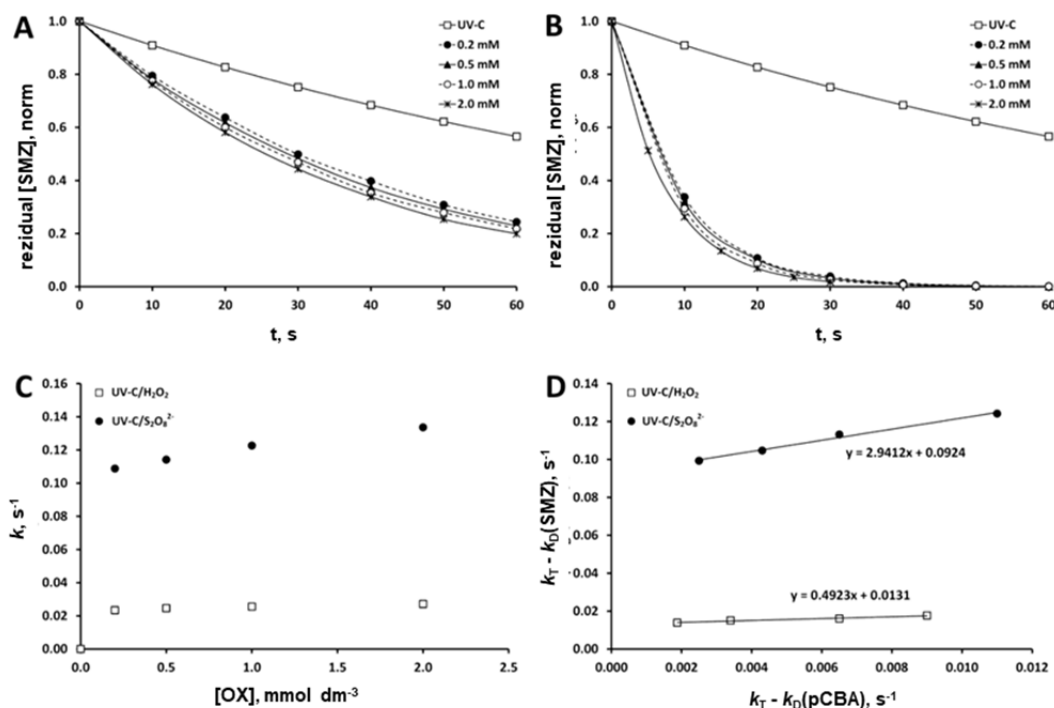
Slika 33. Određivanje kinetike drugog reda ERM: A) razgradnja UV-C/H₂O₂ procesom, B) razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, C) kinetika pseudo prvog reda za oba procesa, D) određivanje kinetike drugog reda.



Slika 34. Određivanje kinetike drugog reda IPT: A) razgradnja UV-C/H₂O₂ procesom, B) razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, C) kinetika pseudo prvog reda za oba procesa, D) određivanje kinetike drugog reda.



Slika 35. Određivanje kinetike drugog reda OXY: A) razgradnja UV-C/H₂O₂ procesom, B) razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, C) kinetika pseudo prvog reda za oba procesa, D) određivanje kinetike drugog reda.



Slika 36. Određivanje kinetike drugog reda SMZ: A) razgradnja UV-C/H₂O₂ procesom, B) razgradnja UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, C) kinetika pseudo prvog reda za oba procesa, D) određivanje kinetike drugog reda.

Kod UV-C/H₂O₂ procesa uklanjanja PO-a, za dobivanje vrijednosti kinetike drugog reda potrebno je nagib pravca pomnožiti s vrijednošću kinetike drugog reda standarda pCBA koja je specifična za hidroksilni radikal i iznosi $k_{\text{HO}\cdot} = 5 \cdot 10^9 (\text{mol dm}^{-3})\text{s}^{-1}$, jednadžba (55). Na isti način izračunava se kinetika drugog reda razgradnje PO-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom s tim da se koristi kinetika standarda pCBA specifična za sulfatne radikale, u iznosu $k_{\text{SO}_4\cdot^-} = 3,6 \cdot 10^8 (\text{mol dm}^{-3})\text{s}^{-1}$. U tablici 26 prikazane su vrijednosti nagiba pravca i pripadajućih kinetika drugog reda za reakcije uklanjanja pojedinog onečišćivala. Visoke vrijednosti R^2 govore o ispravnom odabiru modela.

Iz dobivenih rezultata se vidi kako je kinetika drugog reda UV-C/H₂O₂ procesa veća od kinetike UV-C/S₂O₈²⁻ procesa, iako je brzina uklanjanja onečišćivala uglavnom veća kod UV-C/S₂O₈²⁻ procesa što je posljedica intenzivnije reaktivnosti hidroksilnih radikala. Već je rečeno kako je iz vrijednosti standardnih redukcijskih potencijala hidroksilnog (2,80 V) i sulfatnog radikala (2,60 V) uočljivo da je hidroksilni radikal jače oksidacijsko sredstvo. Samim time moguće je njegovo oksidacijsko djelovanje na veći broj komponenti prisutnih u procesnoj otopini, uključujući tako i razgradne produkte. Kako bi se pobliže objasnio proces

razgradnje te ustanovile strukturalne karakteristike PO koje utječu na brzinu razgradnje HO• i SO₄^{-•}, pristupilo se QSAR modeliranju.

Tablica 27. Prikaz nagiba pravca, koeficijenta determinacije R^2 , i pripadajuće kinetike drugog reda, k, za analizirana prioriteta onečišćivala.

PO	Nagib pravca	R^2	$k_{HO\cdot} \cdot 10^9 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1}\text{s}^{-1}$	Nagib pravca	R^2	$k_{SO_4\cdot^-} \cdot 10^9 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1}\text{s}^{-1}$
ALC	1,5470	0,9839	4,42	4,9182	0,9962	2,95
ATZ	0,4314	0,9941	8,94	1,8683	0,9998	1,82
AZT	0,3343	0,9948	4,03	3,3806	0,9878	5,17
CBZ	0,7654	0,9928	9,25	3,2389	0,9956	5,81
CFP	0,5387	0,9746	2,91	3,2326	0,9980	3,29
CYB	1,8171	0,9772	4,45	4,6420	0,9978	5,40
DCF	1,8500	0,9942	2,64	16,1330	0,9748	4,46
DXT	0,1175	0,9660	6,95	0,9886	0,9931	1,06
DIU	1,0661	0,9667	5,83	3,5776	0,9907	6,64
E2	0,5152	0,9993	1,21	0,3240	0,9916	2,31
EE2	0,9018	0,9781	4,72	2,2568	0,9954	4,98
ERM	0,7635	0,9912	4,84	1,6970	0,9914	7,40
IPT	0,5480	0,9987	9,25	0,8644	0,9925	4,64
OXY	0,3878	0,9654	8,99	2,7451	0,9974	6,79
SMZ	0,8831	0,9757	2,46	2,0200	0,9939	1,06

4.2.1. QSAR MODELIRANJE KINETIKE DRUGOG REDA

QSAR modeliranje provodilo se u svrhu pobližeg objašnjenja odnosa između strukture tvari i kinetike razgradnje dvama naprednim oksidacijskim procesima: UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻. Kinetike razgradnje $k_{HO\cdot}$ i $k_{SO_4\cdot^-}$, za 15 analiziranih prioriteta onečišćivala određene su eksperimentalno (cjelina 4.2.) te dovedene u korelaciju sa njihovim strukturnim karakteristikama. Detaljnije, izrađeni su 1-, 2- i 3-parametarski modeli; dok se modeli s većim brojem deskriptora nisu ispitivali. Prema Tute i sur.,[164] omjer broja nezavisnih varijabli u nekom modelu i broja spojeva primijenjenih za treniranje modela ne smije biti veći od 1:5.

Tokom razvoja modela, pratili su se statistički parametri R^2 (kao pokazatelj prikladnosti odabranog modela), $R_{ij} \leq 0.6$ (koreliranost varijabli) i Q^2 (kao kriterij valjanost kod unutarnje validacije).

Vrijednosti kinetika razgradnje bile su u rasponu:

- $1,21 \cdot 10^9 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1} \text{ s}^{-1} < k_{\text{HO}\cdot} < 9,25 \cdot 10^9 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
- $1,06 \cdot 10^9 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1} \text{ s}^{-1} < k_{\text{SO}_4\cdot^-} < 7,40 \cdot 10^9 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Stoga je te podatke bilo potrebno na neki način transformirati, a najprikladnijim se činila primjena logaritmiranja vrijednosti. Logaritmirane vrijednosti kinetika navedene su u tablici 28.

Tablica 28. Transformirane vrijednosti kinetika $k_{\text{HO}\cdot}$ i $k_{\text{SO}_4\cdot^-}$.

PO	$k_{\text{HO}\cdot}$ $\cdot 10^9 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\log k_{\text{HO}\cdot}$	$k_{\text{SO}_4\cdot^-}$ $\cdot 10^9 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\log k_{\text{SO}_4\cdot^-}$
AZT	4,42	9,645	2,95	9,470
CBZ	8,94	9,951	1,82	9,260
DXT	4,03	9,605	5,17	9,713
DCF	9,25	9,966	5,81	9,764
E2	2,91	9,464	3,29	9,517
EE2	4,45	9,648	5,40	9,732
ERM	2,64	9,422	4,46	9,649
OXY	6,95	9,841	1,06	9,025
ALC	5,83	9,766	6,64	9,822
ATZ	1,21	9,083	2,31	9,364
CFP	4,72	9,674	4,98	9,697
CYB	4,84	9,685	7,40	9,869
DIU	9,25	9,966	4,64	9,666
IPT	8,99	9,954	6,79	9,831
SMZ	2,46	9,391	1,06	9,025

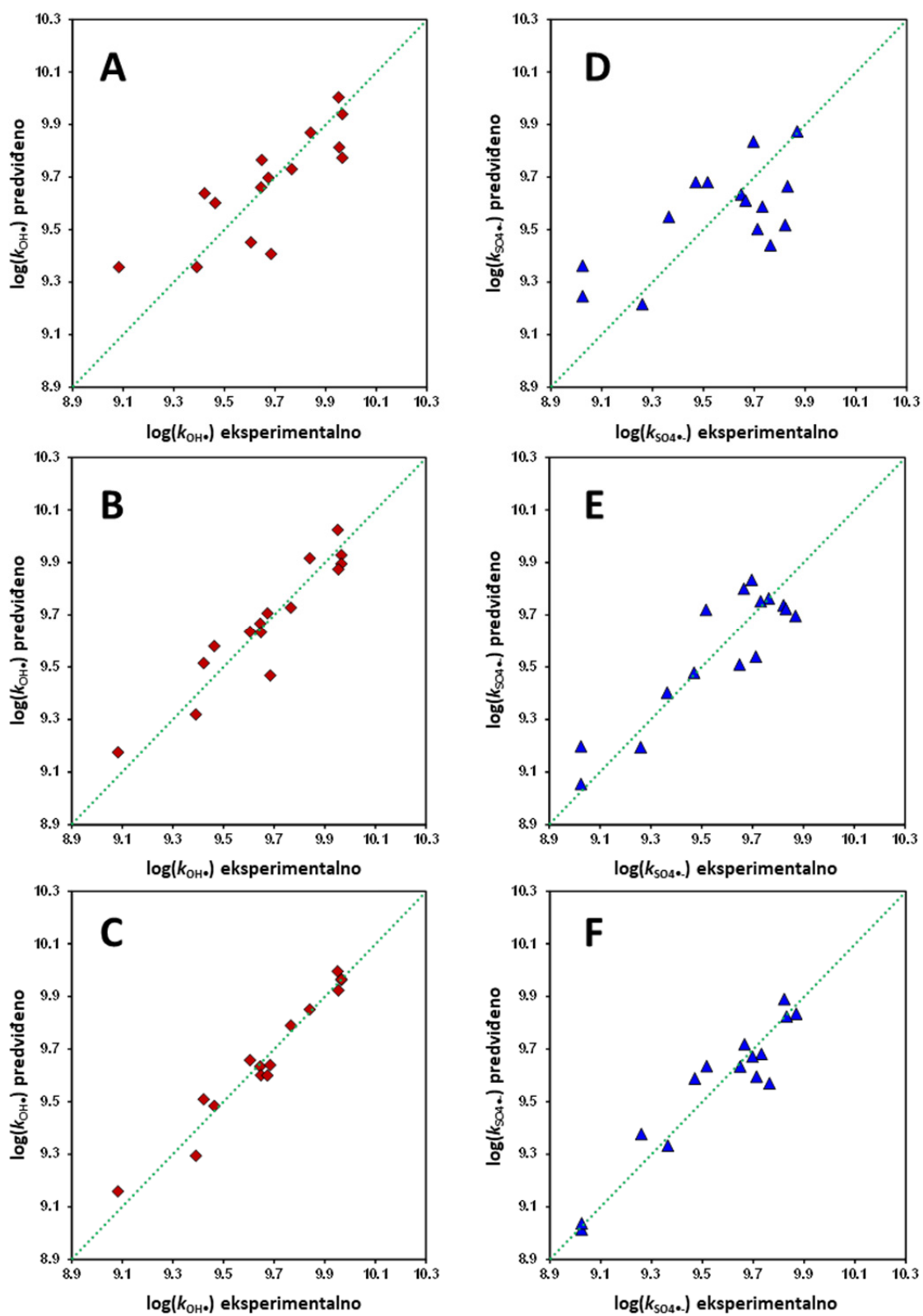
Teoretski, razvijeni QSAR model može predviđati vrijednosti zavisne varijable za bilo koju vrijednost nezavisnih varijabli. No upitno je koliko tako predviđene vrijednosti imaju realnu osnovu. Stoga se u praksi nastoji primjenjivati QSAR modele u okvirima u kojima su i

razvijeni, tj. govorimo o području primjene modela (engl. *applicability domain*). Ono je definirano na temelju spoznaja koje donose tvari odabrane za modeliranje, tj. o vrijednostima njihovih deskriptora ili iznosima zavisne varijable koji ih karakteriziraju. Jer razvijeni QSAR model nema informaciju o ponašanju ispitivane pojave izvan ispitivanih vrijednosti deskriptora pa bi predikcija izvan tog područja bila više pogađanje nego pouzdano predviđanje. U ovom radu domenu primjenjivosti odredili smo s obzirom na vrijednosti kinetike: $9,083 < \log k_{\text{HO}\cdot} < 9,996$ i $9,025 < \log k_{\text{SO}_4^{\cdot-}} < 9,869$.

Statistički parametri razvijenih 1-,2- i 3-parametarskih QSAR modela dani su u tablici 29, a točnost prikazana na slici 37.

Tablica 29. Koeficijenti i statistički parametri MLR QSAR modela razvijenog za predviđanje $\log k_{\text{HO}\cdot}$ i $\log k_{\text{SO}_4^{\cdot-}}$.

Odziv	Broj parametra modela	Parametri modela	Koeficijenti	R^2_{adj}	F	p_M	p_T	s	Q^2_{LOO}
$\log k_{\text{HO}\cdot}$	1-	P_VSA_MR_6	0,646(±0,286)	0,620	23,845	0,0003	0,0003	0,157	0,504
		Odsječak	9,357(±0,164)				<0,0001		
		GATS7s	-0,683(±0,259)				<0,0001		
	2-	Mor18p	-0,588(±0,229)	0,857	43,028	<0,0001	0,0001	0,096	0,801
		Odsječak	9,666(±0,201)				<0,0001		
		GATS7s	-0,587(±0,174)				<0,0001		
	3-	Mor18p	-0,558(±0,125)	0,944	80,380	<0,0001	<0,0001	0,060	0,904
		SpMaxA_EA(dm)	0,188(±0,126)				<0,0001		
		Odsječak	9,585(±0,155)				0,0744		
$\log k_{\text{SO}_4^{\cdot-}}$	1-	X2Av	1,796(±1,164)	0,419	11,102	0,0054	0,0051	0,212	0,300
		Odsječak	8,078(±0,968)				<0,0001		
		MATS6m	0,966(±0,301)				<0,0001		
	2-	X5v	-0,698(±0,307)	0,769	24,390	<0,0001	0,0003	0,133	0,697
		Odsječak	10,088 (± 0,206)				<0,0001		
		MATS5m	0,265(±0,090)				0,0021		
	3-	R6i+	-0,890(±0,212)	0,874	33,446	<0,0001	<0,0001	0,098	0,849
		nHDon	-0,727(±0,177)				<0,0001		
		Odsječak	10,418(±0,194)				<0,0001		



Slika 37. Točnost razvijenih 1- (A i D), 2- (B i E) i 3-parametarskih (C i F) QSAR modela kinetike razgradnje UV-C/ H_2O_2 (crveno) i UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (plavo) procesa oksidacije.

Najboljim modelima u oba slučaja pokazali su se 3-parametarski modeli prikazani jednadžbama (59) i (60):

$$\begin{aligned} \log k_{\text{HO}\bullet} = & -0,587(\pm 0,174) \cdot \mathbf{GATS7s} - 0,558(\pm 0,125) \cdot \mathbf{Mor18p} \\ & + 0,188(\pm 0,126) \cdot \mathbf{SpMaxA_EA(dm)} + 9,585(\pm 0,155) \end{aligned} \quad (59)$$

$$\begin{aligned} \log k_{\text{SO}_4\bullet-} = & 0,265(\pm 0,090) \cdot \mathbf{MATS5m} - 0,890(\pm 0,212) \cdot \mathbf{R6i+} \\ & - 0,727(\pm 0,177) \cdot \mathbf{nHDon} + 10,418(\pm 0,194) \end{aligned} \quad (60)$$

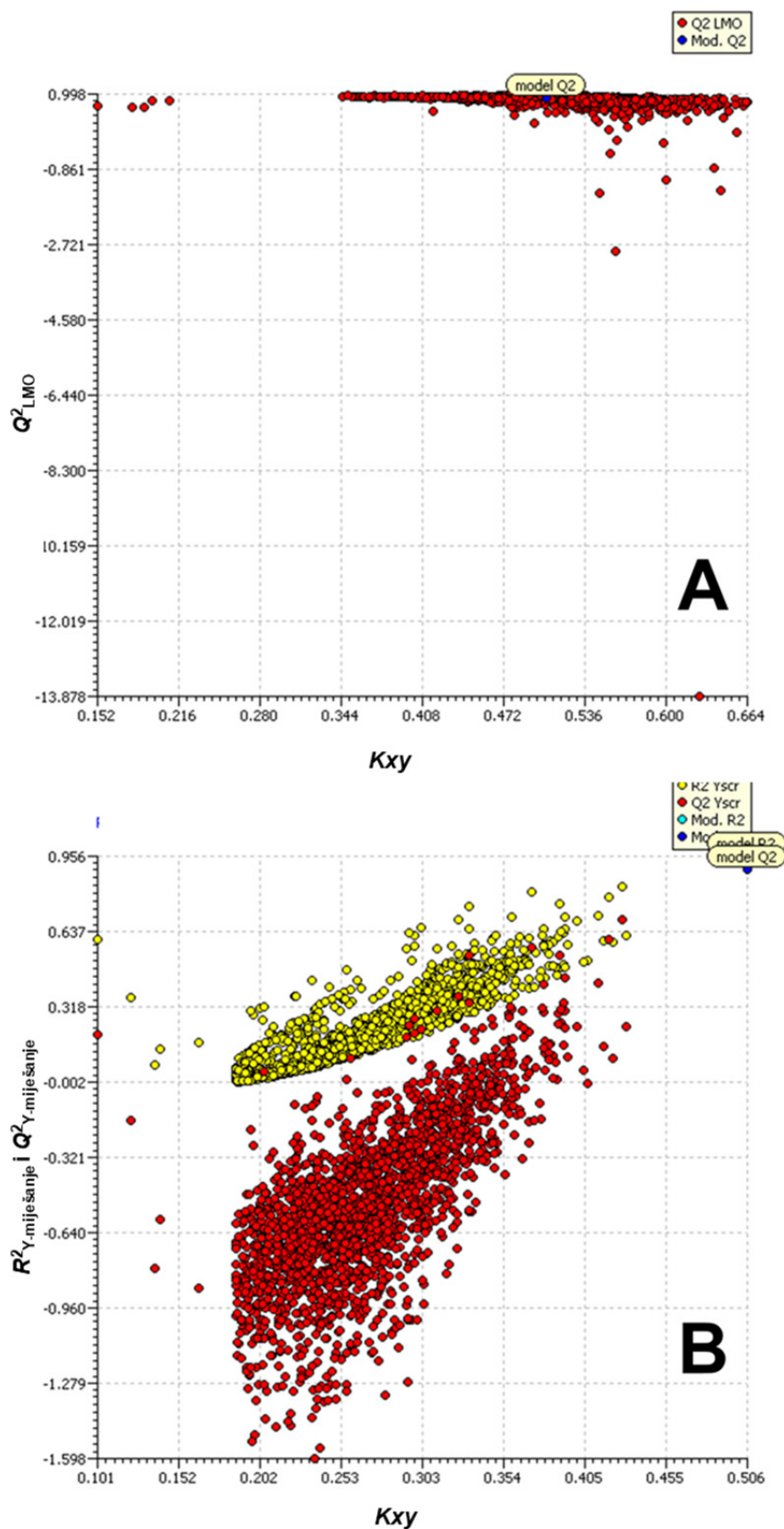
Najbolji model je biran po parametru R^2_{adj} . Najbolji 3-parametarski modeli su validirani LOO i LMO metodom, te su modeli povrgnuti Y -miješanje testu. Kao što se vidi iz slika 36 i 37, kod oba analizirana modela unutarnja validacija je zadovoljavajuća (točke nisu jako raspršene), s vrijednostima Q^2_{LMO} bliskim Q^2_{LOO} (označena na slici 36 kao plava točkica, odnosno model Q2).

Y -miješanje test potvrdio je značajnost ostvarene korelacije podataka; naime, R^2 i Q^2_{LOO} za oba 3-varijabilna modela su značajno veći od izračunatih $R^2_{Y\text{-miješanja}}$ i $Q^2_{Y\text{-miješanja}}$ (slike 36 i 37, tablica 29).

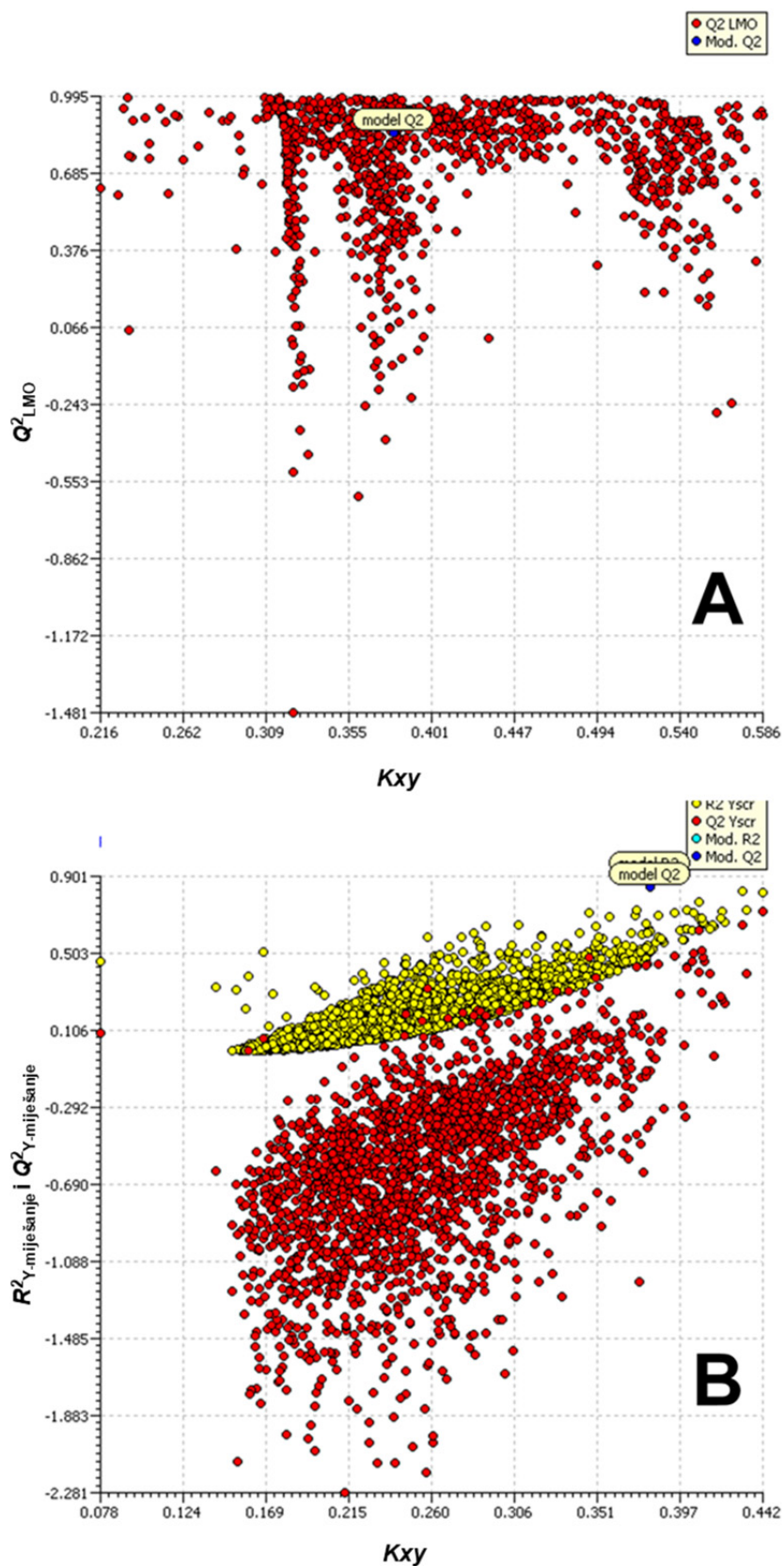
Tablica 30. Statistički parametri 3-parametarskih modela za predviđanje

$\log k_{\text{HO}\bullet}$ i $\log k_{\text{SO}_4\bullet-}$.

Treniranje modela		Unutarnja validacija	
3-parametarski model za predviđanje $\log k_{\text{HO}\bullet}$			
R^2	0,9564	Q^2_{LOO}	0,9038
R^2_{adj}	0,9445	Q^2_{LMO}	0,8957
RMSE_{tr}	0,0513	RMSE_{cv}	0,0762
		$R^2_{Y\text{-miješanje}}$	0,2138
		$Q^2_{Y\text{-miješanje}}$	-0,5189
3-parametarski model za predviđanje $\log k_{\text{SO}_4\bullet-}$			
R^2	0,9012	Q^2_{LOO}	0,8489
R^2_{adj}	0,8743	Q^2_{LMO}	0,8165
RMSE_{tr}	0,0844	RMSE_{cv}	0,1043
		$R^2_{Y\text{-miješanje}}$	0,2129
		$Q^2_{Y\text{-miješanje}}$	-0,6145



Slika 38. Analiza valjanosti razvijenog 3-parametarskog QSAR modela za predviđanje $\log k_{HO}$: A) LMO pristup i B) Y -miješanje.



Slika 39. Analiza valjanosti razvijenog 3-parametarskog QSAR modela za predviđanje $\log k_{SO_4 \cdot -}$: A) LMO pristup i B) Y-miješanje.

Model koji povezuje strukturne karakteristike analiziranih PO-a s kinetikom UV-C/H₂O₂ razgradnje (jednadžba 59) uključuje tri deskriptora: **GATS7s**, **Mor18p** i **SpMaxA_EA(dm)**. Koeficijenti prvih dvaju deskriptora podjednaki su vrijednosti što znači, uvažavajući činjenicu da su sve vrijednosti deskriptora normirane, da je utjecaj ovih dvaju deskriptora na kinetiku UV-C/H₂O₂ razgradnje podjednak. Sudeći prema iznosu koeficijenta trećeg deskriptora njegov utjecaj je otprilike tri puta manji i, što je zanimljivo za istaknuti, suprotnog je predznaka.

GATS7s je 2D-autokorelacijski deskriptor, u podgrupi Geary(GATS). U molekulskim deskriptorima iz grupe 2D-autokorelacijskih deskriptora računaju se određena „odstupanja“ deskriptora (engl. *lags*), te se uz to vrijednosti „normaliziraju težinskim faktorom“ (engl. *weight*). Težinski faktor je veličina povezana s nekim od svojstava molekula ili atoma te može biti: *m* (relativna atomska masa), *p* (polarizabilnost), *e* (Sandersonova elektronegativnost), *v* (Van der Waalsov volumen), *i* (ionizacijski potencijal) i *s* (I-stanje; elektrotopološko stanje).[165] **GATS7s** deskriptor normaliziran je s obzirom na elektrotopološko stanje. Elektrotopološko stanje najčešće je poveznica između elektronskog karaktera, tj. gustoće elektrona i topološkog okruženja atoma u molekuli [166, 167] Uzimajući u obzir mehanizam razgradnje PO-a s HO• radikalom (izdvajanje vodika iz aromatskog prstena ili supstituiranog C-atoma te naknadna hidroksilacija), poveznica između kinetike razgradnje i elektrotopološkog stanja molekule postaje logična.

Mor18p je deskriptor koji pripada 3D-MoRSE deskriptorima (engl. *3D Molecule Representation of Structures based on Electron diffraction*). Ova skupina uključuje deskriptore proračunate na temelju sumiranja atomskih masa gledanih iz različitih kutova. „Lag“ kod 3D-MoRSE može biti u rasponu od 1 do 32 dok težinski faktori mogu biti svi ranije navedeni: *m*, *p*, *e*, *v*, *i* i *s*. [164] Prema koeficijentu deskriptora **Mor18p** u modelu, može se reći kako utjecaj reakcije PO-a s HO• znatno ovisi o 3D strukturi molekule ali i o polarnosti molekule što je zapravo i logično.[168] **SpMaxA_EA(dm)** pripada u „*edge adjacency indices*“. Što znači da je to topološki molekulski deskriptor s dipolnim momentom kao težinskim faktorom. Kao što je poznato, dipolni moment je usko povezan s elektronegativnosti. Oba svojstva su u proporcionalnom odnosu s ionizacijskim potencijalom, odnosno apsolutnom vrijednošću E_{HOMO}. Za E_{HOMO} se zna da je u korelaciji s reaktivnosti hidroksilnih radikala prema organskim molekulama.[168, 169] Usprkos kompliciranim računalnim modelima, može se vidjeti kako postoji bliska korelacija teorijskog objašnjenja

deskriptora s HO• mehanizmom razgradnje PO-a. Na taj način proces razgradnje, koji je inače teško pratiti se može na empirijski način približiti.

Što se tiče modela za predviđanje $\log(k_{\text{SO}_4^{\bullet-}})$, jednadžba 60, najveći doprinos modelu daje **R6i+**, sa sličnim djelovanjima kao i **nHDon** dok **MATS5m** služi kao korekcijski deskriptor (3 puta manje djelovanje od ostala dva deskriptora te ne mijenja značajno predviđanu vrijednost nego ju samo djelomično korigira). **MATS5m** je 2D-autokorelacijski deskriptor *Moran autocorrelation* podgrupe. **MATS5m** deskriptor je normiran težinskim faktorom m , odnosno masom, što sugerira na utjecaj atomske, odnosno molekulske mase u procesu razgradnje analiziranih PO-a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalom. **R6i+** pripada GETAWAY (skraćeno of engleskog termina *GEometry, Topology, and Atom-Weights Assembly*) deskriptorima koji mogu biti normalizirani svim težinskim faktorima (m, p, e, v, i i s).[164] **R6i+** je normaliziran ionizacijskim potencijalom, što ukazuje na važnost elektronske konfiguracije same molekule kod radikalskog napada. **nHDon** pripada deskriptorima koji označavaju broj funkcionalnih skupina u molekuli; konkretno nHDon označava broj atoma koji mogu biti donori za H-veze. Budući da se mehanizam razgradnje organskih spojeva $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalom odvija direktnim prijenosom elektrona, postojanje jakih elektron-donorskih skupina povećava reaktivnost $\text{SO}_4^{\bullet-}$. [170] Elektrofili $\text{SO}_4^{\bullet-}$ će tako imati tendenciju reagirati s funkcionalnim skupinama bogatim elektronima. [169, 170] U analiziranim onečišćivačima se uglavnom nalaze sekundarne amino- i hidroksilne skupine (osim CBZ). Kako **nHDon** deskriptor ima negativni koeficijent, to je pokazatelj kako takve sekundarne grupe daju stabilizaciju aromatskom prstenu i otežavaju razgradnju PO-a.

Iz svega navedenog moguće je zaključiti kako je glavni mehanizam razgradnje HO• radikalska adicija, dok je za razgradnju $\text{SO}_4^{\bullet-}$, glavni mehanizam prijenos elektrona.

4.3. RAZVOJ MATEMATIČKO-MEHANISTIČKIH MODELA

Kako bi se bolje shvatio mehanizam procesa razgradnje PO-a fotooksidacijskim procesima, razvijeni su poluempirijski matematičko-mehanistički modeli (MM modeli). Pri razvoju MM modela razgradnje PO-a UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesima praćeni su konverzija razgradnje PO-a te mineralizacija definirana kao umanjena vrijednost omjera ukupnog organskog ugljika u određenom vremenu reakcije (TOC) i ukupnog organskog ugljika na početku reakcije (TOC₀) od 1 (odnosno 100%) ($M = 1 - \frac{\text{TOC}}{\text{TOC}_0}$)

Uz to je dodatno praćena pH-vrijednost sustava te koncentracija oksidansa (H_2O_2 ili $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Procesi su ispitivani pri $c_0(\text{PO})=0,50 \text{ mmol dm}^{-3}$, nekorigiranom pH te optimalnim koncentracijama oksidansa. Koncentracije oksidansa pri nekorigiranim pH-vrijednostima su se odredile i potvrdile preliminarnim ispitivanjem. Trajanje pokusa je bilo 120 minuta te su periodički za vrijeme trajanja pokusa određivani zadani parametri. U tablici 30 dani su početni uvjeti procesa i ulazni podaci za modele. Od prijašnje ispitivanih 15 spojeva, MM modeli su se razvili na 10 spojeva čija topivost nadilazi koncentraciju od $c_0(\text{PO}) \geq 0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$ (tablice 31 i 32). Naime, pri niskim koncentracijama nije moguće pratiti mineralizaciju spojeva, a također ti spojevi u niskim koncentracijama ne utječu na biorazgradivost i toksičnost koji se mjere kao okolišni pokazatelji u ovom radu.

Tablica 31. Početni uvjeti eksperimenata provedenih za potrebe MM modeliranja UV-C/ H_2O_2 razgradnje.

Spoj	$c_0(\text{PO})$, mmol dm^{-3}	pH ₀	$c_0(\text{H}_2\text{O}_2)$, mmol dm^{-3}	ϵ , $(\text{mol dm}^{-3})^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Φ , mol Ein^{-1}
ALC	0,05	5,67	4,30	650	0,145
AZT	0,05	8,56	9,00	50	1,000
CBZ	0,05	6,20	6,16	4435	0,037
CFP	0,05	6,15	5,20	8950	0,044
DCF	0,05	5,60	8,40	7562	0,208
DIU	0,05	5,40	4,00	13190	0,010
DXT	0,05	5,75	0,60	11740	0,080
ERM	0,05	8,14	9,00	200	0,41
IPT	0,05	5,60	4,10	9306	0,0165
OXY	0,05	5,60	9,70	11480	0,009

Tablica 32. Početni uvjeti eksperimenata provedenih za potrebe MM modeliranja UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ razgradnje.

Spoj	$c_0(\text{PO})$, mmol dm^{-3}	pH ₀	$c_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$, mmol dm^{-3}	ϵ , $(\text{mol dm}^{-3})^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Φ , mol Ein^{-1}
ALC	0,05	5,53	10,00	650	0,145
AZT	0,05	8,50	10,00	50	1,000
CBZ	0,05	6,20	10,00	4435	0,037
CFP	0,05	5,51	10,00	8950	0,044
DCF	0,05	5,24	10,00	7562	0,208
DIU	0,05	5,40	10,00	13190	0,010
DXT	0,05	5,69	10,00	11740	0,080
ERM	0,05	8,22	10,00	200	0,410
IPT	0,05	5,75	10,00	9306	0,017
OXY	0,05	5,57	10,00	11480	0,009

Razvoj MM modela je proveden u dva koraka. U prvom koraku, određeni su parametri modela UV-C/H₂O₂ procesa. Mehanizam koji je dominantan u UV-C/H₂O₂ procesima odvija se preko HO• radikala te su se iz tog razloga jednostavnom metodom pokušaja i pogreške (engl. *trial and error method*) odredili *u* i *w* parametri za modele svih spojeva. U drugom koraku, za razvoj modela UV-C/S₂O₈²⁻ procesa korišteni su ranije optimirani *u* i *w* parametri modela UV-C/H₂O₂ procesa koji su držani kao konstanta, te su za SO₄•⁻-radikalni mehanizam razgradnje uvedeni novi parametri *s* i *q* koji su također optimirani metodom pokušaja i pogreške. Kao što se vidi iz slika 40-49 za modele UV-C/H₂O₂ razgradnje i 50-59 za modele UV-C/S₂O₈²⁻ razgradnje, modeli dobro opisuju ponašanje sustava, što je i potvrđeno statistički (tablice 34 i 35). U tablici 33 su također dani optimirani empirijski parametri mehanističkih modela *u*, *w*, *s* i *q*.

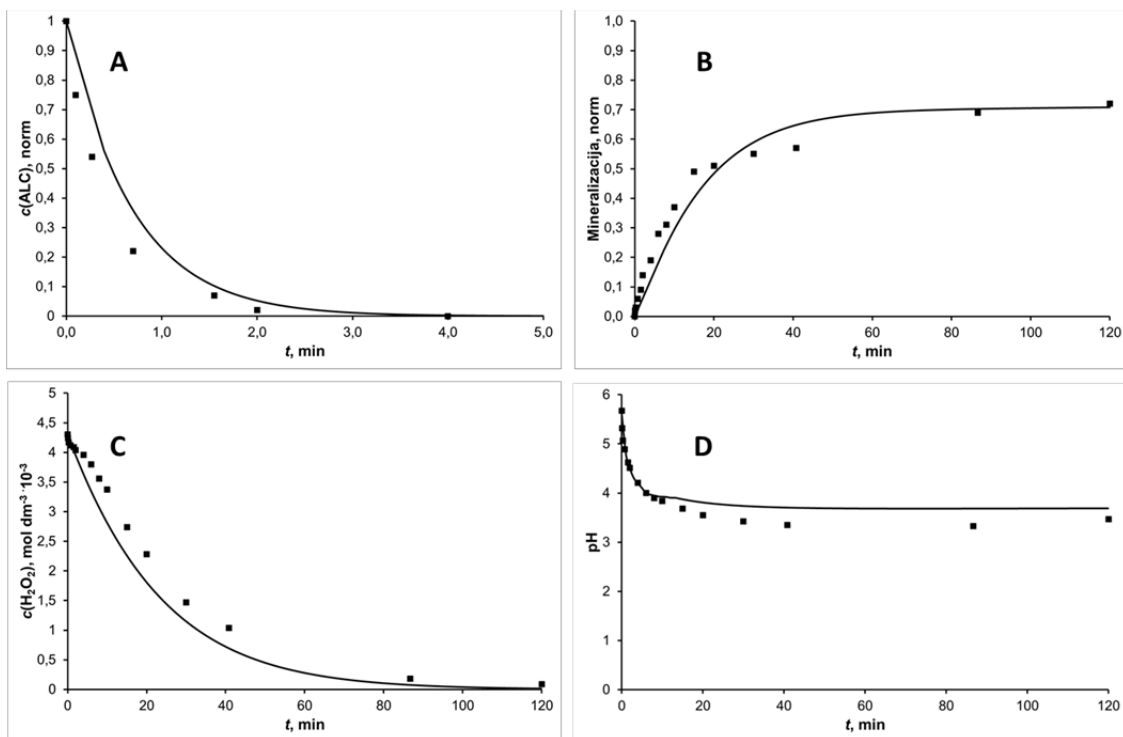
Tablica 33. Optimirani empirijski parametri MM modela obaju procesa (*u*, *w*, *s* i *q*)

Spoj	<i>u</i>	<i>w</i>	<i>s</i>	<i>q</i>
ALC	0,960	0,675	0,450	0,100
AZT	0,990	0,850	0,910	0,250
CBZ	0,990	0,425	0,750	0,305
CFP	0,990	0,425	0,810	0,450
DCF	0,880	0,220	0,650	0,550
DIU	0,950	0,930	0,800	0,800
DXT	0,900	0,880	0,705	0,415
ERM	0,950	0,800	0,905	0,315
IPT	0,985	0,735	0,850	0,700
OXY	0,940	0,460	0,650	0,310

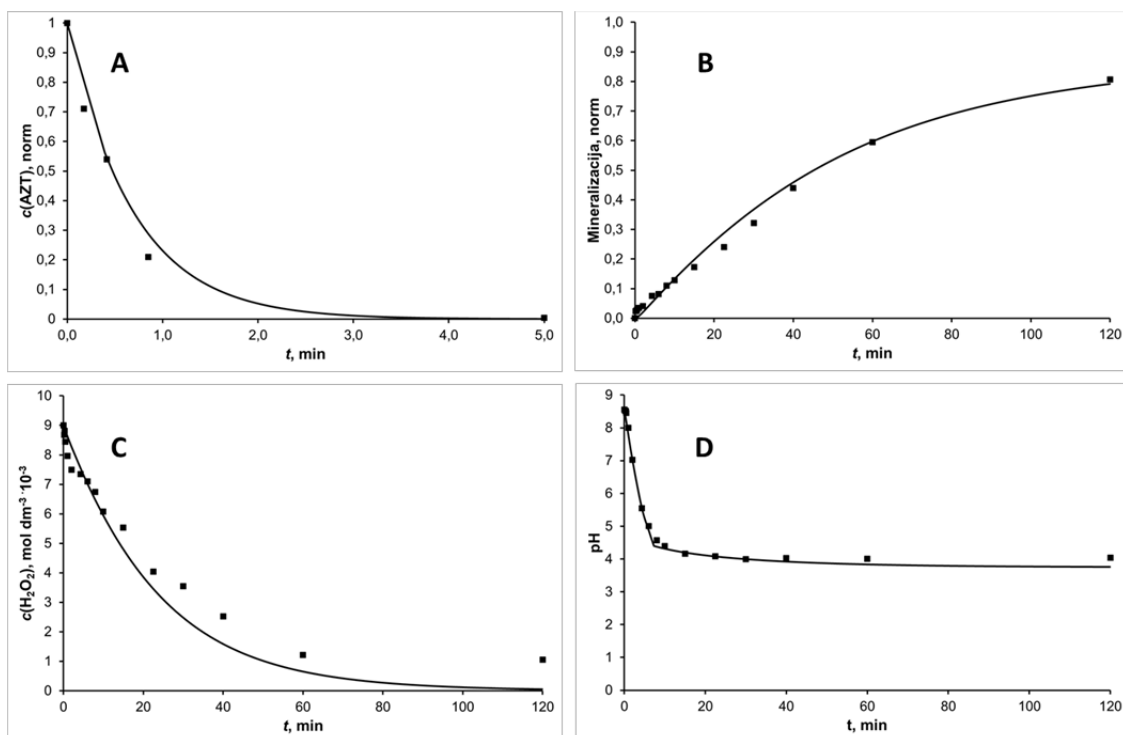
Uočena manja odstupanja modela i eksperimentalnih rezultata javljaju se vjerojatno kao posljedica jednostavnosti modela. Najveća su kod predviđanja pH-vrijednosti, posebice u slučaju UV-C/S₂O₈²⁻ razgradnje nakon 60 minuta provedbe procesa. Odstupanja modela i eksperimentalnih rezultata mogla bi se objasniti kao degradacija kiselih razgradnih produkata nastalih uslijed raspada PO-a. Ti kiseli razgradni produkti nisu analizirani ali s obzirom na promjene pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa izgledno je njihovo stvaranje i

postepena daljnja razgradnja za vrijeme provedbe procesa.[171] Analiza razgradnih produkata bi značajno povećala kompleksnost MM modela dok se preciznost modela najvjerojatnije ne bi značajno promijenila.[172] Prema literaturi, utjecaj kiselih razgradnih produkata na ponašanje sustava opisanih MM modelima može se pojednostavljeno opisati preko nastajanja i razgradnje oksalne kiseline.[13] Tako pojednostavljeni model uspješno uzima u obzir sve važne postavke ispitivanog sustava. Oksalna kiselina je poznati razgradni produkt različitih aromatskih spojeva[13] i ima relativno malu konstantu brzine reakcije s HO•. Stoga, sporo-mineralizirajući razgradni produkti (OC_{AA}) su predstavljeni preko oksalne kiseline također i posljedično tome, određuju ukupnu kinetiku procesa. Promjene pH-vrijednosti u MM modelima su opisane preko jednadžbi u tablici 21. Te jednadžbe predstavljaju nastajanje/nestajanje H⁺ unutar slijedne lančane reakcije u radikalskim mehanizmima i nastajanje/nestajanje OC_{AA}. Također je bitno napomenuti kako „sporo“ mineralizirajući razgradni produkti ne moraju biti predstavljeni uvijek preko oksalne kiseline, nego mogu uključivati i druge kratkolančane organske kiseline (npr. mravlja, octena ...), ali isto tako i nekisele razgradne produkte kao što su aldehidi i ketoni.[171, 172]

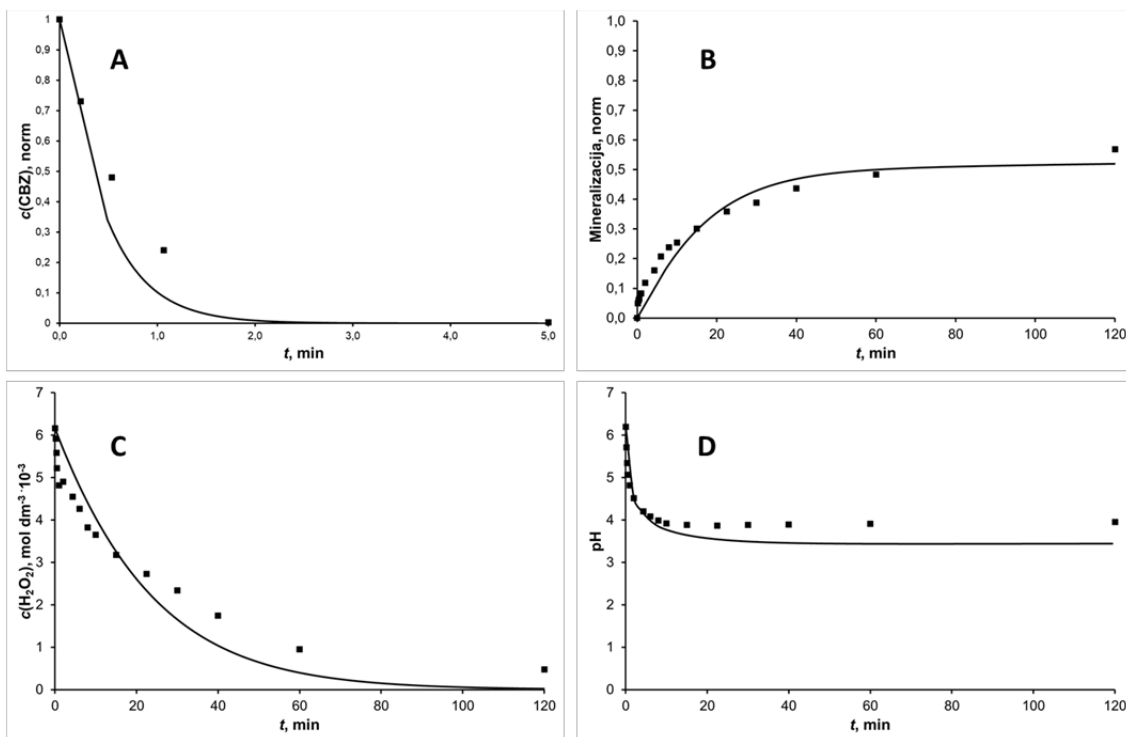
Na slikama 40-59 prikazani su grafički prikazi simulacije procesa primjenom mehanističkih modela razgradnje PO-a UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesima. Na grafu A prikazane su kinetike razgradnje, odnosno konverzije PO-a. Prikaz B predstavlja mineralizaciju (M) tokom procesa, dok se na C i D nalaze promjena koncentracije oksidansa i promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje. Kao što se može vidjeti iz grafičkih prikaza simulacije procesa putem MM-a A i B relativno dobro opisuju eksperimentalne točke (R^2 za ta dva modela je u rasponu od 0,882 do 0,998, odnosno $RMSE \leq 1,0$; tablice 34 i 35), dok se kod nekih analiziranih onečišćivala u grafovima C i D modeli značajnije razlikuju od eksperimentalnih točaka.



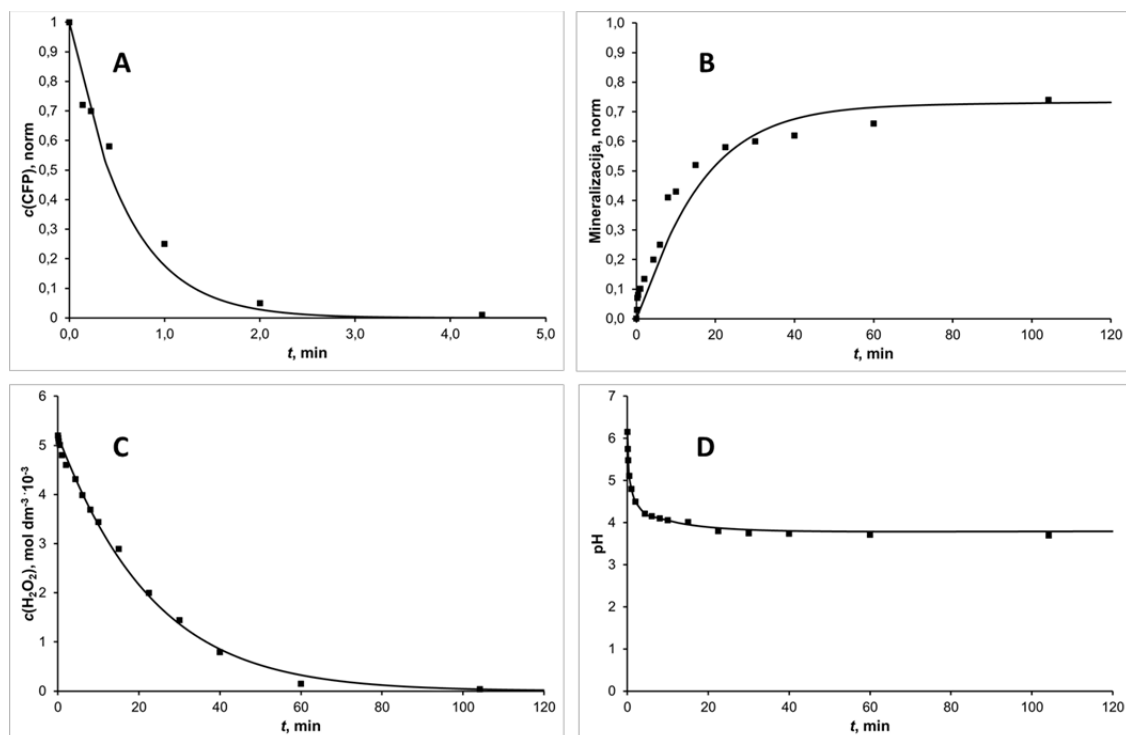
Slika 40. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje ALC-a UV-C/H₂O₂ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje,) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



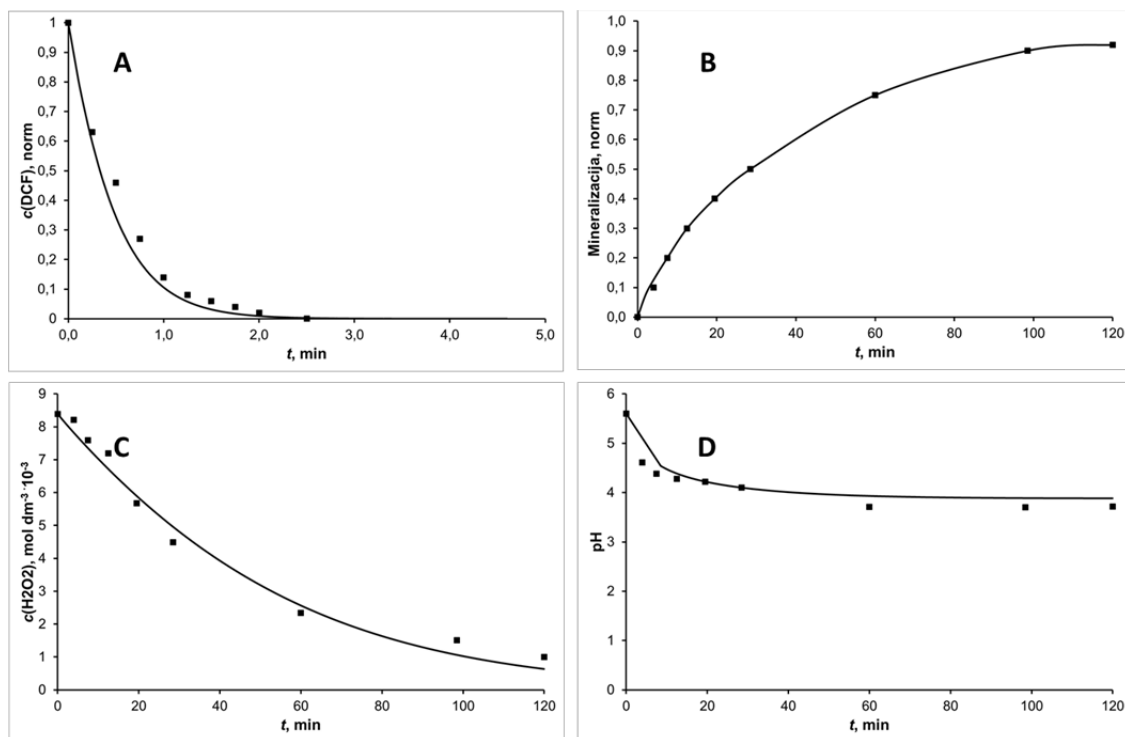
Slika 41. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje AZT-a UV-C/H₂O₂ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje,) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



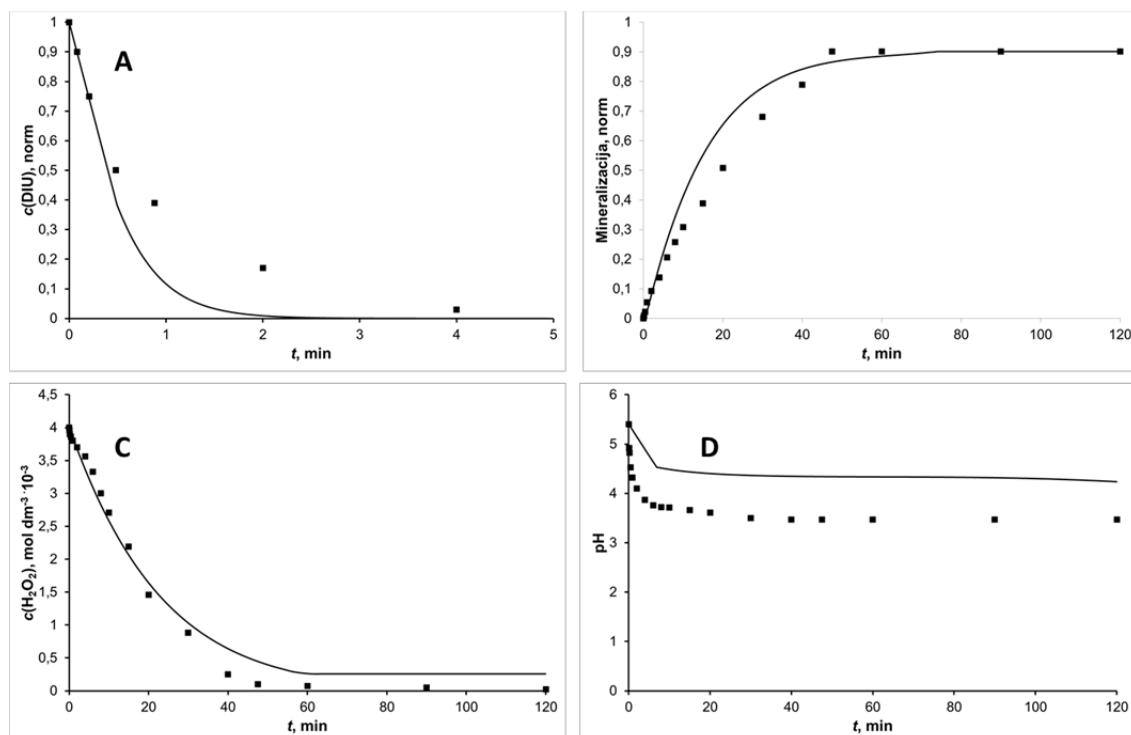
Slika 42. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje CBZ-a UV-C/H₂O₂ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje,) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



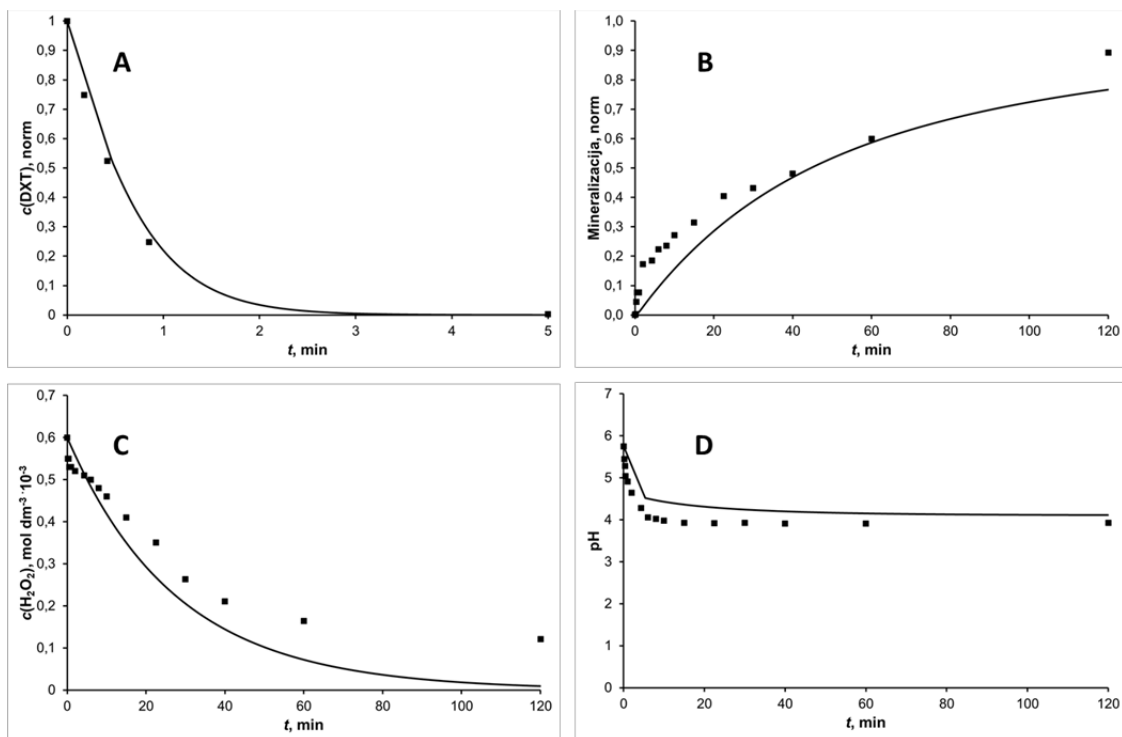
Slika 43. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje CFP-a UV-C/H₂O₂ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje,) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



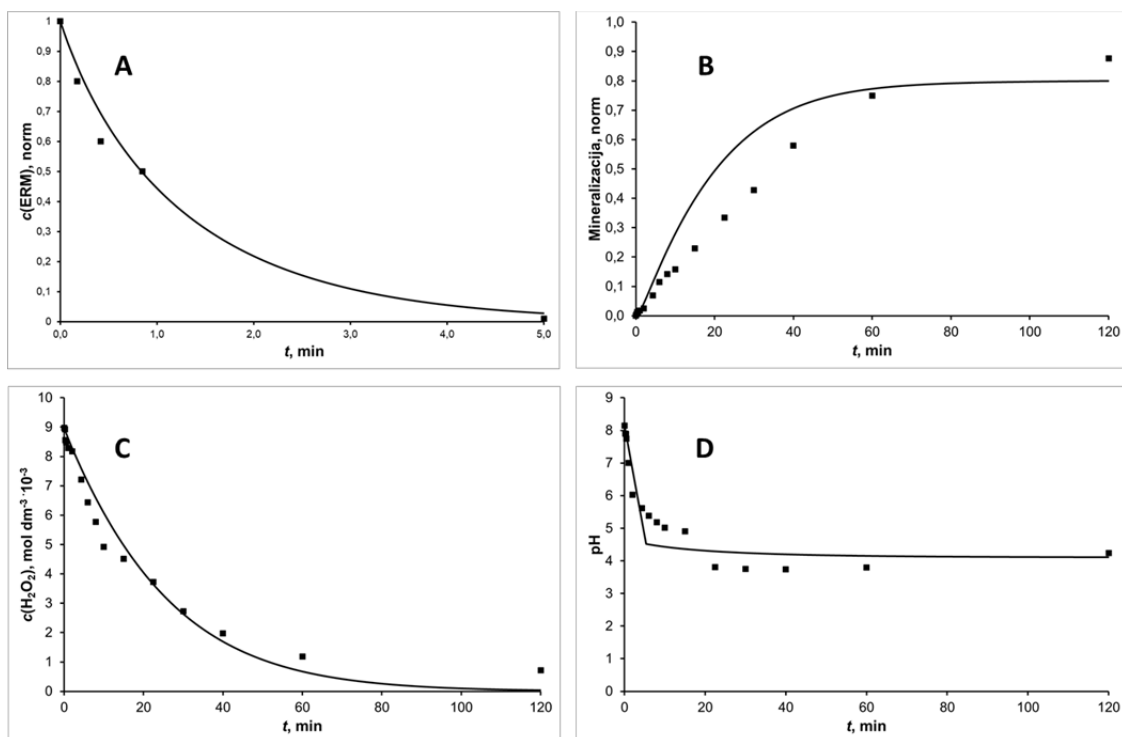
Slika 44. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje DCF-a UV-C/ H_2O_2 procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje,) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



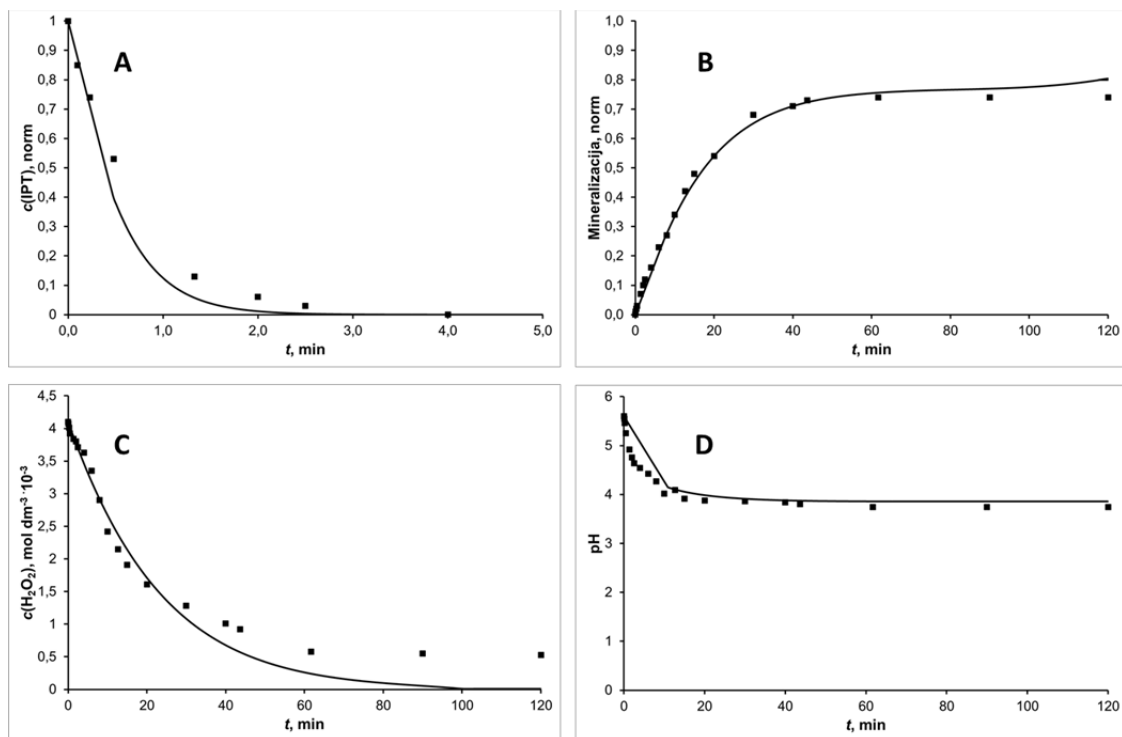
Slika 45. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje DIU-a UV-C/ H_2O_2 procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje,) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



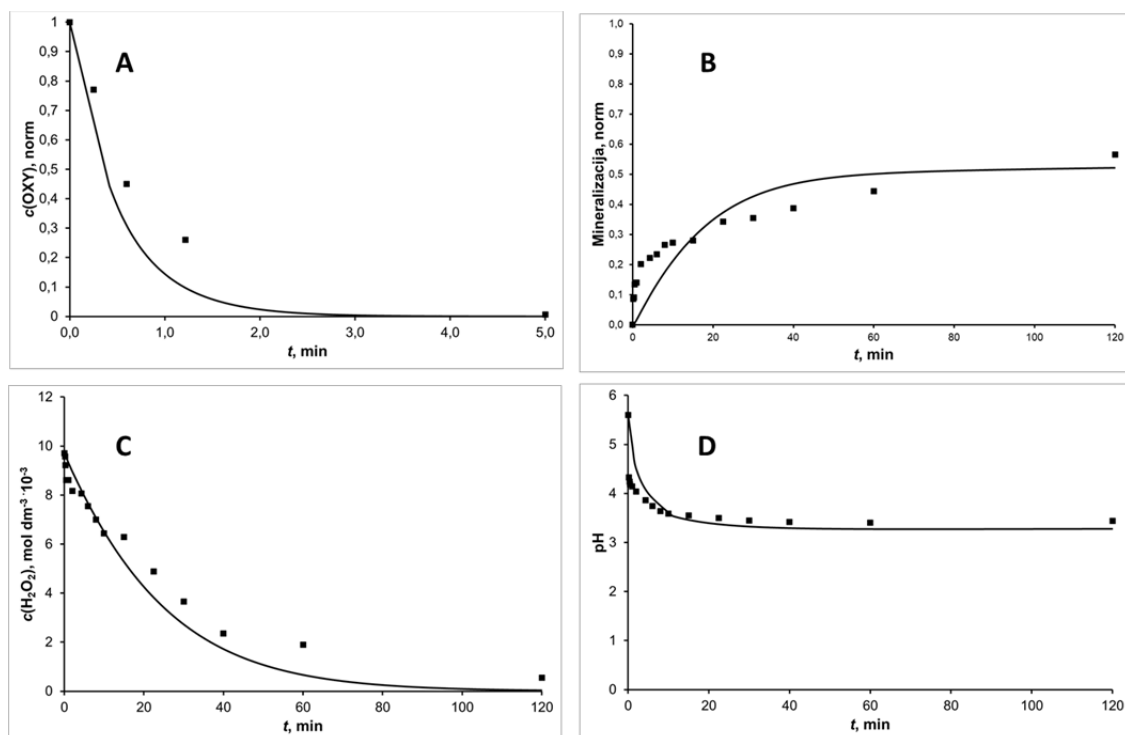
Slika 46. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje DXT-a UV-C/H₂O₂ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje,) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



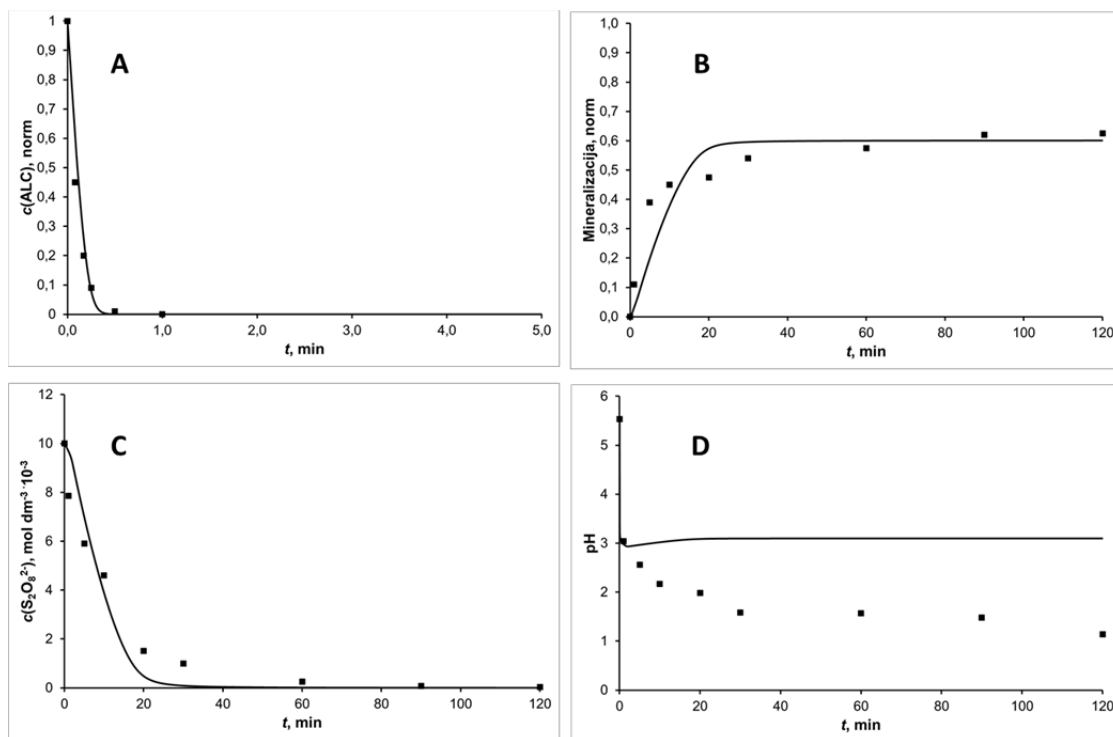
Slika 47. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje ERM-a UV-C/H₂O₂ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje,) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



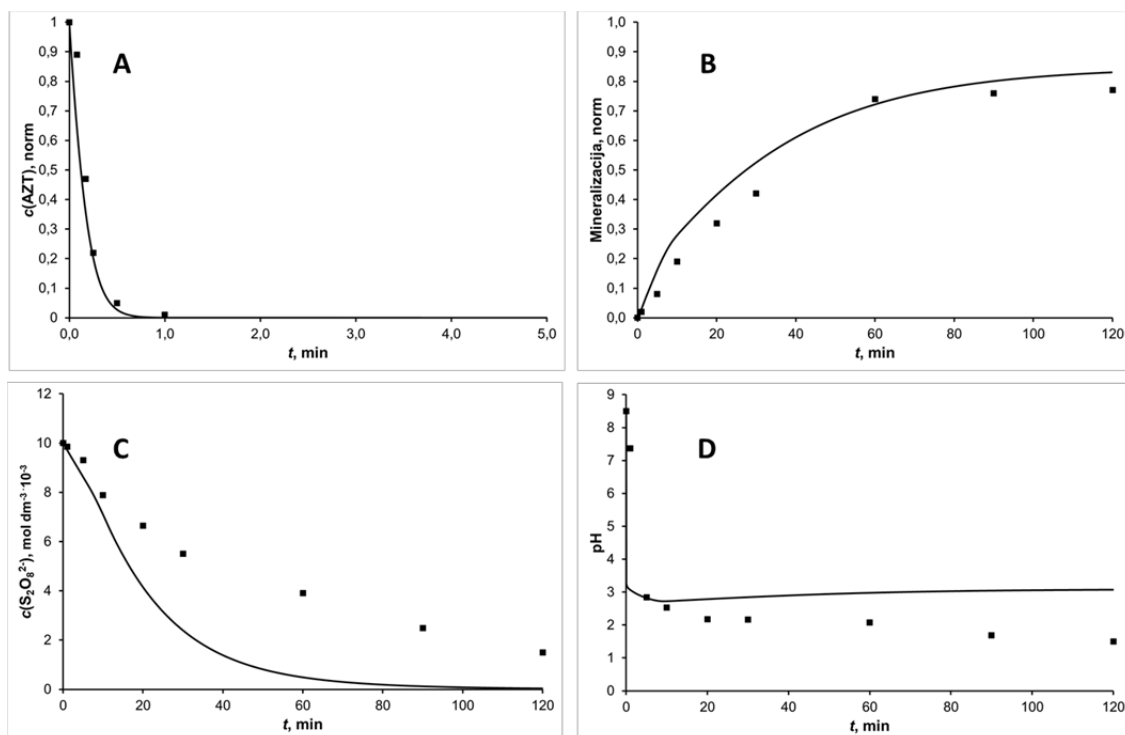
Slika 48. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje IPT-a UV-C/H₂O₂ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje,) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



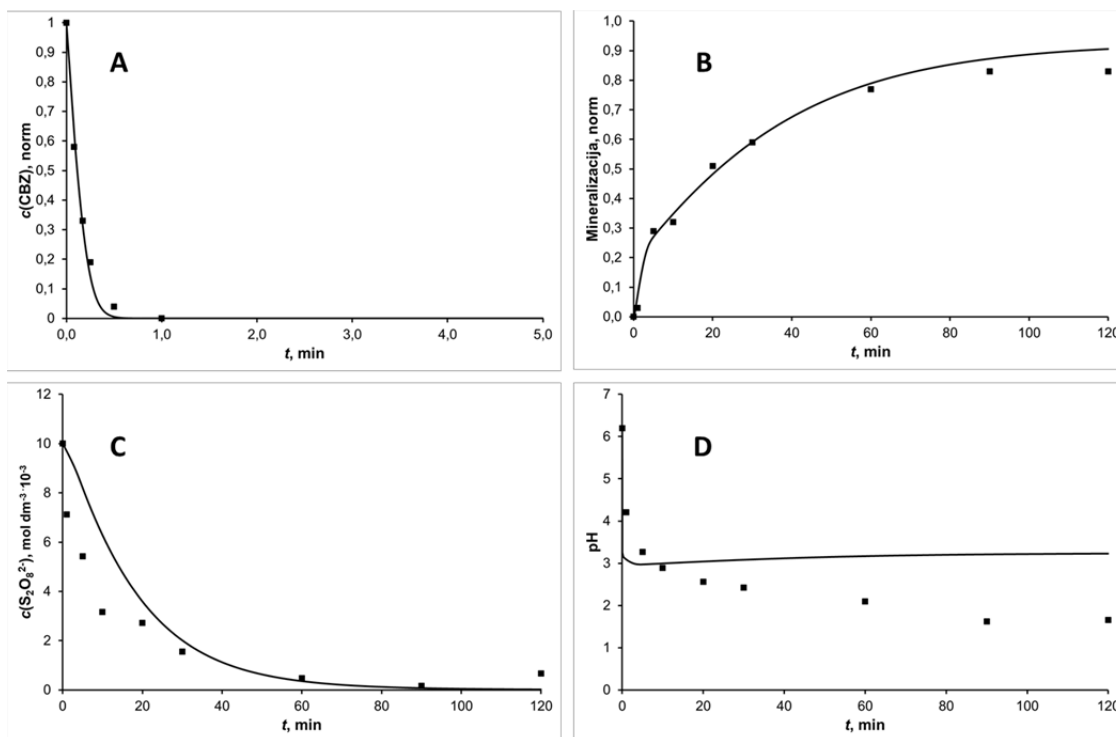
Slika 49. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje OXY-a UV-C/H₂O₂ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje,) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



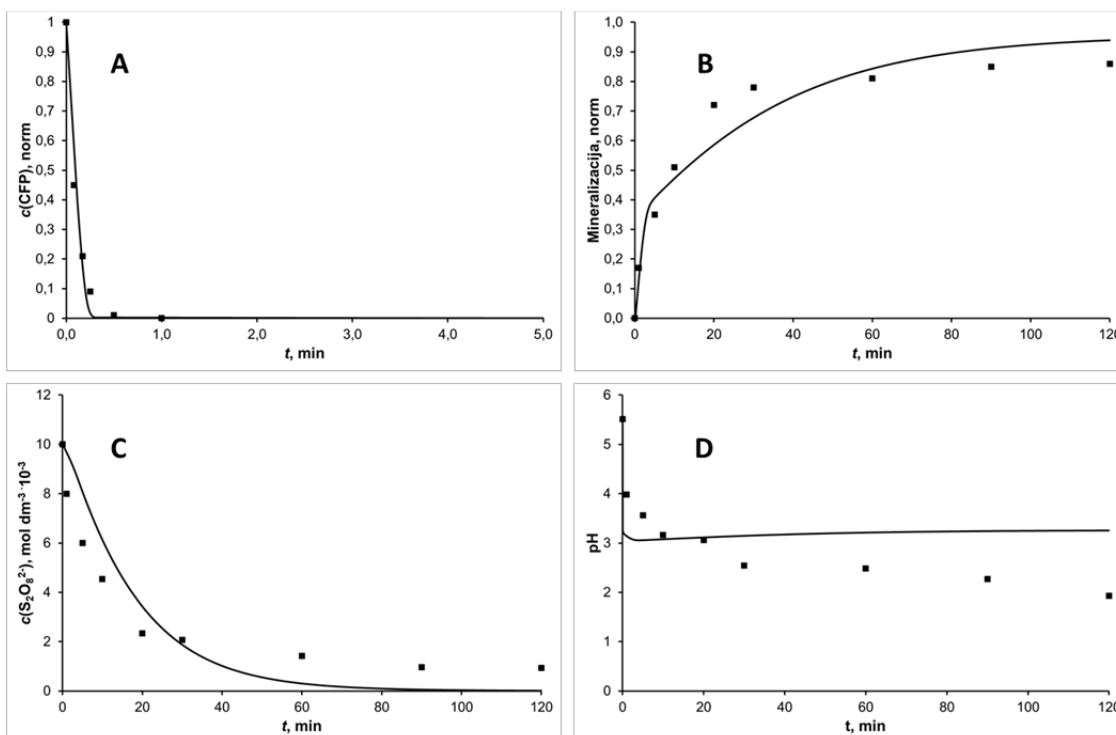
Slika 50. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje ALC-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje, D) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



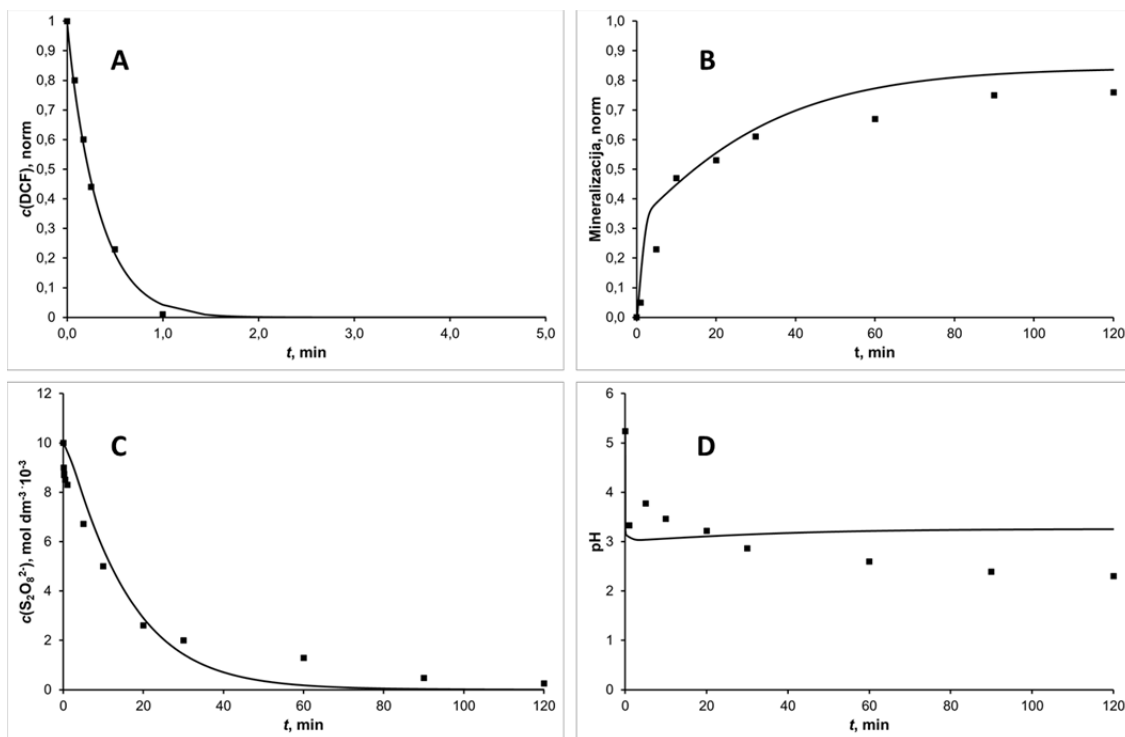
Slika 51. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje AZT-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje, D) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



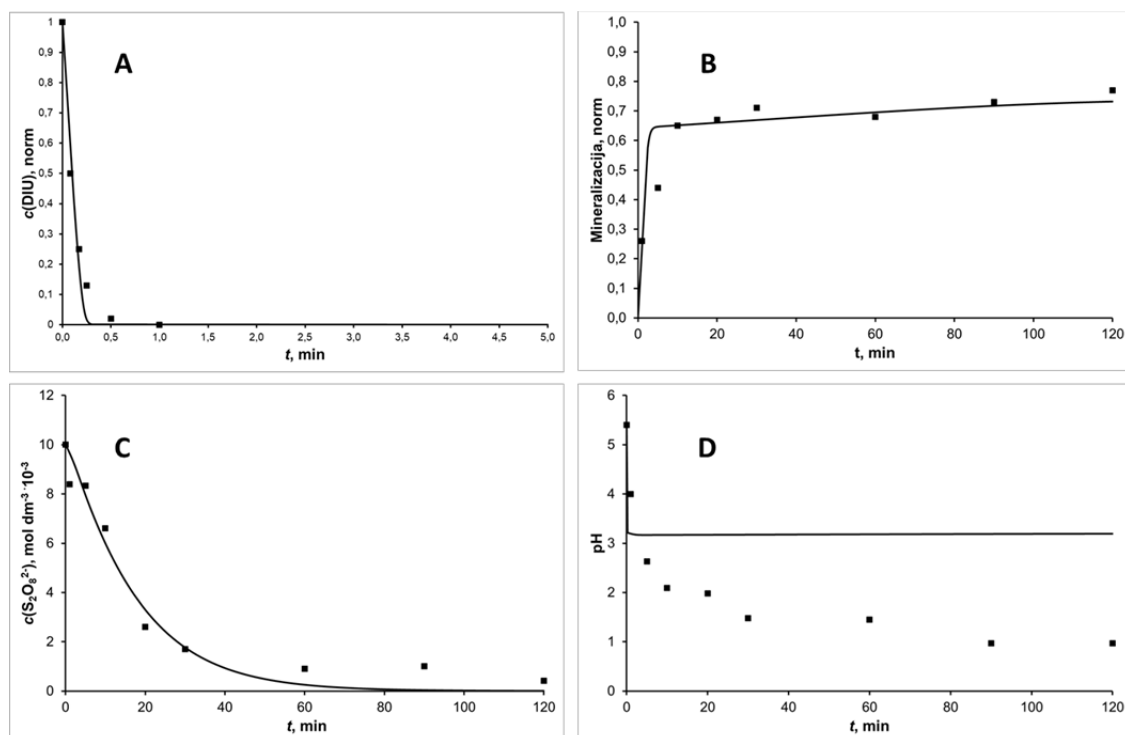
Slika 52. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje CBZ-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje, D) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



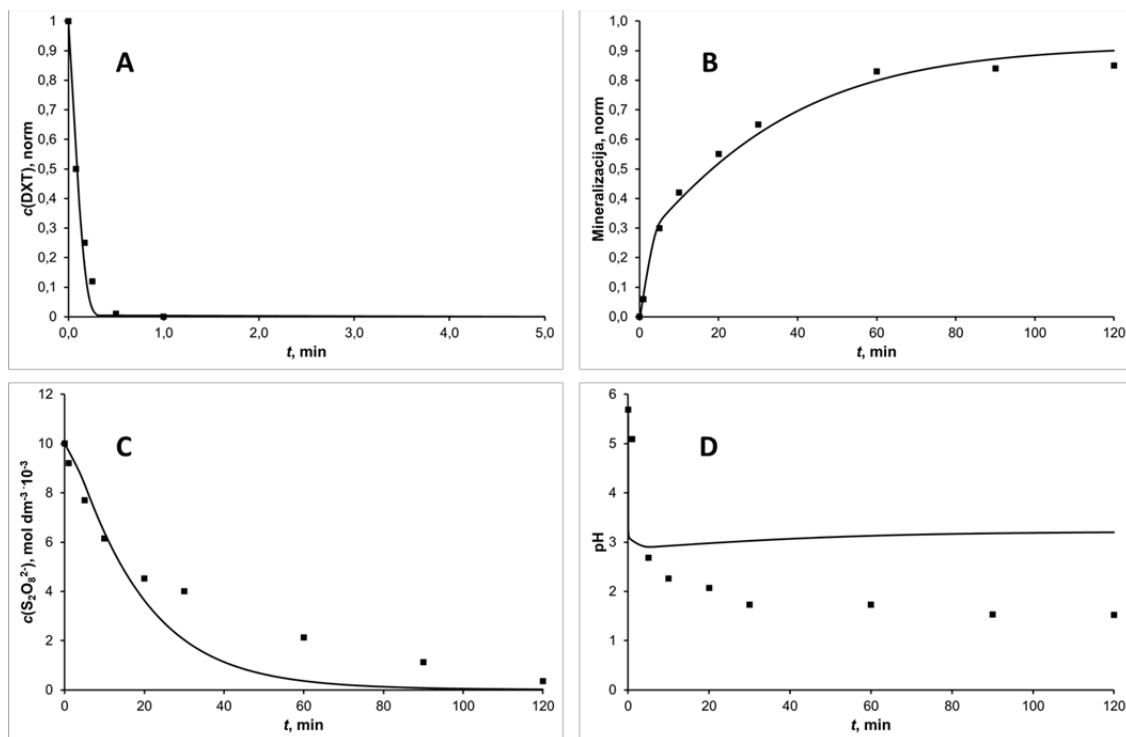
Slika 53. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje CFP-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje, D) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



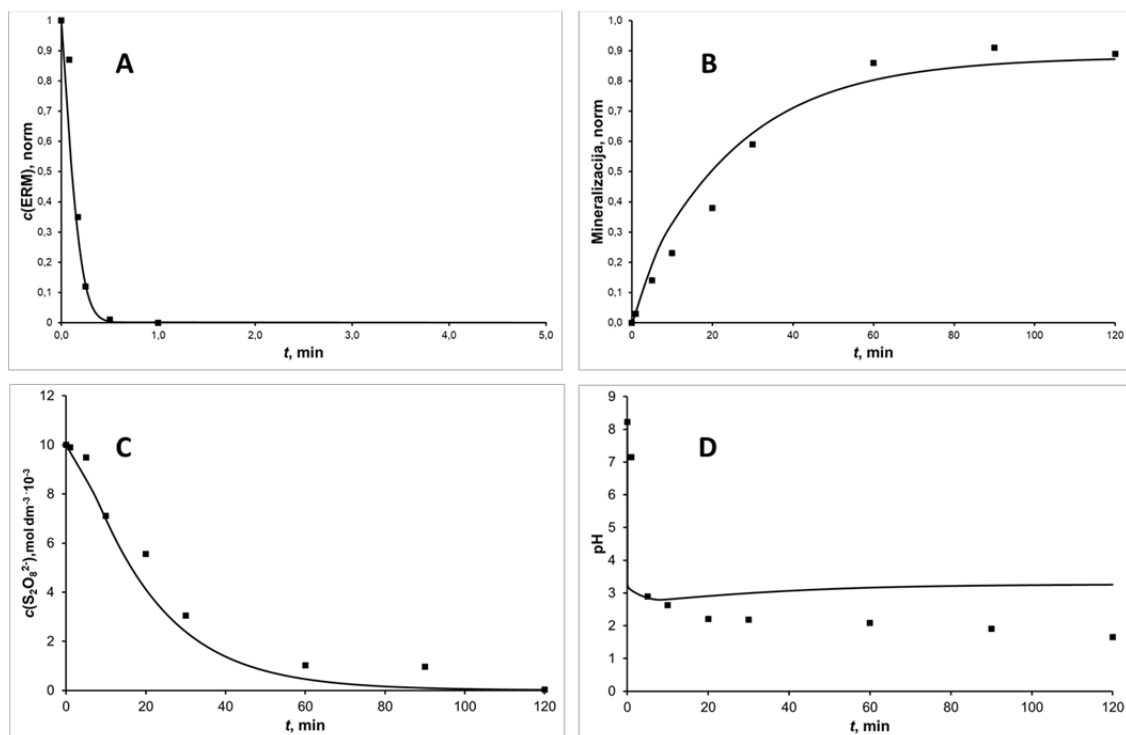
Slika 54. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje DCF-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje, D) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



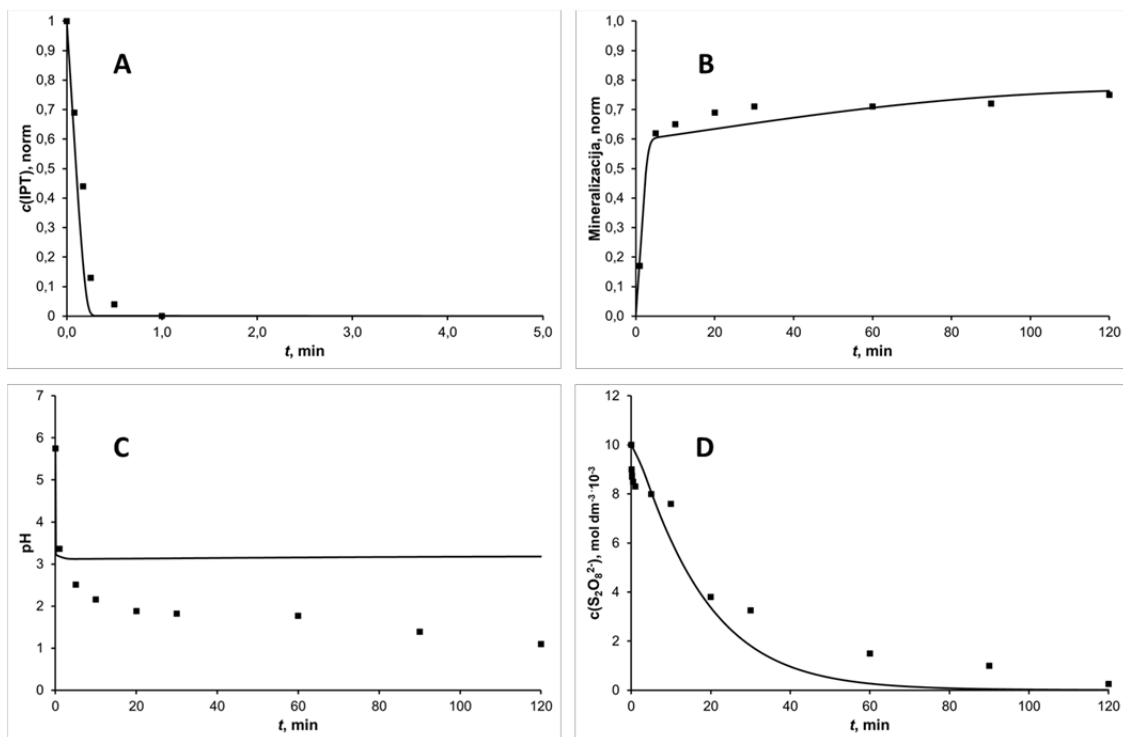
Slika 55. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje DIU-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje, D) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



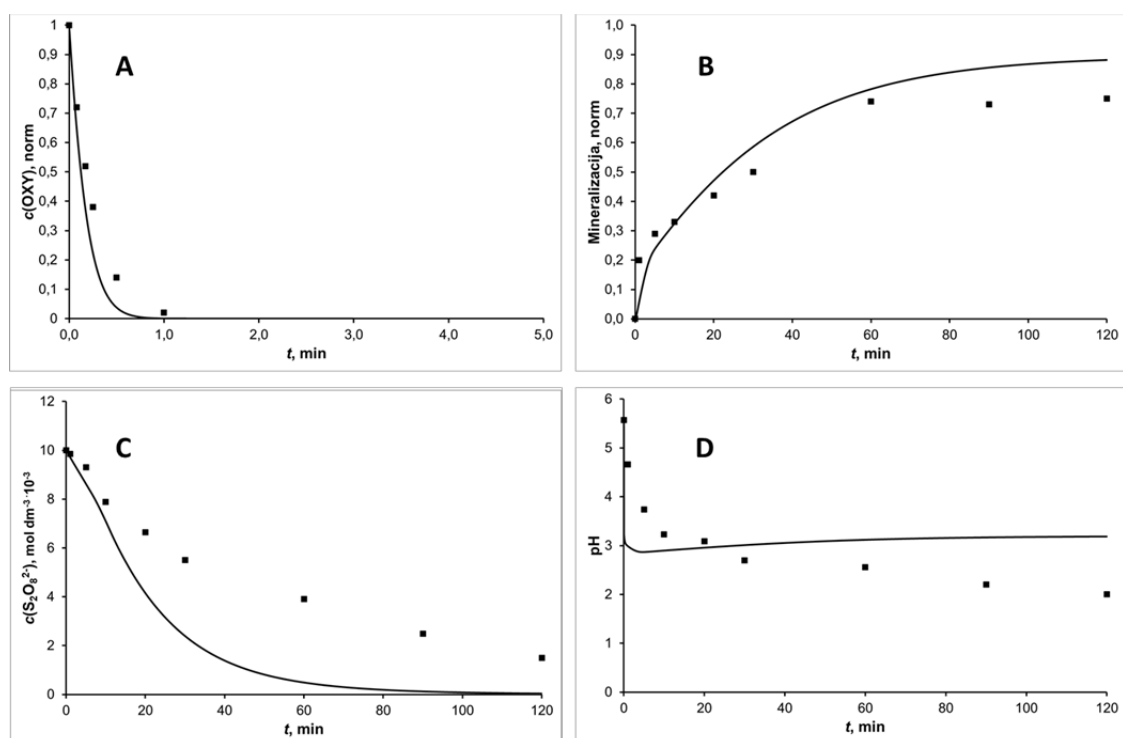
Slika 56. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje DXT-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje, D) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



Slika 57. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje ERM-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje, D) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



Slika 58. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje IPT-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje, D) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.



Slika 59. Grafički prikaz simulacije MM-a razgradnje OXY-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom: A) kinetika razgradnje, B) mineralizacija, C) potrošnja oksidansa tijekom procesa razgradnje, D) promjena pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa razgradnje.

Kao što već navedeno, razvijeni mehanistički modeli su pojednostavljeni i ne uzimaju u obzir razgradne produkte koji neminovno nastaju. Razgradni produkti se jedino dijele na „brzo“ i „sporo“ mineralizirajuće razgradne produkte. Kao što je ranije navedeno, za „sporo“ mineralizirajuće razgradne produkte se uzima oksalna kiselina, koja definitivno nije jedini takav razgradni produkt[173] a to dovodi do razlike u pH-vrijednostima između modela i eksperimentalnih točaka. Trajanjem procesa, omjer „kiselih“ i „ne-kiselih“ razgradnih produkata, koji su u obliku OC_{AA} , se mijenja, a time i razlika u pH-vrijednostima modela i eksperimentalnih točaka povećava.[12]

Empirijski parametri mehanističkih modela u i s označavaju brzinu razgradnje razgradnih produkata kod primjene UV-C/ H_2O_2 te UV-C/ $S_2O_8^{2-}$ procesa; od primarnih do sekundarnih, sekundarnih do tercijarnih itd., sve do nastajanja sporo-mineralizirajućih razgradnih produkata (OC_{AA}) ili anorganskih produkti (IP, tj. CO_2 i H_2O). Na taj način se određuje kompleksnost smjese razgradnih produkata s obzirom na strukturu početnog spoja. Činjenica da je parametar s iznosom nešto manji od u znači da se razgradni produkti PO-a brže razgrađuju hidroksilnim radikalima. Posljedično, mineralizacija bi se trebala brže odvijati kod UV-C/ H_2O_2 procesa no u ovom istraživanju to uglavnom nije bio slučaj osim kod DIU. Do takvog ponašanja najvjerojatnije dolazi zbog:

- (i) Inicijalno većih koncentracija sulfatnih radikala u otopini;
- (ii) Značajno veće konstante brzine razgradnje „sporo“ mineralizirajućeg razgradnog produkta UV-C/ $S_2O_8^{2-}$ procesom (jednadžbe (74) i (77), tablica 19).

Parametri w i q su također međusobno ekvivalentni i označavaju udio „brzo“ i „sporo“ mineralizirajućih razgradnih produkata nastalih razgradnjom PO-a UV-C/ H_2O_2 odnosno UV-C/ $S_2O_8^{2-}$ procesom. Vrijednosti parametra q su u svim slučajevima (osim DCF-a) manji od parametra w što govori u prilog tome da se stvara više „sporo“ mineralizirajućih razgradnih produkata UV-C/ $S_2O_8^{2-}$ procesom nego UV-C/ H_2O_2 procesom. To se i vidi kao logaritamska krivulja mineralizacije PO-a odmah nakon nekoliko početnih minuta trajanja procesa.

Sva četiri empirijska parametra vode objašnjenu kemizma razgradnje PO-a UV-C/ H_2O_2 i UV-C/ $S_2O_8^{2-}$ procesima. Kako bi se oni sami pobliže objasnili s obzirom da su to empirijski parametri, koriste se QSPR modeli.

Tablica 34. Statistički pokazatelji za svaki pojedini poluempirijski mehanistički model.

UV-C/H ₂ O ₂								
Spoj	<i>R</i> ² (Rezidual)	RMSE (Rezidual)	<i>R</i> ² (M)	RMSE (M)	<i>R</i> ² (c(OX))	RMSE (c(OX))	<i>R</i> ² (pH)	RMSE (pH)
ALC	0,970	0,345	0,973	0,395	0,797	3,298	0,972	0,424
AZT	0,993	0,607	0,992	0,299	0,990	6,519	0,997	0,611
CBZ	0,964	0,603	0,976	0,289	0,968	4,128	0,930	0,451
CFP	0,986	0,388	0,961	0,421	0,998	3,379	0,998	0,450
DCF	0,974	0,542	0,959	0,458	0,927	4,257	0,954	0,402
DIU	0,958	0,395	0,976	0,526	0,995	2,767	0,887	0,400
DXT	0,998	0,397	0,960	0,361	0,975	0,447	0,945	0,448
ERM	0,995	0,433	0,930	0,360	0,984	6,321	0,920	0,585
IPT	0,983	0,378	0,995	0,455	0,983	2,844	0,991	0,445
OXY	0,971	0,412	0,882	0,289	0,982	7,002	0,753	0,392

Tablica 35. Statistički pokazatelji za svaki pojedini poluempirijski mehanistički model.

UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻								
Spoj	<i>R</i> ² (Rezidual)	RMSE (Rezidual)	<i>R</i> ² (M)	RMSE (M)	<i>R</i> ² (c(OX))	RMSE (c(OX))	<i>R</i> ² (pH)	RMSE (pH)
ALC	0,974	0,069	0,900	0,780	0,979	0,640	0,755	1,628
AZT	0,949	0,027	0,981	0,069	0,965	2,069	0,355	2,409
CBZ	0,998	0,001	0,991	0,036	0,905	1,674	0,002	1,379
CFP	0,978	0,058	0,948	0,073	0,722	2,393	0,102	1,037
DCF	0,996	0,023	0,965	0,079	0,979	0,777	0,102	1,369
DIU	0,999	0,013	0,921	0,380	0,975	0,677	0,523	1,628
DXT	0,985	0,054	0,996	0,005	0,913	1,417	0,065	1,525
ERM	0,957	0,095	0,976	0,064	0,987	0,697	0,0524	1,310
IPT	0,949	0,123	0,987	0,032	0,962	0,991	0,511	1,501
OXY	0,975	0,101	0,969	0,092	0,978	0,673	0,011	1,156

4.3.1. QSAR MODELIRANJE EMPIRIJSKIH PARAMETARA MM MODELA

QSAR modeliranje radi se u svrhu pobližeg objašnjenja odnosa strukture na empirijske parametre u i w UV-C/H₂O₂ procesa, odnosno i s i q kod UV-C/S₂O₈²⁻ procesa.

Modeli su predefiniрани kao 1- i 2-varijabilni uvažavajući pravilo prema kojem se preporuča da model može sadržavati maksimalno po jedan deskriptor na svakih pet tvari korištenih pri modeliranju.[164] Tokom razvoja modela, pratili su se statistički parametri R^2 (pokazatelj prikladnosti modela), $R_{ij} \leq 0.6$ (međusobna koreliranost varijabli) i Q^2_{LOO} (kao kriterij valjanosti modela pri provedbi unutarnje validacije). Kao granice ispitivanih parametara postavljene su vrijednosti:

- $0,880 < u < 0,990$;
- $0,220 < w < 0,930$;
- $0,450 < s < 0,910$;
- $0,100 < q < 0,800$.

Statistički parametri razvijenih 1- i 2-varijabilnih modela navedeni su u tablici 36 i 37. Najboljim modelima u sva četiri slučaja pokazali su se 2-parametarski modeli prikazani jednadžbama (61-64), što je uslijed povećanog broja stupnjeva slobode donekle bilo i očekivano.

$$u = 0.160(\pm 0.045) \times \text{Mor24p} - 0.228(\pm 0.056) \times \text{E2m} + 0.997(\pm 0.017) \quad (61)$$

$$w = 0.750(\pm 0.327) \times \text{MATS7s} - 0.526(\pm 0.174) \times \text{Mor17m} + 0.673(\pm 0.053) \quad (62)$$

$$s = 0.747(\pm 0.212) \times \text{GATS3m} + 2.074(\pm 2.006) \times \text{Eta_betaS_A} - 1.257(\pm 1.222) \quad (63)$$

$$q = 0.786(\pm 0.299) \times \text{MATS5v} + 0.646(\pm 0.191) \times \text{Km} + 0.143(\pm 0.108) \quad (64)$$

Najbolji 2-varijabilni modeli su vrednovani unutarnjom validacijom primjenjujući LMO metodu i *Y-miješanje* test. Rezultati vrednovanja prikazani su na slikama 61-64. Grafovi A i C prikazuju rezultate LMO unutarnje validacije. Vidi se kako su modeli za predviđanje svih četiriju empirijskih parametara (u , w , s i q) zadovoljavajući (LMO točke unutarnje validacije nisu jako raspršene) s vrijednostima Q^2_{LMO} bliskim Q^2_{LOO} (na slikama je Q_2 modela označene kao „model Q2“, odnosno plava točkica). Primjena *Y-miješanje* testa dodatno je

potvrdila valjanost modela jer su vrijednosti R^2 i Q^2_{LOO} za sva četiri 2-varijabilna modela su značajno veće od izračunatih $R^2_{\text{Y-miješanje}}$ i $Q^2_{\text{Y-miješanje}}$ (tablica 37).

Ako promotrimo odnos eksperimentalnih i modelom predviđenih vrijednosti, prikazan na slici 60, jasno se vidi da model dobro prati trenda ponašanja eksperimentalnih podataka (većina točaka se nalazi u blizini pravca $y=x$), što je i statistički potvrđeno (tablice 36 i 37).

Tablica 36. Koeficijenti i statistički parametri 2-parametarskih QSAR-MLR modela za predviđanje empirijskih parametara u , w , s i q .

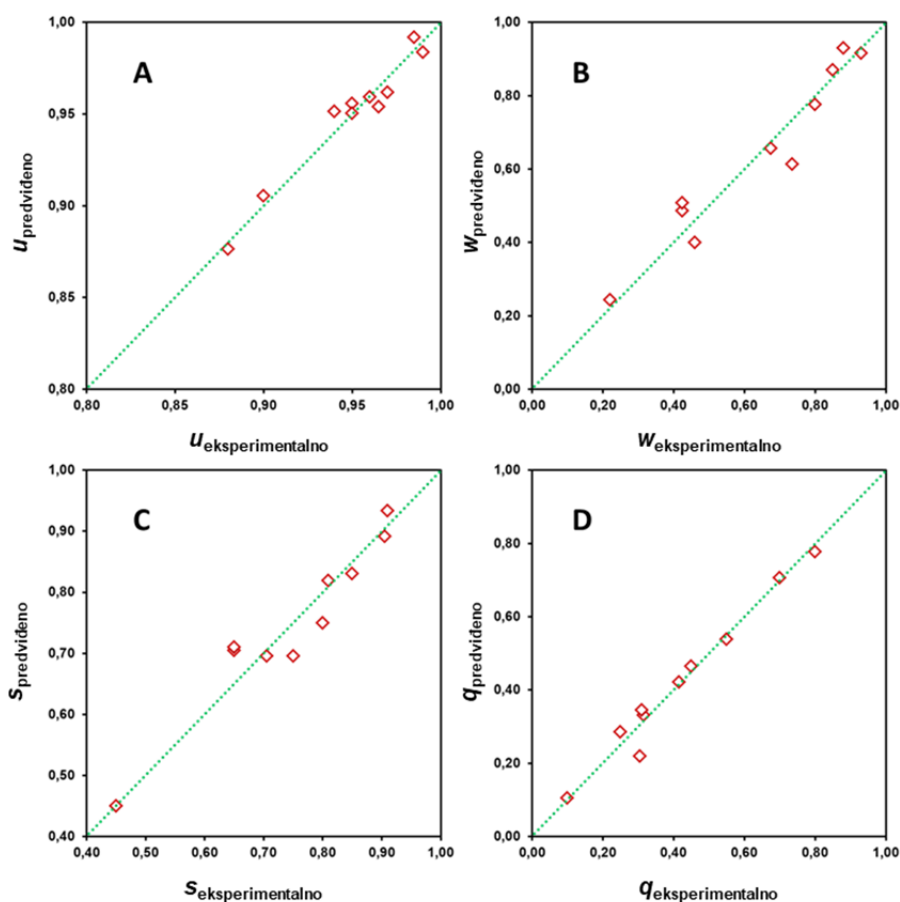
Broj Odziv parametara modela	Parametri modela	Koeficijenti	R^2_{adj}	F	p_M	p_T	s	Q^2
u	1- CIC3	0,646(\pm 0,286)	0,620	15,694	<0,0001	<0,0001	0,008	0,895
	Odsječak	9,357(\pm 0,164)						
	2- Mor24p	0,160(\pm 0,045)	0,943	75,903	0,0003	0,0002	0,022	0,424
	Odsječak	0,997(\pm 0,017)						
w	1- R2s+	1,796(\pm 1,164)	0,736	26,113	<0,0001	0,0041	0,069	0,895
	Odsječak	8,078(\pm 0,968)						
	2- MATS7s	0,750(\pm 0,327)	0,917	50,799	0,0054	0,0031	0,124	0,691
	Odsječak	0,673(\pm 0,053)						
s	1- E2v	-2,304(\pm 0,296)	0,779	32,760	<0,0001	0	0,066	0,689
	Odsječak	1,472(\pm 0,928)						
	2- GATS3m	0,747(\pm 0,212)	0,904	43,333	0,0041	0,0041	0,044	0,848
	Odsječak	-0,583(\pm 2,999)						
q	1- P1e	1,594(\pm 0,466)	0,872	62,155	0,0002	0,0002	0,076	0,811
	Odsječak	-0,583(\pm 0,466)						
	2- MATS5v	0,786(\pm 0,299)	0,965	125,929	<0,0001	0,0003	0,040	0,950
	Odsječak	0,143(\pm 0,108)						

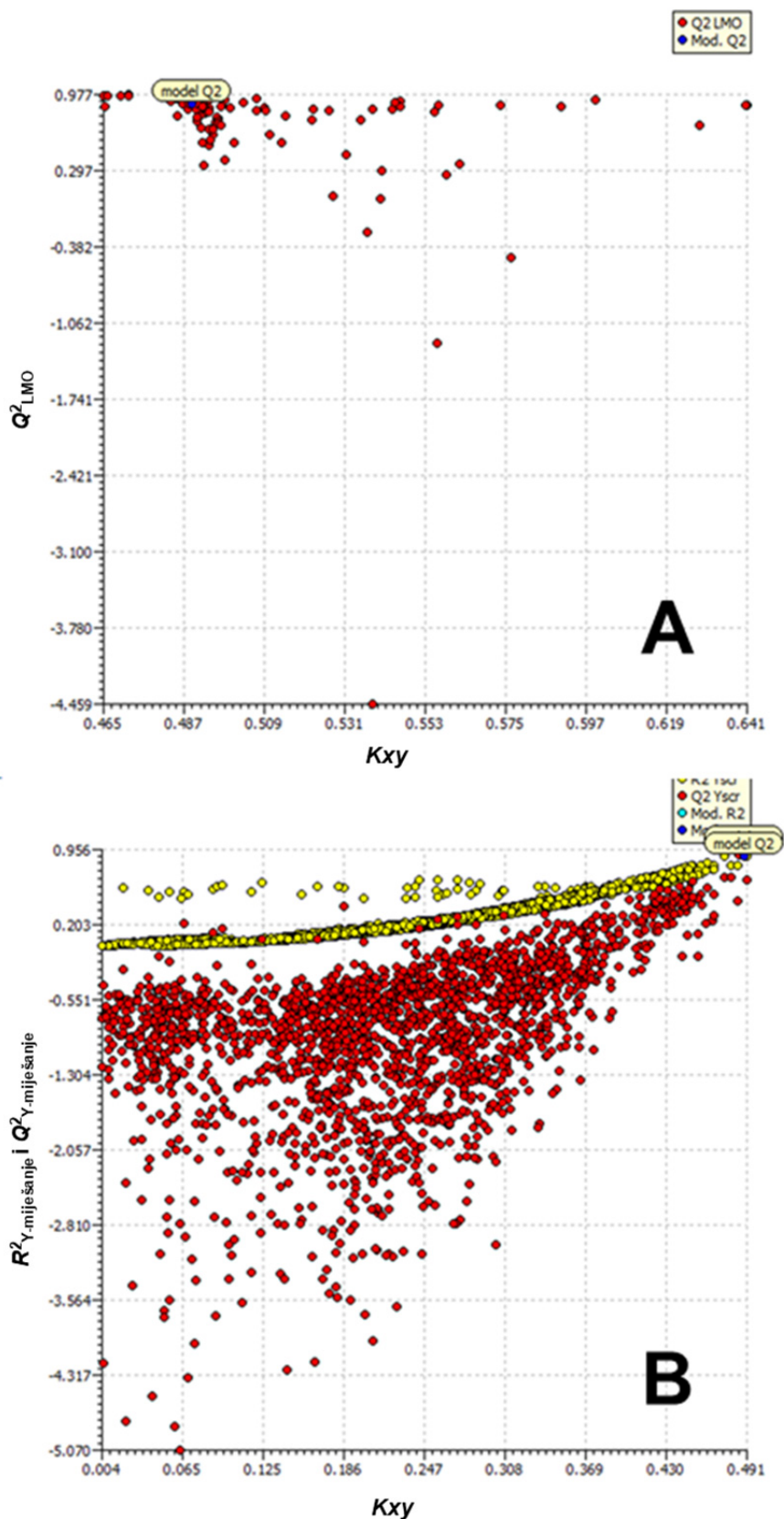
Tablica 37. Statistički parametri 2-parametarskih modela za predviđanje u , w , s i q .

Treniranje modela		Unutarnja validacija	
Model za predviđanje u			
R^2	0.956	Q^2_{LOO}	0.895
R^2_{adj}	0.943	Q^2_{LMO}	0.871
RMSE_{tr}	0.007	RMSE_{cv}	0.011
		$R^2_{\text{Y-miješanje}}$	0.226
		$Q^2_{\text{Y-miješanje}}$	-0.894

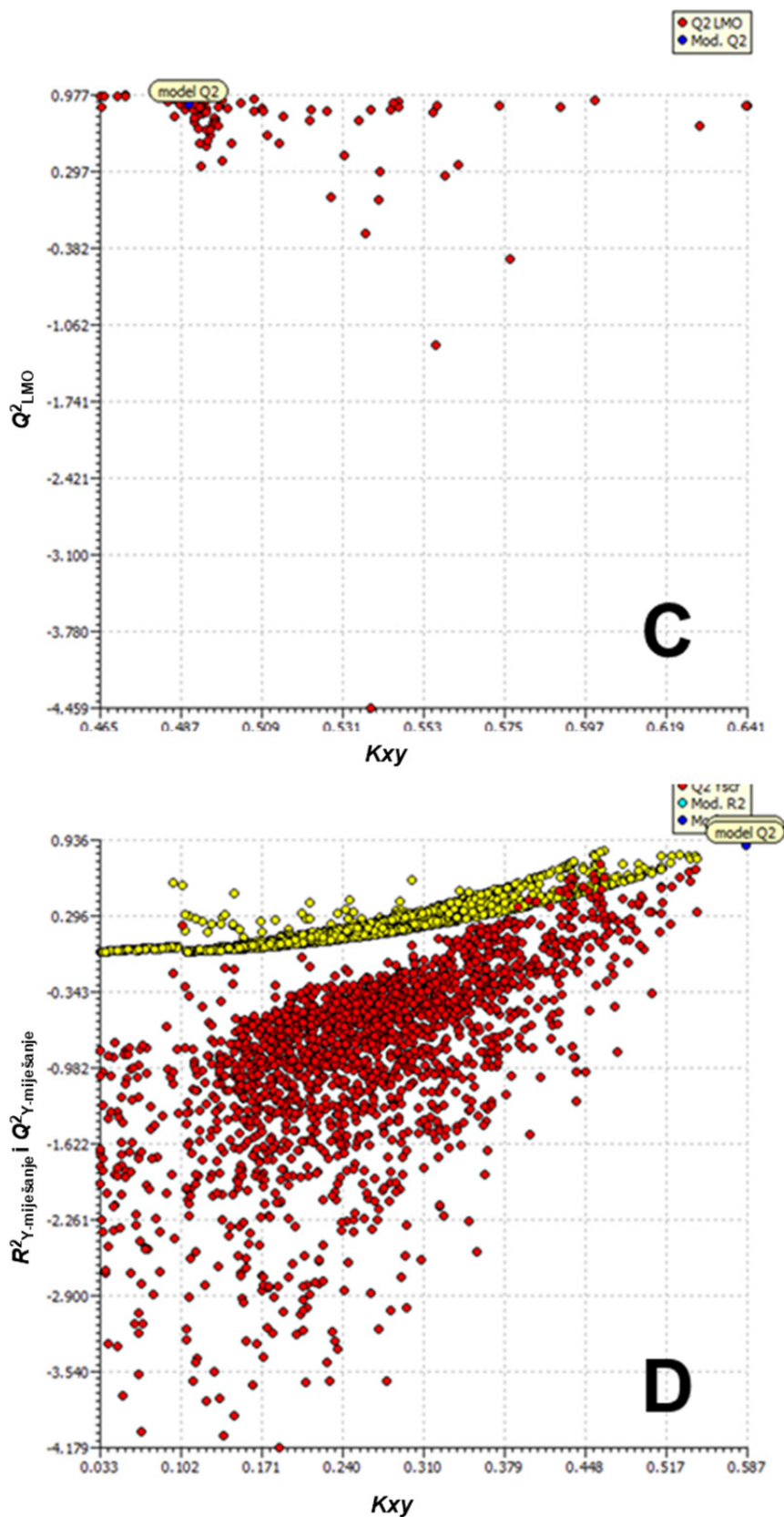
Tablica 37. Nastavak Statistički parametri 2-parametarskih modela za predviđanje u , w , s i q .

Model za predviđanje w			
R^2	0.936	Q^2_{LOO}	0.895
R^2_{adj}	0.917	Q^2_{LMO}	0.857
RMSE_{tr}	0.058	RMSE_{cv}	0.074
		$R^2_{\text{Y-miješanje}}$	0.218
		$Q^2_{\text{Y-miješanje}}$	-0.865
Model za predviđanje s			
R^2	0.925	Q^2_{LOO}	0.848
R^2_{adj}	0.904	Q^2_{LMO}	0.824
RMSE_{tr}	0.036	RMSE_{cv}	0.052
		$R^2_{\text{Y-miješanje}}$	0.219
		$Q^2_{\text{Y-miješanje}}$	-0.725
Model za predviđanje q			
R^2	0.973	Q^2_{LOO}	0.950
R^2_{adj}	0.965	Q^2_{LMO}	0.936
RMSE_{tr}	0.033	RMSE_{cv}	0.045
		$R^2_{\text{Y-miješanje}}$	0.226
		$Q^2_{\text{Y-miješanje}}$	-0.689

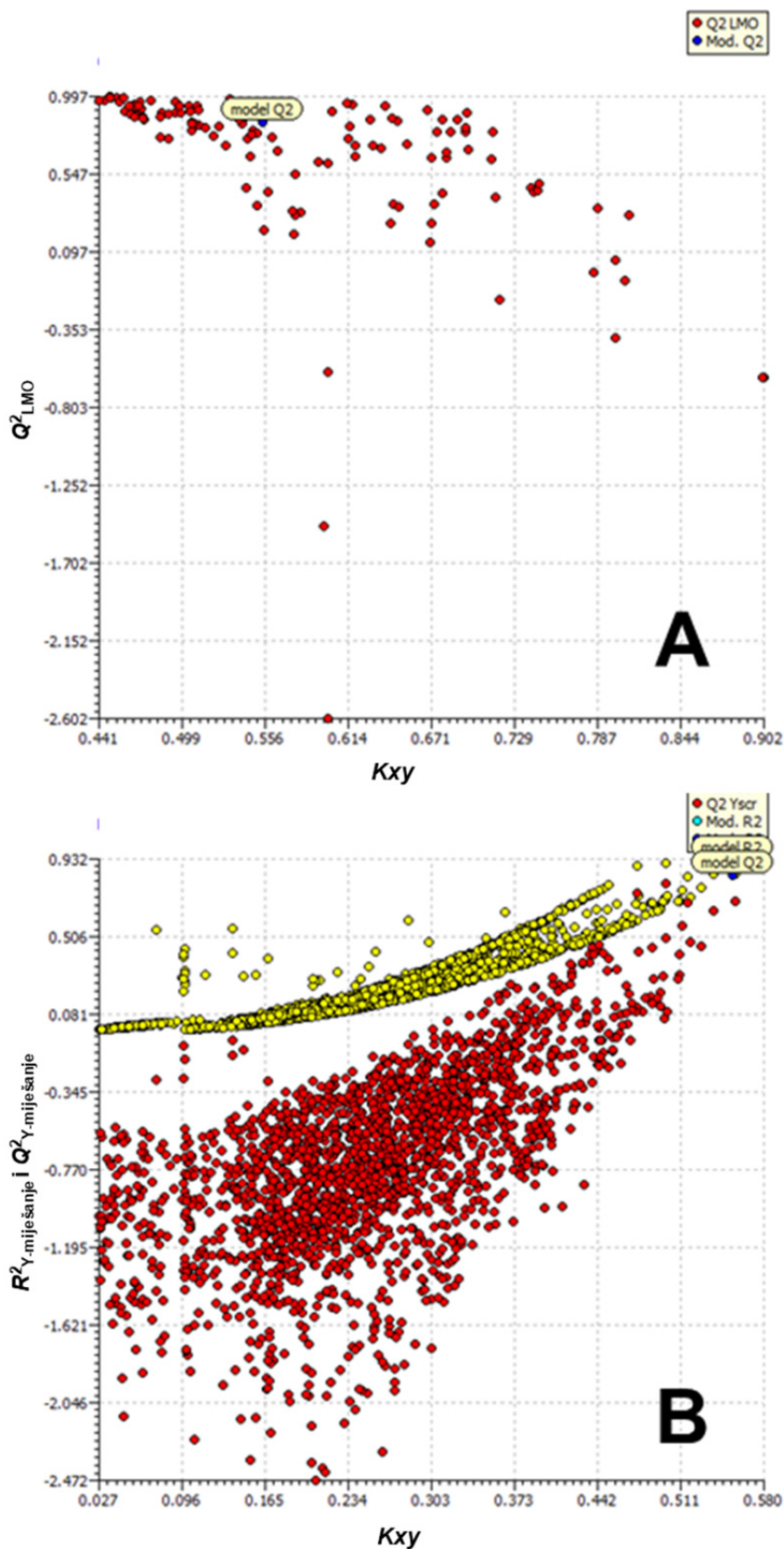

Slika 60. Predviđanje empirijskih parametara MM modela za odabrani 2-parametarski QSAR model: A) parametar u , B) parametar w , C) parametar s i D) parametar q .



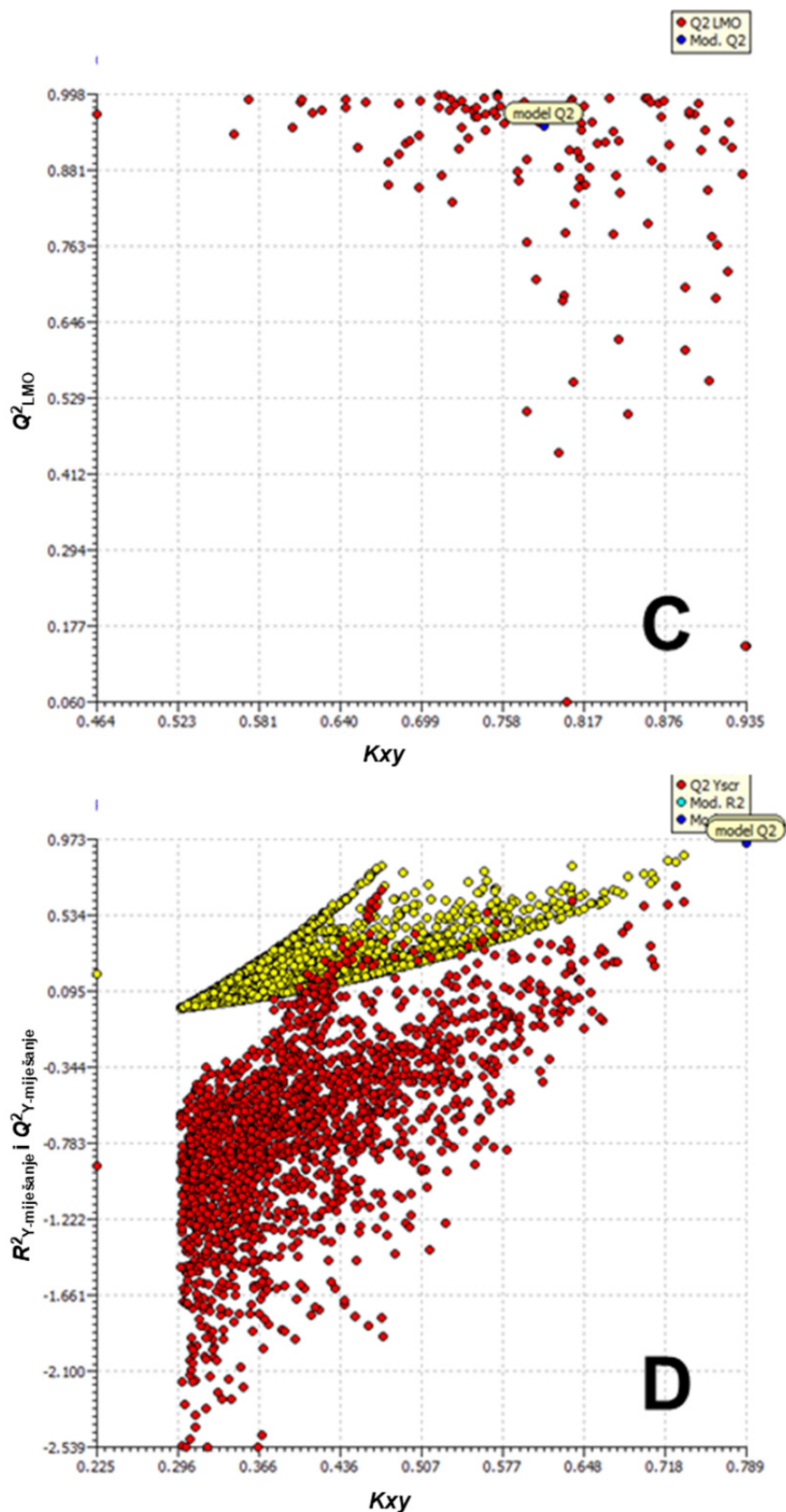
Slika 61. Prikazi LMO (A) i Y -miješanje (B) testa 2-parametarskog QSAR modela za predviđanje parametra u .



Slika 62. Prikazi LMO (C) i Y -miješanje (D) testa 2-parametarskog QSAR modela za predviđanje parametra w .



Slika 63. Prikazi LMO (A) i Y -miješanje (B) testa 2-parametarskog QSAR modela za predviđanje parametra s .



Slika 64. Prikazi LMO (C) i Y -miješanje (D) testa 2-parametarskog QSAR modela za predviđanje parametra q .

Model za predviđanje empirijskog parametra u uključuje dva deskriptora, podjednakih vrijednosti koeficijenata ali suprotnih predznaka, jednačba (61). Već je konstatirano kako empirijski parametar u odgovara brzini razgradnje nastalih nusprodukata s obzirom na kompleksnot polaznog spoja, a kinetika je veoma zavisna o strukturnim značajkama. Na taj se način može pretpostaviti struktura i daljnji put razgradnje organske tvari (OC) nastale razgradnjom svakog pojedinog PO-a što nam pomaže pri tumačenju mineralizacije PO-a, ali i biorazgradivosti i toksičnosti smjesa razgradnih produkata.

Mor24p pripada 3D-MoRSE deskriptorima. S obzirom na njegov pozitivni koeficijent, njegovim povećanjem povećava se vrijednost u . Kako je poznato da razgradnjom PO-a dolazi do napada HO• na nezasićene veze i supstituente u organskoj strukturi, polarnost same strukture se mijenja. Time se može pretpostaviti da će nastati više OC-a kod spojeva s većim brojem polarnih supstuenata te će samim time i njihova mineralizacija biti veća. **E2m** pripada WHIM deskriptorima (engl. *Weighted Holistic Invariant Molecular*) koji daju informaciju o konfiguraciji točaka (atoma) u trodimenzijalnom Kartezijevom koordinatnom sustavu. To su 3D molekularni deskriptori koji daju informaciju o veličini, obliku, simetriji i rasporedu atoma u molekulskoj strukturi.[174] **E2m** je antagonističan parametru u , što nam daje njegovo strukturalno objašnjenje. Naime, kompaktne strukture (molekule) su stabilnije i teže razgradive (kako AOP-ima tako i biološkim procesima). Također, **E2m**, je normaliziran s obzirom na relativnu molekulsku masu, govori nam o važnosti utjecaja molekulske mase na razgradnju OC-a. Ako se to dovede u vezu s **Mor24p**, veće molekule s još uvijek prisutnim supstuentima trebale bi imati veću kinetiku razgradnje.

Ekvivalent empirijskom parametru u , u UV-C/S₂O₈²⁻ procesima je parametar s . Kao što se može vidjeti iz jednačbe (63), oba deskriptora u odabranom modelu, **GATS3m**, **Eta_betaS_A**, su pozitivnog predznaka. **GATS3m** je 2D-autokorelacijski deskriptor s težinskim faktorom relativne molekulske mase, što govori u prilog tome kako razgradnja OC-a ovisi o veličini molekule. Odnosno, budući da je predznak pozitivan, kod tvari s većom molekulskom masom kinetika razgradnje će biti veća. **Eta_betaS_A** deskriptor (pripada *ETA indices* grupi deskriptora) daje informaciju o specifičnim doprinosima nezasićenih veza, slobodnim elektronskim parovima koji ulaze u rezonantnu aromatsku strukturu i utjecaju polarnih područja molekule. S obzirom da je koeficijent **Eta_betaS_A** duplo veći od **GATS3m**, može se zaključiti razgradnja PO-a, OC-a ili ostalih drugih organskih spojeva ovisi

o mogućnostima razgradnje prijenosom elektrona, što je glavni mehanizam razgradnje uz $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

Za predviđanje parametra w u QSAR model (jednadžba (62)) odabrani su deskriptori **MATS7s** s pozitivnim i **Mor17m** s negativnim predznakom koeficijenta. S većim vrijednostima w , više OC-a će otići u anorganski produkt (IP), što znači da će mineralizacija porasti. S obzirom na to da će se velike molekule teže mineralizirati, logično je da **Mor17m** koji je normaliziran s obzirom na relativnu molekulsku masu ima negativan koeficijent. **MATS7s** pozitivno govori o udjelu OC-a koji će se mineralizirati. Porastom vrijednosti ovog deskriptora, omogućava se veća reaktivnost HO^{\bullet} s OC-om i te će se OC brže mineralizirati. Jednadžbom (64) prikazan je model za predviđanje parametra q . Oba deskriptora uključena u model imaju pozitivan predznak. **MATS5v** je normaliziran Van der Waalsovom volumenom i samim time povezuje parametar q s volumenom molekule. Naime, što je veća molekula, veća je mogućnost napada persulfatnih radikala, lakše dolazi do prijenosa elektrona i slijedno tome, pucanja veze. **Km** je deskriptor koji opisuje linearnost strukture, a normaliziran je također s obzirom na relativnu molekulsku masu. Ovaj deskriptor daje razliku između sferičnih, kompaktnih struktura i linearnih struktura. Ako se to poveže sa volumenom, može se reći da će se veće molekule s linearnim lancima lakše raspasti i mineralizirati.

4.4. ODREĐIVANJE OKOLIŠNIH POKAZATELJA PRI RAZGRADNJI PO-a

Nakon što je određena kinetika razgradnje svakog pojedinog PO-a, ispitani su utjecaji svakog pojedinog procesnog parametra i izmodelirani poluempirijski matematičko-mehanički modeli. Određeni su i okolišni pokazatelji razgradnje za oba procesa. Okolišni pokazatelji su u ovom radu iskazani kao biorazgradivost, definirana omjerom BPK_5 i KPK , i toksičnost određena testom na *Vibrio fischeri*. Ti okolišni pokazatelji su određeni u čistom spoju zadane koncentracije $c_0(\text{PO}) = 0,05 \text{ mM}$ te u određenim trenucima njihove razgradnje (0%, 25%, 50%, 75% i 100% konverzije razgradnje PO-a; tablice 54 i 55).

Kao što je ranije obrazloženo, MM modeli i okolišni pokazatelji su određeni za 10 PO-a topljivosti veće od 0,05 mM. Za spojeve relativno niskih topljivosti ($< 0,05 \text{ mM}$) utjecaj na okolišne parametre nije značajan i, s obzirom na to, 5 PO-a iz ovog istraživanja se nije praćeno: ATR, CYB, E2, EE2 i SMZ.

U tablici 38 dani su rezultati biorazgradivosti početnog spoja ali i smjese početnog spoja i njegovih razgradnih produkata. Tijekom procesa razgradnje analiziranih farmaceutika UV-C/H₂O₂ procesom, biorazgradivost reakcijske smjese se povećava (iznimka je DCF). Što se tiče analiziranih pesticida, njihova početna biorazgradivost je veća od biorazgradivosti ispitivanih farmaceutika ali razgradnjom ona opada (tablica 38). Kod razgradnje PO-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, situacija je slična. Biorazgradivost farmaceutika je znatno niža od biorazgradivosti pesticida, a tijekom procesa raste (osim ERM, s neznatno manjom biorazgradivošću na kraju procesa u odnosu na početak). Što se tiče pesticida, oni pokazuju konstantno smanjenje biorazgradivosti s trajanjem procesa. Iznimka je ALC čija biorazgradivost tijekom UV-C/H₂O₂ razgradnje najprije raste ali kod potpune razgradnje ALC ona zapravo opada. Taj se fenomen može objasniti preko procesa dehalogenacije koji se odvija vrlo brzo nakon početka reakcije razgradnje. Time jedan od prvih razgradnih produkata, dehalogenirani ALC, povećava biorazgradivost smjese preostalog ALC-a i nastalih razgradnih produkata.[175] Dehalogenacijom, odnosno odcjepljivanjem klora s ALC-a stvara se radikal na acetamidnoj skupini. Nakon toga vrlo brzo dolazi do stvaranja hidroksilne skupine na aromatskom prstenu. Fenolna struktura, koja znatno povećava toksičnost samog spoja, formira se rekombinacijom radikala iz acetamidne skupine s elektronom iz aromatskog prstena. Što znači da nakon relativno kratkog vremena, nastaju razgradni produkti manje biorazgradivosti od samog ALC-a.[176] Kod UV-C/S₂O₈²⁻ procesom izgledno je da kombinirano nastaju dehalogenirani razgradni produkti ALC-a i oksidirani produkti gdje se etilna skupina u ALC-u oksidira u ketonsku. Takav razgradni produkt je moguće dalje biološki razgraditi i samim time se, tokom razgradnje ALC-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, dobivaju nešto veće vrijednosti biorazgradivosti od početne.[177-179]

Kao i kod ALC-a, razgradnja CFP-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, na početku procesa, ide prema dehalogenaciji klora i raspadom CFP-a na trietilfosfat i 2,4-diklorofenol (što se događa samo u početku razgradnje dok je koncentracija oksidansa velika). Kako reakcija odmiče, nastaje teže biorazgradiv 2-hidroksi-1-(2,4-diklorofenil)vinildietilfosfat koji nastaje kao glavni razgradni produkt CFP-a u UV-C/H₂O₂ procesu. Daljnjim trajanjem procesa, dolazi i do mineralizacije, gdje se stvaraju fosforni oksidi koji povećavaju toksičnost same reakcijske smjese (slike 64 i 65).[180]

DIU je pesticid koji je slabo biorazgradiv s omjerom BPK₅/KPK = 0,20. Biološkim procesima razgradnje dobivaju se biorazgradivi razgradni produkti, 3,4-dikloroanilin i/ili

dealkalizirani DIU. Dealkalizirani DIU nastaje razgradnjom gdje mehanistički put razgradnje može ići do supstitucije jedne ili obje CH_3^+ skupine diurona s H^+ . Takav razgradni produkt nije biorazgradiv te biorazgradivost reakcijske smjese opada s njegovim nastajanjem. Daljnjom fotooksidacijom DIU-a nastaju dehalogenirani razgradni produkti gdje se jedan klor supstituira s hidroksilnom skupinom u *orto*- ili *para*- položaju, te time biorazgradivost znatno opada. Fotooksidacijskim metodama mogu nastati i razgradni produkti gdje jedna metilna skupina prelazi u aldehidnu (-CHO) skupinu. Razgradni produkt DIU-a s -CHO skupinom (*N*-(3,4-diklorofenil)-*N*9-formil-*N*9-metilurea) je djelomično biorazgradiv. Biorazgradnjom *N*-(3,4-diklorofenil)-*N*9-formil-*N*9-metilurea nastaju dva razgradna produkta, praktički biološki nerazgradivi dealkilirani DIU i 3,4-dikloroanilin.[173, 178, 179] Kao što se može vidjeti iz tablice 38, razgradnjom DIU-a UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesom biorazgradivost opada te se pretpostavlja da nastaje manje 3,4-dikloroanilina nego kod UV-C/ H_2O_2 procesa pa samim time dolazi i do manje biorazgradivosti smjese.

S obzirom na različiti razgradni mehanizam IPT-a oba procesa ipak njegova razgradnja daje slične razgradne produkte. To se može vidjeti iz vrijednosti biorazgradivosti i toksičnosti navedenih u tablicama 38 i 39. IPT se razgrađuje tako da se prvo jedna metilna skupina s urea-skupine (karbonilna skupina povezana s dvije amidne) dealkilira. Takav razgradni produkt je nešto toksičniji od samog IPT-a. Daljnjom razgradnjom smjese IPT-a na mjestu druge metilne skupine na urea-skupini i njegovih razgradnih produkata nastaju još toksičniji razgradni produkti.[178, 179, 181]

Za razliku od pesticida, koji imaju veću biorazgradivost, te manju toksičnost, farmaceutici su spojevi koji su dizajnirani kako bi bili biološki nerazgradivi i što manje toksični po konzumenta.

Azitromicin je organska molekula sačinjena od makrolidnog prstena na koji su vezane strukture aminošećera i šećera kladinoze. Početkom njegove razgradnje, napadom radikala dolazi do redukcije jedne $-\text{CH}_2$ skupine iz aminošećera ili kladinoze (iz strukture AZT-a). Daljnjom razgradnjom dolazi do odvajanja aminošećera ili kladinoze iz strukture AZT-a. Nakon toga može doći i do odvajanja drugog šećera s makrolidnog prstena te se istovremeno stvara protonirani aminošećer s tercijarnim dušikom. Makrolidni prsten je veoma stabilna struktura i tokom ovih procesa dugo ostaje netaknuta.[182] S obzirom da postoji razlika u biorazgradivosti i u toksičnosti smjesa može se tvrditi da nastaju različiti razgradni produkti. UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesom dolazi do teže biorazgradivih i više toksičnih razgradnih produkata.

Razgradnjom CBZ-a može se pretpostaviti da dolazi do paralelnog stvaranja spojeva akridona i akridina. Oba glavna razgradna produkta su toksičnija od samog CBZ-a te je poželjno pronaći proces koji ih najmanje stvara.[183] Iz tablica 38 i 39 može se uočiti kako se UV-C/S₂O₈²⁻ procesom toksičnost povećala i onda rapidno počela opadati, dok se biorazgradivost smanjila, čime se pretpostavlja da dolazi stvaranja akridona i akridina te njihovih razgradnih produkata. UV-C/H₂O₂ procesom se smanjila toksičnost, a povećala biorazgradivost što je pokazatelj da nastaju neki drugi razgradni produkti.

Dva su glavna mehanizma razgradnje DCF-a. Radikalnim mehanizmom elektrofilnog hidroksilnog radikala može doći do adicije hidroksilne grupe na jedan od aromatskih prstena DCF-a što tvori stabilnu strukturu, čija je toksičnost bliska onoj DCF-a. U nekim slučajevima dolazi i do pucanja prstena na aminskoj grupi te slijedno tome dehalogenaciji pri čemu nastaju biološki razgradivije tvari. Drugi mehanizam vodi do dehalogenacije jednog ili oba klorova atoma. Tim procesom može doći i do potpune dehalogenacije DCF-a te stvaranja peteročlanog prstena. Dobivaju se razgradni produkti koji su manje toksični ali i dalje veoma stabilni te samim time teško biorazgradivi. Iz tablica 38 i 39 vidi se kako UV-C/H₂O₂ procesom nastaju manje toksični i više biorazgradivi razgradni produkti DCF-a, za što se može pretpostaviti da dolazi do pucanja DCF-a na mjestu amina te dolazi do dehalogenacije. UV-C/S₂O₈²⁻ procesom nastaju toksičniji razgradni produkti od samog DCF-a. Također, ta smjesa spojeva je i manje biorazgradiva od one koja nastaje UV-C/H₂O₂ procesom.[184, 185]

Razgradnjom DXT-a fotokemijskim reakcijama vodi ka stvaranju toksičnijih razgradnih produkata od samog DXT-a.[51] Radikalnim mehanizmom razgradnja se može odviti u tri smjera. Jedan smjer je adicija hidroksilnih radikala na aromatskom prstenu, čime dolazi do delokalizacije radikala unutar prstena. Drugi smjer je dehalogenacija floura, odnosno supstitucija floura s hidroksilnim radikalima. Time dolazi do smanjena toksičnosti i malog povećanja biorazgradivosti smjese razgradnih produkata. Također razgradnja DXT-a može ići u smjeru napada hidroksilnih radikala na najnestabilniji dio DXT-a, a to je bočni lanac (dihidroksi aceton) pet-atomnog prstena. UV-C/H₂O₂ procesom nastaju razgradni produkti slične toksičnosti samog polaznog spoja ali biorazgradivost smjese se povećava. UV-C/S₂O₈²⁻ procesom u početku nastaju razgradni produkti manje biorazgradivosti od onih UV-C/H₂O₂ procesom (tablice 38 i 39).

ERM se razgrađuje slično kao i AZT zbog njihove međusobne strukturne sličnosti. Radikalnim napadom najčešće dolazi cijepanja na slobodni šećer – kladinozu i/ili aminošećer

i razgradni produkt ERM-a.[61] Tim procesom dolazi do povećanja biorazgradivosti smjese (zbog biorazgradivog šećera) dok se toksičnost smanjuje.

Razgradnjom OXY-a dobivaju se veoma stabilni razgradni produkti koji kako usporavaju njihovu samu razgradnju, tako i povećavaju toksičnost same smjese početnog spoja i njegovih razgradnih produkata. Prema literaturi, fotooksidativnom razgradnjom nastaju stabilni anhidrotetraciklini, anhidroklortetraciklini, terinolidi (te još neki drugi manje izraženi spojevi).[61, 186, 187] Te spojeve karakterizira veća toksičnost te zbog stabilnosti tek malo veća biorazgradivost od OXY-a. Kod UV-C/H₂O₂ procesa, biorazgradivost značajno raste, ali isto tako raste i toksičnost smjese razgradnih produkata OXY-a. Za razliku od UV-C/H₂O₂ procesa, kod UV-C/S₂O₈²⁻ procesa također raste biorazgradivost, makar ne u toj mjeri kao kod UV-C/H₂O₂ procesa ali se toksičnost značajno smanjuje tokom cijelog procesa.

Praćenjem biorazgradivosti i toksičnosti dobila se dodatna informacija o efikasnosti samih procesa razgradnje ali i mogućim putevima razgradnje analiziranih PO-a. Saznalo se kojim procesom nastaju manje toksični i biorazgradljiviji razgradni produkti pri razgradnji PO-a. Uz kinetiku razgradnje, koja je praćena u prvom dijelu ovog rada, ovaj dio također govori koji od dva ispitivana AOP procesa odabrati za razgradnju PO-a, jer uz brzu razgradnju, želimo postići nastanak biorazgradljivijih i manje toksičnih razgradnih produkata.

Tablica 38. Biorazgradivost PO-a tokom fotooksidativne razgradnje.

Biorazgradivost = BPK ₅ /KPK										
Proces Konverzija	UV-C/H ₂ O ₂					UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻				
	0%	25%	50%	75%	100%	0%	25%	50%	75%	100%
ALC	0,100	0,118	0,119	0,079	0,062	0,100	0,078	0,083	0,087	0,099
CFP	0,169	0,158	0,145	0,137	0,115	0,169	0,184	0,211	0,085	0,065
DIU	0,202	0,065	0,054	0,037	0,036	0,202	0,156	0,104	0,088	0,078
IPT	0,196	0,157	0,135	0,099	0,074	0,196	0,150	0,131	0,094	0,058
AZT	0,037	0,038	0,041	0,046	0,049	0,037	0,048	0,030	0,038	0,025
CBZ	0,062	0,068	0,071	0,083	0,105	0,062	0,014	0,037	0,030	0,047
DCF	0,063	0,120	0,140	0,126	0,112	0,063	0,079	0,025	0,046	0,070
DXT	0,079	0,121	0,146	0,159	0,163	0,079	0,177	0,227	0,160	0,143
ERM	0,081	0,101	0,114	0,122	0,125	0,081	0,059	0,043	0,046	0,047
OXY	0,012	0,065	0,087	0,100	0,117	0,012	0,068	0,085	0,089	0,102

Tablica 39. Toksičnost prioritetnih onečišćivala tijekom fotooksidativne razgradnje izražena preko TU.

TU										
Proces Konverzija	UV-C/H ₂ O ₂					UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻				
	0%	25%	50%	75%	100%	0%	25%	50%	75%	100%
ALC	1,5	2,0	1,4	1,3	0,8	1,5	12,5	11,6	1,5	0,7
CFP	1,0	0,8	0,7	0,7	0,6	1,0	0,5	0,4	1,8	1,1
DIU	2,5	1,5	2,1	3,0	4,5	2,5	2,9	1,7	0,4	0,9
IPT	0,6	1,3	1,9	2,3	2,5	0,6	6,6	6,2	3,9	2,7
AZT	2,0	1,1	0,5	0,4	0,4	2,0	0,9	2,1	2,4	2,5
CBZ	2,0	1,7	1,5	1,2	0,7	2,0	8,8	4,8	3,8	2,0
DCF	3,2	0,9	0,5	0,4	0,4	3,2	10,0	3,8	13,6	5,6
DXT	0,4	0,8	0,8	1,8	0,6	0,4	0,7	0,9	1,4	1,6
ERM	6,2	0,4	0,4	0,2	0,2	6,2	5,8	4,9	3,6	2,2
OXY	2,5	4,3	10,1	23,8	15,3	2,5	1,9	1,7	1,1	0,7

5. ZAKLJUČAK

1. Za obradu modelnih otpadnih voda PO-a uspješno su primijenjeni UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ napredni oksidacijski procesi gdje su se sva analizirana onečišćivala razgradila unutar 120 sekundi.
 - 1.1. Postavljenim RSM modelima određen je utjecaj procesnih parametara:
 - Oba procesna parametra, i pH i koncentracija oksidansa su utjecajni u UV-C/H₂O₂ procesu ali je ipak koncentracija oksidansa značajniji parametar.
 - Kod UV-C/S₂O₈²⁻ procesa, u većini slučajeva pH nije utjecajan što povećava opseg primjene navedenog sustava.
 - 1.2. Usprkos tome što SO₄^{•-} sporije reagiraju s organskim onečišćivalima (u usporedbi s HO[•]), uklanjanje PO-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom u širem području procesnih parametara daje više k_{app} u odnosu na isti pokazatelj kod UV-C/H₂O₂ procesa.
 - 1.3. RSM modeliranjem utvrđeni su optimalni uvjeti procesa za razgradnju PO-a
2. Kompetitivnom kinetikom drugog reda (dobivenih usporedbom s *para*-klorobenzojevom kiselinom) dobivene su konstante brzine reakcije razgradnje PO-a s HO[•] i SO₄^{•-} gdje je ustanovljeno da je razgradnja PO-a s HO[•] uglavnom veća od one SO₄^{•-}.
 - 2.1. Razvijeni su QSAR modeli radi pobližeg objašnjenja utjecaja strukture PO-a na određene aktivnosti procesa.
 - 2.2. Za izradu QSAR modela korišteni su teorijski molekularni deskriptori izračunati na temelju prethodno provedene optimizacije geometrije molekularnih struktura. Optimiranje geometrije struktura provedeno je poluempirijskom metodom RM1.
 - 2.3. QSAR modeliranjem je određena ovisnost kinetike razgradnje drugog reda o strukturi te je empirijski objašnjen kemizam procesa razgradnje.

- Utvrđeno je da su za razgradnju PO-a UV-C/H₂O₂ procesom bitni elektrotopološko stanje strukture i njena polarizabilnost, odnosno elektronegativnost atoma u strukturi.
 - Utvrđeno je da su za razgradnju PO-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom bitni molekulska masa, ionizacijski potencijal strukture, te broj i vrsta funkcionalnih skupina
3. Matematičko-mehanističkih modela dobro opisuju, odnosno simuliraju razgradnju PO-a istraživanim procesima.

3.1. Empirijski parametri MM modela za praćenje promjene procesnih parametara (pH i c(OX)), konverzije razgradnje PO-a, te njegove mineralizacije su određeni kako bi se pobliže objasnio kemizam procesa razgradnje. Iz dobivenih modela je ustanovljeno da su vrijednosti parametara u određenim granicama:

- $0,880 < u < 0,990$;
- $0,220 < w < 0,930$;
- $0,450 < s < 0,910$;
- $0,100 < q < 0,800$.

3.2. QSAR modeliranjem je pobliže opisano značenje empirijskih parametara te utjecaj strukture na njih.

- Utvrđeno je da polarnost molekule ima sinergistički, dok molna masa strukture ima antagonistički utjecaj na kinetiku razgradnje OC-a (parametar u) UV-C/H₂O₂ procesom.
- Utvrđeno je kako s povećanjem elektrotopološkog stanja strukture i smanjenjem molne mase raste parametar w koji opisuje brzinu mineralizacije PO-a UV-C/H₂O₂ procesom.
- Utvrđeno je da udio nezasićenih veza i slobodnih elektronskih parova, te molna masa strukture sinergistički utječu na kinetiku razgradnje OC-a (parametar s) UV-C/S₂O₈²⁻ procesom što potvrđuje razgradnju prijenosom elektrona.
- Utvrđeno je kako s povećanje linearnosti strukture i veći volumen strukture povećavaju parametar q koji opisuje brzinu mineralizacije PO-a UV-C/S₂O₈²⁻ procesom.

4. Na posljetku, određivanjem toksičnosti i biorazgradivosti su ispitani okolišni aspekti oba procesa razgradnje PO-a te su rasvijetljeni putevi razgradnje PO-a UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa. Iz dobivenih rezultata se vidi kako su razgradni produkti UV-C/H₂O₂ procesa manje toksični od onih nastalih UV-C/S₂O₈²⁻ procesom te su također i manje toksični od početnih PO-a.

Integriranom metodologijom koja kombinira eksperimentalne podatke s različitim pristupima modeliranja dobiven prošireni uvid u okolišne aspekte sustava za obradu voda.

6. LITERATURA

- [1] M. Cvetnic, S. Ukic, H. Kusic, T. Bolanca, A. Loncaric Bozic, Photooxidative degradation of pesticides in water; response surface modeling approach, *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 20 (2017.) 13.
- [2] Direktiva 2013/39/EU Europskog Parlamenta i Vijeća izmijenjući Direktive 2000/60/EC i 2008/105/EC što se tiče prioriternih onečišćivala u polju vodne politike, 2013.
- [3] I.G. Rashed, M.A. Hanna, H.F. El-Gamal, A. A. Al-Sarawy, F.K.M. Wali, Overview on chemical oxidation technology in wastewater treatment, *Ninth International Water Technology Conference, IWTC9*, (2005.) 115-132.
- [4] R. Reif, F. Omil, J.M. Lema, Chapter 9 - Removal of Pharmaceuticals by Membrane Bioreactor (MBR) Technology, M. Petrovic, D. Barcelo, S. Pérez, (ur.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, 2013, 287-317.
- [5] S. Rasalingam, R. Peng, R.T. Koodali, Removal of hazardous pollutants from wastewaters: applications of TiO₂-SiO₂ mixed oxide materials, *Journal of Nanomaterials* 2014 (2014.) 10-10.
- [6] M. Barbosa, N.F.F. Moreira, A.R. Ribeiro, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, Occurrence and removal of organic micropollutants: an overview of the watch list of EU Decision 2015/495, *Water Research* 94 (2016.) 23.
- [7] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M.A. Banos, J. Gimenez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004.) 38.
- [8] T. Oppenländer, *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*, Wiley, Germany, 2007.

- [9] J.G. Hengstler, H. Foth, R. Kahl, P.-J. Kramer, W. Lilienblum, T. Schulz, H. Schweinfurth, The REACH concept and its impact on toxicological sciences, *Toxicology* 220 (2006.) 8.
- [10] S. Spycher, P. Smejtek, T.I. Netzeva, B.I. Escher, Toward a class-independent quantitative structure--activity relationship model for uncouplers of oxidative phosphorylation, *Chemical Research in Toxicology* 21 (2008.) 911-927.
- [11] M. Markic, M. Cvetnic, S. Ukcic, H. Kusic, T. Bolanca, A. Loncaric Bozic, Influence of process parameters on the effectiveness of photooxidative treatment of pharmaceuticals, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 0 (2017.) 14.
- [12] V. Brlenic, H. Kusic, D. Juretic Perisic, A. Loncaric Bozic, Comparative study on photooxidative treatment of diclofenac: Response surface and mechanistic modeling, *Journal of Water Process Engineering* 10 (2016.) 78-88.
- [13] D. Juretic, H. Kusic, D.D. Dionysiou, B. Rasulev, A. Loncaric Bozic, Modeling of photooxidative degradation of aromatics in water matrix; combination of mechanistic and structural-relationship approach, *Chemical Engineering Journal* 257 (2014.) 229-241.
- [14] S. Ghafoori, M. Mehrvar, P.K. Chan, Photoreactor scale-up for degradation of aqueous poly(vinyl alcohol) using UV/H₂O₂ process, *Chemical Engineering Journal* 245 (2014.) 133-142.
- [15] H. Kusic, M. Jovic, N. Kos, N. Koprivanac, V. Marin, The comparison of photooxidation processes for the minimization of organic load of colored wastewater applying the response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010.) 189-202.
- [16] V. Blay, J. Gullón-Soletó, M. Gálvez-Llompart, J. Gálvez, R. García-Domenech, Biodegradability Prediction of Fragrant Molecules by Molecular Topology, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4 (2016.) 4224-4231.

- [17] H. Kusic, I. Peternel, S. Ukic, N. Koprivanac, T. Bolanca, S. Papic, A.L. Bozic, Modeling of iron activated persulfate oxidation treating reactive azo dye in water matrix, *Chemical Engineering Journal* 172 (2011.) 109-121.
- [18] R. F. Gunst, Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, *Technometrics* 38 (2012.) 284-286.
- [19] A. Gissi, O. Nicolotti, A. Carotti, D. Gadaleta, A. Lombardo, E. Benfenati, Integration of QSAR models for bioconcentration suitable for REACH, *Science of the Total Environment* 456-457 (2013.) 325-332.
- [20] S.J. Lim, P. Fox, Estimating the fates of organic contaminants in an aquifer using QSAR, *Water Science & Technology* 68 (2013.) 153-159.
- [21] S.J. Lim, C.-K. Seo, T.-H. Kim, S.-W. Myung, Occurrence and ecological hazard assessment of selected veterinary medicines in livestock wastewater treatment plants, *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 48 (2013.) 658-670.
- [22] K. Mansouri, T. Ringsted, D. Ballabio, R. Todeschini, V. Consonni, Quantitative Structure–Activity Relationship Models for Ready Biodegradability of Chemicals, *Journal of Chemical Information and Modeling* 53 (2013.) 867-878.
- [23] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. van der Ploeg, S.E.A.T.M. 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.
- [24] M. la Farré, S. Pérez, L. Kantiani, D. Barceló, Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 27 (2008.) 991-1007.
- [25] B.M. Peake, R. Braund, A.Y.C. Tong, L.A. Tremblay, Chapter 1 - Introduction, B.M. Peake, R. Braund, A.Y.C. Tong, L.A. Tremblay, (ur.), *The Life-Cycle of*

- Pharmaceuticals in the Environment, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2016., 1-13.
- [26] M. Moradi, G. Moussavi, Investigation of chemical-less UVC/VUV process for advanced oxidation of sulfamethoxazole in aqueous solutions: Evaluation of operational variables and degradation mechanism, *Separation and Purification Technology* 190 (2018.) 90-99.
- [27] E. Kassotaki, G. Buttiglieri, L. Ferrando-Climent, I. Rodriguez-Roda, M. Pijuan, Enhanced sulfamethoxazole degradation through ammonia oxidizing bacteria co-metabolism and fate of transformation products, *Water Research* 94 (2016.) 111-119.
- [28] The United Nations World Water Development Report 2014, Water And Energy, Volume 1, 2014., UNESCO CLD, Paris, 2014., 22-28.
- [29] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination* 239 (2009) 229-246.
- [30] X. Ao, W. Liu, Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide, *Chemical Engineering Journal* 313 (2017) 629-637.
- [31] C.W. Yang, W.C. Hsiao, B.V. Chang, Biodegradation of sulfonamide antibiotics in sludge, *Chemosphere* 150 (2016.) 559-565.
- [32] G. Liu, X. Li, B. Han, L. Chen, L. Zhu, L.C. Campos, Efficient degradation of sulfamethoxazole by the Fe(II)/HSO₅⁻ process enhanced by hydroxylamine: Efficiency and mechanism, *Journal of Hazardous Materials* 322 (2017.) 461-468.
- [33] Z. Cetecioglu, B. Ince, D. Orhon, O. Ince, Anaerobic sulfamethoxazole degradation is driven by homoacetogenesis coupled with hydrogenotrophic methanogenesis, *Water Research* 90 (2016.) 79-89.

- [34] A.T. Shawaqfeh, Removal of Pesticides from Water Using Anaerobic-Aerobic Biological Treatment, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 18 (2010.) 672-680.
- [35] G. Cheng, J. Lin, J. Lu, X. Zhao, Z. Cai, J. Fu, Advanced Treatment of Pesticide-Containing Wastewater Using Fenton Reagent Enhanced by Microwave Electrodeless Ultraviolet, *BioMed Research International* (2015.) 1-8.
- [36] Direktiva 2000/60/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća kojom se uspostavlja okvir za djelovanje zajednice na području politike voda, od 23. listopada 2000.
- [37] Direktiva 2008/105/EZ Europskoga parlamenta i Vijeća od 16. prosinca 2008. o standardima kakvoće u području vodne politike i o izmjeni i kasnijem stavljanju izvan snage Direktiva Vijeća 82/176/EEZ, 83/513/EEZ, 84/156/EEZ, 84/491/EEZ, 86/280/EEZ, i izmjeni Direktive 2000/60/EZ Europskog parlamenta i Vijeća (SL L 348, 24. 12. 2008.).
- [38] Direktiva 2009/31/EZ Europskoga parlamenta i Vijeća od 23. travnja 2009. o geološkom skladištenju ugljikovog dioksida i izmjenama i dopunama Direktive Vijeća 85/337/EEZ, Direktiva Europskoga parlamenta i Vijeća 2000/60/EZ, 2001/80/EZ, 2004/35/EZ, 2006/12/EZ, 2008/1/EZ i Uredbe (EZ) br. 1013/2006 (SL L 140, 5. 6. 2009.) – članak 32.;
- [39] Provedbena odluka Komisije (EU) 2015/495 od 20. ožujka 2015. o utvrđivanju popisa praćenja za tvari za koje je potrebno praćenje diljem Unije u području vodne politike u skladu s Direktivom 2008/105/EZ Europskog parlamenta i Vijeća, 2015.
- [40] A. Rubirola, M.R. Boleda, M.T. Galceran, Multiresidue analysis of 24 Water Framework Directive priority substances by on-line solid phase extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry in environmental waters, *Journal of Chromatography A* 1493 (2017.) 64-75.
- [41] M. Periša, S. Babić, N. Bolf, Farmaceutici u okolišu, *Kemija u industriji* 65 (2016) 471-482.

- [42] J.P. Bound, N. Voulvoulis, Household Disposal of Pharmaceuticals as a Pathway for Aquatic Contamination in the United Kingdom, *Environmental Health Perspectives* 113 (2005.) 1705-1711.
- [43] P.-Y. Hong, N. Al-Jassim, M.I. Ansari, R.I. Mackie, Environmental and Public Health Implications of Water Reuse: Antibiotics, Antibiotic Resistant Bacteria, and Antibiotic Resistance Genes, *Antibiotics* 2 (2013.) 367-399.
- [44] B. Roig, E. Touraud, Chapter 1 – Introduction, Pharmaceutical in the Environment: current knowledge and need assessment to reduce presence and impact, IWA Publishing, London, UK, 2010., 1-8.
- [45] I.R. Falconer, Are endocrine disrupting compounds a health risk in drinking water, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 3 (2006.) 180-184.
- [46] C. Tizaoui, S.B. Fredj, L. Monser, Polyamide-6 for the removal and recovery of the estrogenic endocrine disruptors estrone, 17 β -estradiol, 17 α -ethinylestradiol and the oxidation product 2-hydroxyestradiol in water, *Chemical Engineering Journal* 328 (2017) 98-105.
- [47] J. Corcoran, M. Winter, C. Tyler, Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Critical Review of the Evidence for Health Effects in Fish, *Critical Reviews in Toxicology* 40 (2010.) 287-304.
- [48] N. Walraven, Laane, Assessing the Discharge of Pharmaceuticals Along the Dutch Coast of the North Sea, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 199 (2009.) 1-18.
- [49] Y. Liu, X. He, Y. Fu, D.D. Dionysiou, Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes, *Chemical Engineering Journal* 284 (2016.) 1317-1327.

- [50] J.S. Gounarides, M. Korach-André, K. Killary, G. Argentieri, O. Turner, D. Laurent, Effect of Dexamethasone on Glucose Tolerance and Fat Metabolism in a Diet-Induced Obesity Mouse Model, *Endocrinology* 149 (2008.) 758-766.
- [51] Z. Guo, A. Guo, Q. Guo, M. Rui, Y. Zhao, H. Zhang, S. Zhu, Decomposition of dexamethasone by gamma irradiation: Kinetics, degradation mechanisms and impact on algae growth, *Chemical Engineering Journal* 307 (2017.) 722-728.
- [52] M. Pazoki, M. Parsa, R. Farhadpour, Removal of the hormones dexamethasone (DXM) by Ag doped on TiO₂ photocatalysis, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016.) 4426-4434.
- [53] H. Chen, X. Wang, W. Bi, Y. Wu, W. Dong, Photodegradation of carbamazepine with BiOCl/Fe₃O₄ catalyst under simulated solar light irradiation, *Journal of Colloid and Interface Science* 502 (2017.) 89-99.
- [54] 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.
- [55] M. Kovacic, D. Juretic Perisic, M. Biosic, H. Kusic, S. Babic, A. Loncaric Bozic, UV photolysis of diclofenac in water; kinetics, degradation pathway and environmental aspects, *Environmental Science and Pollution Research International* 23 (2016.) 14908-14917.
- [56] S.-H. Kim, Q. Tian, J. Fang, S. Sung, Removal of 17- β estradiol in water by sonolysis, *International Biodeterioration & Biodegradation* 102 (2015) 11-14.
- [57] R. Rathner, S. Petz, G. Tasnádi, M. Koller, V. Ribitsch, Monitoring the kinetics of biocatalytic removal of the endocrine disrupting compound 17 α -ethinylestradiol from differently polluted wastewater bodies, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017.) 1920-1926.

- [58] Basic Information about Pesticide Ingredients, <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients>. Pristupio: 06.09.2018.
- [59] J. Fenik, M. Tankiewicz, M. Biziuk, Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 30 (2011.) 814-826.
- [60] L. Pereira, M. Franco-Bernardes, M. Pazin, D. Dorta, Chapter 8 - Impact of Pesticides on Environmental and Human Health, *Toxicology Studies - Cells, Drugs and Environment*, A.C. Andreazza (ur.) InTech, Rijeka, Hrvatska, 2015. 62-63.
- [61] C. Lourencetti, M.R.R. de Marchi, M.L. Ribeiro, Determination of sugar cane herbicides in soil and soil treated with sugar cane vinasse by solid-phase extraction and HPLC-UV, *Talanta* 77 (2008.) 701-709.
- [62] EPA - Registration Eligibility Decision for Alachlor, United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., US, 1998.
- [63] J. Dich, S.H. Zahm, A. Hanberg, H.O. Adami, Pesticides and cancer, *Cancer Causes Control* 8 (1997.) 420-443.
- [64] K.L. Bassil, C. Vakil, M. Sanborn, D.C. Cole, J.S. Kaur, K.J. Kerr, Cancer health effects of pesticides: systematic review, *Can Fam Physician* 53 (2007) 1704-1711.
- [65] 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.
- [66] C.S. Ryu, M.-S. Kim, B.-W. Kim, Photodegradation of alachlor with the TiO₂ film immobilised on the glass tube in aqueous solution, *Chemosphere* 53 (2003.) 765-771.
- [67] WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, 2017.

- [68] L. Ma, S. Chen, J. Yuan, P. Yang, Y. Liu, K. Stewart, Rapid biodegradation of atrazine by *Ensifer* sp. strain and its degradation genes, *International Biodeterioration & Biodegradation* 116 (2017.) 133-140.
- [69] EPA - Decision Documents for Atrazine, United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., US, 2006.
- [70] B. Szatkowska, M. Kwiatkowska, J. Michałowicz, P. Sicińska, 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.
- [71] W. Khongthon, G. Jovanovic, A. Yokochi, P. Sangvanich, V. Pavarajarn, Degradation of diuron via an electrochemical advanced oxidation process in a microscale-based reactor, *Chemical Engineering Journal* 292 (2016.) 298-307.
- [72] M. Huovinen, J. Loikkanen, J. Naarala, K. Vahakangas, Toxicity of diuron in human cancer cells, *Toxicology in Vitro* 29 (2015.) 1577-1586.
- [73] V. Filipović, Y. Coquet, V. Pot, S. Houot, P. Benoit, Modeling water and isoproturon dynamics in a heterogeneous soil profile under different urban waste compost applications, *Geoderma* 268 (2016.) 29-40.
- [74] Y. Si, M. Wang, C. Tian, J. Zhou, D. Zhou, Effect of charcoal amendment on adsorption, leaching and degradation of isoproturon in soils, *Journal of Contaminant Hydrology* 123 (2011.) 75-81.
- [75] 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.
- [76] F. Gallucci, I.B. de Castro, F.C. Perina, D.M. de Souza Abessa, A. de Paula Teixeira, Ecological effects of Irgarol 1051 and Diuron on a coastal meiobenthic community: A laboratory microcosm experiment, *Ecological Indicators* 58 (2015.) 21-31.

- [77] J.W. Patterson, *Industrial wastewater treatment technology*, Second edition, Butterworth Publishers, Stoneham, SAD; 1985.
- [78] S.C. Reed, R.W. Crites, E.J. Middlebrooks, *Natural systems for waste management and treatment*, McGraw-Hill, Inc., New York, SAD, 1995.
- [79] R.L. Gehr, *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*, John Wiley & Sons, Incorporated, New York, SAD 2018.
- [80] M.J. Hammer, *Water and wastewater technology: SI version*, Wiley, New York, SAD, 1986.
- [81] N.D. Lourenço, J.M. Novais, H.M. Pinheiro, Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor, *Journal of Biotechnology* 89 (2001.) 163-174.
- [82] W. Luangdilok, T. Panswad, Effect of chemical structures of reactive dyes on color removal by an anaerobic-aerobic process, *Water Science & Technology* 42 (2000.) 377-382.
- [83] D.T. Sponza, M. Işık, Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process, *Enzyme and Microbial Technology* 31 (2002.) 102-110.
- [84] T. Panswad, W. Luangdilok, Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions, *Water Research* 34 (2000.) 4177-4184.
- [85] U. Pagga, D.B. Beimborn, Anaerobic biodegradation test for organic compounds, *Chemosphere* 27 (1993.) 1499-1509.
- [86] N. Koprivanac, A. Lončarić Božić, S. Papić, Cleaner production processes in the synthesis of blue anthraquinone reactive dyes, *Dyes and Pigments* 44 (1999.) 33-40.

- [87] S. Papić, N. Koprivanac, A. Lončarić Božić, A. Meteš, Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process, *Dyes and Pigments* 62 (2004.) 291-298.
- [88] A.A. Attia, W.E. Rashwan, S.A. Khedr, Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment, *Dyes and Pigments* 69 (2006.) 128-136.
- [89] M.A. Nanny, Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. Fourth Edition By George Clifford White. John Wiley & Sons, Inc.: New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1999.
- [90] M.D. LaGrega, Hazardous waste management / Michael D. LaGrega, Phillip L. Buckingham, Jeffrey C. Evans (ur.), McGraw-Hill, New York, 1994.
- [91] T.K. Sen, Physical, chemical and biological treatment processes for water and wastewater, Nova Science Publishers, Inc., Cambridge, UK, 2015.
- [92] Y. Deng, R. Zhao, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Current Pollution Reports* 3 (2015.) 167-176.
- [93] B. Ponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014.) 557-572.
- [94] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review, *Science of The Total Environment* 409 (2011.) 4141-4166.
- [95] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research* 8 (2004.) 501-551.
- [96] K. Swaminathan, S. Sandhya, A. Carmalin Sophia, K. Pachhade, Y.V. Subrahmanyam, Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system, *Chemosphere* 50 (2003) 619-625.

- [97] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004.) 219-256.
- [98] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials* 98 (2003.) 33-50.
- [99] K. Ayoub, E.D. van Hullebusch, M. Cassir, A. Bermond, Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review, *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010.) 10-28.
- [100] R. Venkatadri, R.W. Peters, Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis, *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 10 (1993.) 107-149.
- [101] R. Ameta, A. K. Chohadia, A. Jain, P.B. Punjabi, Chapter 3 - Fenton and Photo-Fenton Processes, in: S.C. Ameta, R. Ameta, (ur.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press (2018.) 49-87.
- [102] R. Ameta, M.S. Solanki, S. Benjamin, S.C. Ameta, Chapter 6 - Photocatalysis, in: S.C. Ameta, R. Ameta, (ur.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press (2018.) 135-175.
- [103] A. Chavoshani, M.M. Amin, G. Asgari, A. Seidmohammadi, M. Hashemi, Chapter 8 - Microwave/Hydrogen Peroxide Processes, in: S.C. Ameta, R. Ameta, (ur.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press (2018.) 215-255.
- [104] K. Ikehata, Y. Li, Chapter 5 - Ozone-Based Processes, in: S.C. Ameta, R. Ameta, (ur.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press, (2018.) 115-134.
- [105] J.C. Mierzwa, R. Rodrigues, A.C.S.C. Teixeira, Chapter 2 - UV-Hydrogen Peroxide Processes, in: S.C. Ameta, R. Ameta, (ur.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press (2018.) 13-48.

- [106] K.V. Radha, K. Sirisha, Chapter 11 - Electrochemical Oxidation Processes, in: S.C. Ameta, R. Ameta, (ur.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press (2018) 359-373.
- [107] R.A. Torres-Palma, E.A. Serna-Galvis, Chapter 7 - Sonolysis, in: S.C. Ameta, R. Ameta, (ur.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press (2018.) 177-213.
- [108] M. Trojanowicz, K. Bobrowski, T. Szreder, A. Bojanowska-Czajka, Chapter 9 - Gamma-ray, X-ray and Electron Beam Based Processes, in: S.C. Ameta, R. Ameta, (ur.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press (2018.) 257-331.
- [109] V. Vadillo, J. Sánchez-Oneto, J.R. Portela, E.J. Martínez de la Ossa, Chapter 10 - Supercritical Water Oxidation, in: S.C. Ameta, R. Ameta, (ur.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press (2018.) 333-358.
- [110] A. Stasinakis, Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – A mini review, *Global NEST Journal* 10 (2008.) 376-385.
- [111] M. Litter, Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, *Environmental Photochemistry Part II* (2005.) 325-366.
- [112] R.P. Schwarzenbach, P.M. Gschwend, D.M. Imboden, Chapter 15 - Direct Photolysis, *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, SAD, 2005.
- [113] W. Li, T. Jain, K. Ishida, H. Liu, A mechanistic understanding of the degradation of trace organic contaminants by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/free chlorine for water reuse, *Environmental Science: Water Research & Technology* 3 (2017.) 128-138.
- [114] A.M. Held, D.J. Halko, J.K. Hurst, Mechanisms of chlorine oxidation of hydrogen peroxide, *Journal of the American Chemical Society* 100 (1978.) 5732-5740.

- [115] S. Hussain, J. van Leeuwen, C. Chow, S. Beecham, M. Kamruzzaman, D. Wang, M. Drikas, R. Aryal, Removal of organic contaminants from river and reservoir waters by three different aluminum-based metal salts: Coagulation adsorption and kinetics studies, *Chemical Engineering Journal* 225 (2013.) 394-405.
- [116] J.P. Hunt, H. Taube, The Photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. Quantum Yields, Tracer and Fractionation Effects, *Journal of the American Chemical Society* 74 (1952.) 5999-6002.
- [117] D.H. Han, S.Y. Cha, H.Y. Yang, Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H₂O₂ process and kinetic study, *Water Research* 38 (2004.) 2782-2790.
- [118] I.M. Kolthoff, I.K. Miller, The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium¹, *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951.) 3055-3059.
- [119] C. Liang, H.-W. Su, Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009.) 5558-5562.
- [120] NN 80/13, 27/15 i 3/16. *Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14, 27/15 i 3/16)*, 2016, https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1681.html (Pristupio: 08.09.2018.)
- [121] J. Garcia-Montano, N. Ruiz, I. Munoz, X. Domenech, J.A. Garcia-Hortal, F. Torrades, J. Peral, Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal, *Journal of Hazardous Materials* 138 (2006.) 218-225.
- [122] E. Chamarro, A. Marco, S. Esplugas, Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Research* 35 (2001.) 1047-1051.

- [123] M. Cvetnic, D. Juretic Perisic, M. Kovacic, H. Kusic, J. Dermadi, S. Horvat, T. Bolanca, V. Marin, P. Karamanis, A. Loncaric Bozic, Prediction of biodegradability of aromatics in water using QSAR modeling, *Ecotoxicol Environmental Safety* 139 (2017.) 139-149.
- [124] C.C. Hach, R.L. Klein Jr., C.R. Gibbs, Introduction to biochemical oxygen demand, Technical Information Series, Hach Company, SAD, 1997.
- [125] J. Timbrell, Introduction to Biochemical Toxicology, *Biochemical Society Transactions* 9 (1981.) 483-483.
- [126] S. Parvez, C. Venkataraman, S. Mukherji, A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals, *Environment International* 32 (2006.) 265-268.
- [127] S. Jarque, P. Masner, J. Klánová, R. Prokeš, L. Bláha, Bioluminescent *Vibrio fischeri* Assays in the Assessment of Seasonal and Spatial Patterns in Toxicity of Contaminated River Sediments, *Frontiers in Microbiology* 7 (2016.) 1738.
- [128] T. Backhaus, K. Froehner, R. Altenburger, L.H. Grimme, Toxicity testing with *Vibrio Fischeri*: A comparison between the long term (24 h) and the short term (30 min) bioassay, *Chemosphere* 35 (1997) 2925-2938.
- [129] H. Xu, S. Wang, S.-Y. Wu, Optimization Methods, Theory and Applications, Springer Publishing Company, Incorporated, Cham, Švicarska, 2015.
- [130] A.I. Khuri, S. Mukhopadhyay, Response surface methodology, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* 2 (2010.) 128-149.
- [131] A. Tsitonaki, B. Petri, M. Crimi, H. Mosbæk, R.L. Siegrist, P.L. Bjerg, In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 40 (2010.) 55-91.
- [132] P.W. Atkins, J. De Paula, Atkins' Physical chemistry, OUP Oxford, Oxford, UK, 2014.

- [133] M. Simunovic, H. Kusic, N. Koprivanac, A.L. Bozic, Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process: Part II. The development of mechanistic model, *Chemical Engineering Journal* 173 (2011.) 280-289.
- [134] Z. Gomzi, Kemijski reaktori, Hinus d.o.o., Zagreb, Hrvatska, 1998.
- [135] J. P. Hunt, H. Taube, The photochemical decomposition of hydrogen peroxide, Quantum yields, transfer and fractionation effects, *Journal of the American Chemical Society*, 74 (1952.) 5999- 6002.
- [136] M. Kwon, S. Kim, Y. Yoon, Y. Jung, T.-M. Hwang, J. Lee, J.-W. Kang, Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ processes for wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal* 269 (2015.) 379-390.
- [137] C. Hansch, T. Fujita, ρ - σ - π Analysis. A Method for the Correlation of Biological Activity and Chemical Structure, *Journal of the American Chemical Society* 86 (1964.) 1616-1626.
- [138] M.J. Kamlet, R.W. Taft, The solvatochromic comparison method. I. The β -scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities, *Journal of the American Chemical Society* 98 (1976.) 377-383.
- [139] M. Cassotti, D. Ballabio, R. Todeschini, V. Consonni, A similarity-based QSAR model for predicting acute toxicity towards the fathead minnow (*Pimephales promelas*), *SAR QSAR Environmental Research* 26 (2015.) 217-243.
- [140] P. Liu, W. Long, Current Mathematical Methods Used in QSAR/QSPR Studies, *International Journal of Molecular Sciences* 10 (2009.) 1978-1998.
- [141] F. Grisoni, D. Ballabio, R. Todeschini, V. Consonni, Molecular Descriptors for Structure-Activity Applications: A Hands-On Approach, *Methods in Molecular Biology* 1800 (2018.) 3-53.
- [142] B. Testa, L.B. Kier, The concept of molecular structure in structure-activity relationship studies and drug design, *Medicinal Research Reviews* 11 (1991) 35-48.

- [143] H.-H. Hsu, Y.-C. Hsu, L.-J. Chang, J.-M. Yang, An integrated approach with new strategies for QSAR models and lead optimization, *BMC Genomics* 18 (2017.) 104.
- [144] Y. Sushko, S. Novotarskyi, R. Körner, J. Vogt, A. Abdelaziz, I.V. Tetko, Prediction-driven matched molecular pairs to interpret QSARs and aid the molecular optimization process, *Journal of Cheminformatics* 6 (2014.) 48.
- [145] R. Carbó-Dorca, E. Besalú, Fundamental quantum QSAR (Q2SAR) equation: extensions, nonlinear terms, and generalizations within extended Hilbert–Sobolev spaces, *International Journal of Quantum Chemistry* 88 (2002.) 167-182.
- [146] C. Cojocaru, A. Rotaru, V. Harabagiu, L. Sacarescu, Molecular structure and electronic properties of pyridylindolizine derivative containing phenyl and phenacyl groups: Comparison between semi-empirical calculations and experimental studies, *Journal of Molecular Structure* 1034 (2013.) 162-172.
- [147] P. Hobza, M. Kabeláč, J. Šponer, P. Mejzlík, J. Vondrášek, Performance of empirical potentials (AMBER, CFF95, CVFF, CHARMM, OPLS, POLTEV), semiempirical quantum chemical methods (AM1, MNDO/M, PM3), and ab initio Hartree–Fock method for interaction of DNA bases: Comparison with nonempirical beyond Hartree–Fock results, *Journal of Computational Chemistry* 18 (1997.) 1136-1150.
- [148] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *The Journal of Chemical Physics* 132 (2010.) 154-164.
- [149] A.B. Raies, V.B. Bajic, In silico toxicology: computational methods for the prediction of chemical toxicity, *Wiley Interdisciplinary Reviews. Computational Molecular Science* 6 (2016) 147-172.
- [150] Vikas, Chayawan, Externally predictive quantitative modeling of supercooled liquid vapor pressure of polychlorinated-naphthalenes through electron-correlation based quantum–mechanical descriptors, *Chemosphere* 95 (2014.) 448-454.

- [151] E. Estrada, E. Molina, Novel local (fragment-based) topological molecular descriptors for QSPR/QSAR and molecular design, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 20 (2001.) 54-64.
- [152] R. Put, Y. Vander Heyden, Review on modelling aspects in reversed-phase liquid chromatographic quantitative structure–retention relationships, *Analytica Chimica Acta* 602 (2007.) 164-172.
- [153] D. Whitley, An overview of evolutionary algorithms: practical issues and common pitfalls, *Information and Software Technology* 43 (2001.) 817-831.
- [154] D.L. Massart, Handbook of Chemometrics and Qualimetrics:Part A; Data handling in science and technology, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [155] D.G.Y.-T. Stork, E.; Duda, R. O., Computer manual in MATLAB to accompany pattern classification, second edition, John Wiley & Sons: Hoboken, New York, 2004.
- [156] M. Ghamali, S. Chtita, A. Ousaa, B. Elidrissi, M. Bouachrine, T. Lakhlifi, QSAR analysis of the toxicity of phenols and thiophenols using MLR and ANN, *Journal of Taibah University for Science* 11 (2017) 1-10.
- [157] APHA (2012): Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, 22th Edition, Washington, (2012).
- [158] R. Nogueira, M. Oliveria, W. Paterlini, Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate, *Talanta* 66 (2005.) 86-91.
- [159] K.C. Huang, R.A. Couttenye, G.E. Hoag, Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl terty-butyl ether (MTEBE), *Chemosphere* 49 (2002.) 413-420.
- [160] X. He, S.P. Mezyk, I. Michael, D. Fatta-Kassinou, D.D. Dionysiou, Degradation kinetics and mechanism of beta-lactam antibiotics by the activation of H₂O₂ and Na₂S₂O₈ under UV-254nm irradiation, *Journal of Hazardous Materials* 279 (2014.) 375-383.

- [161] S. Klementova, M. Zlamal, Photochemical degradation of triazine herbicides - comparison of homogeneous and heterogeneous photocatalysis, *Photochemical & Photobiological Sciences* 12 (2013.) 660-663.
- [162] N. Oturan, E.D. van Hullebusch, H. Zhang, L. Mazeas, H. Budzinski, K. Le Menach, M.A. Oturan, Occurrence and Removal of Organic Micropollutants in Landfill Leachates Treated by Electrochemical Advanced Oxidation Processes, *Environmental Science & Technology* 49 (2015.) 12187-12196.
- [163] Y. Zhang, S.U. Geissen, C. Gal, Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, *Chemosphere* 73 (2008.) 1151-1161.
- [164] B. Rasulev, V. Syrov, J. Leszczynski, A Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) Study of the Antioxidant Activity of Flavonoids, *QSAR & Combinatorial Science* 24 (2005.) 1056-1065.
- [165] L.H. Hall, B. Mohny, L.B. Kier, The electrotopological state: structure information at the atomic level for molecular graphs, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 31 (1991.) 76-82.
- [166] L.H. Hall, L.B. Kier, Electrotopological State Indices for Atom Types: A Novel Combination of Electronic, Topological, and Valence State Information, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 35 (1995.) 1039-1045.
- [167] H. Kusic, B. Rasulev, D. Leszczynska, J. Leszczynski, N. Koprivanac, Prediction of rate constants for radical degradation of aromatic pollutants in water matrix: a QSAR study, *Chemosphere* 75 (2009.) 1128-1134.
- [168] P. Gramatica, P. Pilutti, E. Papa, Validated QSAR Prediction of OH Tropospheric Degradation of VOCs: Splitting into Training-Test Sets and Consensus Modeling, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 44 (2004.) 1794-1802.

- [169] T. Ye, Z. Wei, R. Spinney, D.D. Dionysiou, S. Luo, L. Chai, Z. Yang, R. Xiao, Quantitative structure–activity relationship for the apparent rate constants of aromatic contaminants oxidized by ferrate (VI), *Chemical Engineering Journal* 317 (2017.) 258-266.
- [170] P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross, Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17 (1988.) 1027-1284.
- [171] M. Torun, Ö. Gültekin, D. Şolpan, O. Güven, Mineralization of paracetamol in aqueous solution with advanced oxidation processes, *Environmental Technology* 36 (2015.) 970-982.
- [172] L.A. Pérez-Estrada, S. Malato, W. Gernjak, A. Agüera, E.M. Thurman, I. Ferrer, A.R. Fernández-Alba, Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway, *Environmental Science & Technology* 39 (2005.) 8300-8306.
- [173] M.A. Oturan, N. Oturan, M.C. Edelahia, F.I. Podvorica, K. El Kacemib, Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011.) 127–135.
- [174] R. Todeschini, V. Consonni, Descriptors from molecular geometry, in: J. Gasteiger, (ur.), *Handbook of Chemoinformatics: From Data to Knowledge*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2003.
- [175] M. Hincapié, M.I. Maldonado, I. Oller, W. Gernjak, J.A. Sánchez-Pérez, M.M. Ballesteros, S. Malato, Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances, *Catalysis Today* 101 (2005.) 203-210.
- [176] Y. Souissi, S. Bouchonnet, S. Bourcier, K.O. Kusk, M. Sablier, H.R. Andersen, Identification and ecotoxicity of degradation products of chloroacetamide herbicides from UV-treatment of water, *Science of the Total Environment* (2013.) 527-534.

- [177] H.Y. Li, J.H. Qu, H.J. Liu, Decomposition of alachlor by ozonation and its mechanism, *Journal of Environmental Sciences* 19 (2007.) 769-775.
- [178] C. Tixier, M. Sancelme, F. Bonnemoy, A. Cuer, H. Veschambre, Degradation products of a phenylurea herbicide, diuron: synthesis, ecotoxicity, and biotransformation, *Environmental Toxicology and Chemistry* 20 (2001) 1381-1389.
- [179] J.L. Bonnet, F. Bonnemoy, M. Dusser, J. Bohatier, Assessment of the potential toxicity of herbicides and their degradation products to nontarget cells using two microorganisms, the bacteria *Vibrio fischeri* and the ciliate *Tetrahymena pyriformis*, *Environmental Toxicology* 22 (2007.) 78-91.
- [180] N. Klamerth, W. Gernjak, S. Malato, A. Agüera, B. Lendl, Photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos: Determination of reaction pathway, *Water Research* 43 (2009.) 441-449.
- [181] K. Ikehata, M. Gamal El-Din, Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part II), *Ozone: Science & Engineering* 27 (2005.) 173-202.
- [182] L. Tong, P. Eichhorn, S. Perez, Y. Wang, D. Barcelo, Photodegradation of azithromycin in various aqueous systems under simulated and natural solar radiation: kinetics and identification of photoproducts, *Chemosphere* 83 (2011.) 340-348.
- [183] E. Donner, T. Kosjek, S. Qualmann, K.O. Kusk, E. Heath, D.M. Revitt, A. Ledin, H.R. Andersen, Ecotoxicity of carbamazepine and its UV photolysis transformation products, *Science of the Total Environment* 443 (2013.) 870-876.
- [184] M. Kovacic, S. Salaeh, H. Kusic, A. Suligoj, M. Kete, M. Fanetti, U.L. Stangar, D.D. Dionysiou, A.L. Bozic, Solar-driven photocatalytic treatment of diclofenac using immobilized TiO₂-based zeolite composites, *Environmental Science and Pollution Research International* 23 (2016.) 17982-17994.

- [185] S. Salaeh, D. Juretic Perisic, M. Biosic, H. Kusic, S. Babic, U. Lavrencic Stangar, D.D. Dionysiou, A. Loncaric Bozic, Diclofenac removal by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂-based zeolite catalyst; mechanisms, pathways and environmental aspects, *Chemical Engineering Journal* 304 (2016.) 289-302.
- [186] M. Qiao, W. Chen, J. Su, B. Zhang, C. Zhang, Fate of tetracyclines in swine manure of three selected swine farms in China, *Journal of Environmental Sciences* 24 (2012.) 1047-1052.
- [187] H. Sanderson, F. Ingerslev, R.A. Brain, B. Halling-Sorensen, J.K. Bestari, C.J. Wilson, D.J. Johnson, K.R. Solomon, Dissipation of oxytetracycline, chlortetracycline, tetracycline and doxycycline using HPLC-UV and LC/MS/MS under aquatic semi-field microcosm conditions, *Chemosphere* 60 (2005) 619-629.

ŽIVOTOPIS

Matija Cvetnić [REDACTED] Pohađao i završio osnovno i srednjoškolsko obrazovanje u Velikoj Gorici. 2010. godine upisuje preddiplomski sveučilišni studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, a po završetku preddiplomskog studija upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo na istom fakultetu. Diplomski studij završio 2015. te iste godine upisuje doktorski studij Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija.

Od 1. listopada 2015. zaposlen je na Zavodu za analitičku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Uz nastavu koju odrađuje na Zavodu, sudjeluje u izvođenju studentskih završnih i diplomskih radova gdje je kao neposredni voditelj vodio 12 radova. Od 1. rujna 2016. godine član je projektnog tima projekta Hrvatske zaklade za znanost *Modeliranje okolišnih aspekata napredne obrade voda za razgradnju prioriternih onečišćivala* (MEAoWT, IP-09-2014-7992) pod vodstvom prof. dr. sc. Tomislava Bolanče. Aktivno sudjeluje u radu *spin-off* tvrtke Comprehensive Water Technology d.o.o., gdje je sudjelovao u izvedbi 6 stručna projekta. U obliku znanstvene djelatnosti, sudjelovao je na 27 skupova (od toga 3 usmena priopćenja) te je koautor 8 znanstvenih publikacija citiranih u bazi Web of Science uz još jednu publikaciju koja je trenutno u postupku objavljivanja.

BIBLIOGRAFIJA

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima:

- [1] M. Cvetnić, M. Novak Stankov, M. Kovačić, Š. Ukić, T. Bolanča, H. Kušić, B. Rasulev, D.D. Dionysiou, A. Lončarić Božić, Key structural features promoting radical driven degradation of emerging contaminants in water, *Environment International* 124 (2019.) 38-48.
- [2] M. Cvetnić, D. Juretić Perišić, M. Kovačić, S. Ukić, T. Bolanča, B. Rasulev, H. Kušić, A. Lončarić Božić, Toxicity of aromatic pollutants and photooxidative intermediates in water: A QSAR study, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 169 (2019.) 918–927.
- [3] D. Kučić Grgić, M. Vuković Domanovac, T. Domanovac, M. Šabić, M. Cvetnić, V. Očelić Bulatović, Influence of Bacillus subtilis and Pseudomonas aeruginosa BSW and Clinoptilolite addition on the biowaste composting process, *Arabian journal for science and engineering* 1 (2019.) 1-11.
- [4] M. Cvetnić, D. Juretić Perišić, M. Kovačić, Š. Ukić, T. Bolanča, B. Rasulev, H. Kušić, A. Lončarić Božić, Toxicity of aromatic pollutants and photooxidative intermediates in water: A QSAR study, *Ecotoxicology and environmental safety* 169 (2018.) 918-927.
- [5] Ž. Ujević Andrijić, M. Cvetnić, N. Bolf, Soft Sensor Models for a Fractionation Reformate Plant using Small and Bootstrapped Data Set, *Brazilian journal of chemical engineering* 35 (2018.) 745-756.
- [6] M. Cvetnić, D. Juretić Perišić, M. Kovačić, H. Kušić, J. Đermadi, S. Horvat, T. Bolanča, V. Marin, P. Karamanis, A. Lončarić Božić, Prediction of biodegradability of aromatics in water using QSAR modeling, *Ecotoxicology and environmental safety* 139 (2017.) 139-149.

- [7] M. Cvetnić, Š. Ukić, H. Kušić, T. Bolanča, A. Lončarić Božić, Photooxidative Degradation of Pesticides in Water; Response Surface Modeling Approach, *Journal of Advanced oxidation technologies* 20 (2017.) 1-13.
- [8] M. Markić, M. Cvetnić, Š. Ukić, H. Kušić, T. Bolanča, A. Lončarić Božić, Influence of process parameters on the effectiveness of photooxidative treatment of pharmaceuticals, *Journal of environmental science and health. Part A: toxic hazardous substances and environmental engineering* 53 (2017.) 338-351.

Radovi u postupku objavljivanja:

- [1] D. Kučić Grgić, V. Očelić Bulatović, M. Cvetnić, Ž. Dujmić Vučinić, M. Vuković Domanovac, M. Markić, T. Bolanča, Biodegradation kinetics of diuron by *Pseudomonas aeruginosa* FN and optimization of biodegradation using response surface methodology, *Environmental engineering science* (2017.).

Radovi u zbornicima skupova:

- [1] T. Bolanča, Š. Ukić, M. Novak, M. Cvetnić, M. Markić, H. Kušić, A. Lončarić Božić, M. Rogošić, Chromatography as a basis for the spin off company dealing with advanced water treatment technologies, 23rd International Symposium on Separation Sciences, Gumpoldskirchen: Book-of_Abstracts.com (2017.) 78-78. (plenarno predavanje)
- [2] M. Markić, M. Vukšić, M. Cvetnić, M. Beslić, B. Majnarić, T. Rozman, L. Sipos, Uklanjanje pijeska iz vode izvorišta Stražemanka – istraživanja pilot postrojenjima, Hrvatska grupacija vodovoda i kanalizacija aktualna problematika u vodoopskrbi i odvodnji / I. Jukić, (ur.), Vodice (2017.) 1-7. (stručno predavanje)
- [3] Š. Ukić, M. Novak Stankov, M. Cvetnić, V. Stankov, M. Rogošić, T. Bolanča, Benefits of mathematical modeling in solving real chromatographic problems, 24th

- International Symposium on Separation Sciences, Book of Abstracts / M. Hutta, R. Bodor, R. Halko, (ur.), Bratislava: Comenius University in Bratislava (2018.) 146-146. (poster)
- [4] M. Špoljar, T. Dražina, N. Kuczyńska- Kippen, J. Fressl, M. Cvetnić, Factors influencing rotifer assemblage in shallow lakes at different climate conditions, Proceedings of Abstracts XVth International Rotifer Symposium 55-55. (predavanje)
- [5] G. Biloš, M. Cvetnić, M. Markić, M. Novak Stankov, Š. Ukić, H. Kušić, A. Lončarić Božić, T. Bolanča, Uklanjanje pesticida iz vode upotrebom ferat (VI) aniona, 1. Zorh susret, Knjiga sažetaka / I. Drventić, A. Jerončić, L. Radaš, (ur.), Split, (2018.) 20-20. (poster)
- [6] G. Biloš, M. Markić, M. Novak Stankov, Š. Ukić, H. Kušić, A. Lončarić Božić, M. Rogošić, T. Bolanča, M. Cvetnić, Uklanjanje pesticida i farmaceutika iz vode upotrebom ferat (VI) aniona, XII. Susret mladih kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka / D. Vrsaljko, I. Dejanović, K. Žižek, (ur.), Zagreb, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, (2018.) 127-127. (poster)
- [7] A.M. Bogdan, M. Puljiz, D. Furač, Š. Ukić, M. Novak Stankov, T. Bolanča, A. Lončarić Božić, H. Kušić, B. Rasulev, M. Cvetnić, Biorazgradivost i toksičnost farmaceutika i pesticida u vodi, XII. Susret mladih kemijskih inženjera / D. Vrsaljko, I. Dejanović, K. Žižek, (ur.), Zagreb, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, (2018.) 128-128. (poster)
- [8] M. Cvetnić, T. Bolanča, M. Markić, D. Delgalo, Ž. Mihelčić, T. Topić, N. Kolar Jukić, Ion chromatography system for complete analysis of fresh water and wastewater, 18th International Chromatography School, Book of abstracts / D. Ašperger, Š. Ukić, (ur.), Zagreb, FKIT, (2018.) 32-33. (pozvano predavanje)
- [9] T. Dražina, M. Špoljar, K. Kahrman, M. Cvetnić, A. Štih, Zooplankton in small fishless Adriatic ponds (Mediterranean Sea), 8th European Pond Conservation network, (2018.) 48-48. (poster)

- [10] T. Dražina, M. Špoljar, K. Kahriman, M. Cvetnić, A. Štih, Rotifers in small Mediterranean ponds, XVth International Rotifer Symposium, Book of Abstracts, (2018.) 100-100. (poster)
- [11] D. Kučić Grgić, P. Kolesarić, V. Matković, V. Očelić Bulatović, M. Cvetnić, M. Vuković Domanovac, Kompostiranje biootpada, XII. Susret mladih kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka / D. Vrsaljko, I. Dejanović, K. Žižek, (ur.). Zagreb, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (2018.) 137-137. (poster)
- [12] D. Kučić Grgić, A. Kovačević, E. Lovrinčić, M. Cvetnić, V. Očelić Bulatović, M. Vuković Domanovac, Bioremedijacija vode onečišćene bisfenolom A // International conference 17th Ružička days, "Today science-tomorrow industry" / Tomas, Srećko ; Ačkar, Đurđica (ur.), Osijek : Grafika d.o.o. (2018.) 117-117. (poster)
- [13] D. Kučić Grgić, M. Vuković Domanovac, T. Domanovac, M. Šabić, M. Cvetnić, V. Očelić Bulatović, Composting of biowaste with amendment of natural zeolite, 45th International Conference of SSCHE / Blahušiak, Marek ; Mihaľ, Mário (ur.). Slovačka (2018.) 200-200. (poster)
- [14] S. Morović, L. Furač, Š. Ukić, M. Novak Stankov, T. Bolanča, A. Lončarić Božić, H. Kušić, B. Rasulev, M. Cvetnić, Modeliranje procesa razgradnje pesticida i farmaceutika u vodi, 1. ZORH Susret Knjiga sažetaka / I. Drventić, A. Jerončić, L. Radaš, (ur.), Split (2018.) 22-22. (poster)
- [15] S. Morović, I. Žitko, A. Tolić, L. Furač, Š. Ukić, M. Novak Stankov, T. Bolanča, A. Lončarić Božić, H. Kušić, B. Rasulev, M. Cvetnić, Poluempirijsko modeliranje procesa razgradnje pesticida i farmaceutika u vodi, XII. Susret mladih kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka / D. Vrsaljko, I. Dejanović, K. Žižek, (ur.). Zagreb, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (2018.) 137-137. (poster)
- [16] M. Novak Stankov, V. Stankov, Š. Ukić, M. Cvetnić, T. Bolanča, Modelling assisted method development of hplc analysis of emerging contaminants, 24th International

- Symposium on Separation Sciences, Book of Abstracts / M. Hutta, R. Bodor, R. Halko, (ur.), Bratislava: Comenius University in Bratislava (2018.) 146-146. (poster)
- [17] M. Špoljar, T. Dražina, J. Fressl, K. Kahriman, M. Sertić Perić, M. Miliša, L. Polović, M. Cvetnić, Matija, Comparison of zooplankton assemblage between Adriatic vs. inland ponds (Croatia), 8th European Pond Conservation network, (2018.) 13-13. (predavanje)
- [18] Š. Ukić, M. Novak Stankov, M. Cvetnić, V. Stankov, M. Rogošić, T. Bolanča, Retention modeling – a shortcut in development of chromatographic methods // 18th International Chromatography School, Book of Abstracts / D. Ašperger, Š. Ukić (ur.), Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2018.) 8-8. (pozvano predavanje)
- [19] G. Biloš, S. Morović, M.-L. Jeličić, L. Furač, M. Markić, M. Cvetnić, Š. Ukić, T. Bolanča, H. Kušić, A. Lončarić Božić, Photooxidative degradation of pesticides in water: mechanistic modelling approach, 25. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka = Book of Abstracts / A. Šantić, M. Đaković (ur.), Poreč: Hrvatsko kemijsko društvo i Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (2017.) 93-93. (predavanje)
- [20] Š. Ukić, T. Bolanča, M. Novak Stankov, V. Stankov, M. Cvetnić, M. Markić, Critical comparison of IC modeling/optimization approaches, 23rd International Symposium on Separation Science, Gumpoldskirchen : Book-of_Abstracts.com (2017.) 319-319. (poster)
- [21] M. Cvetnić, M.-L. Jeličić, Š. Ukić, T. Bolanča, H. Kušić, A. Lončarić Božić, Removal of emerging contaminants in water ; QSPR study, 4th International Symposium of Environmental Management - Towards Circular Economy - Book of Abstracts / Z. Katančić, N. Koprivanac, A. Lončarić Božić, H. Kušić, Z. Hrnjak-Murđić (ur.), Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2016.) 55-55. (poster)

- [22] M. Cvetnić, Š. Ukić, T. Bolanča, M. Rogošić, H. Kušić, A. Lončarić Božić, Photooxidative degradation of pharmaceuticals in water, 4th International Symposium of Environmental Management - Towards Circular Economy - Book of Abstracts / Z. Katančić, N. Koprivanac, A. Lončarić Božić, H. Kušić, Z. Hrnjak-Murgić (ur.), Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2016.) 55-55. (poster)
- [23] M. Cvetnić, Š. Ukić, H. Kušić, T. Bolanča, A. Lončarić Božić, Kinetics of Photooxidative Degradation of Pesticides in Water, The 21st International Conference on Semiconductor Photocatalysis & Solar Energy Conversion - Abstract. (2016.) 84-84. (poster)
- [24] J. Kasač, M.-L. Jeličić, M. Zračko, M. Cvetnić, M. Novak Stankov, M. Markić, N. Kopčić, T. Bolanča, Š. Ukić, Razvoj metode procesne analize aluminija u izlaznom toku pročištača voda, XI. Susret mladih kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka / G. Matijašić (ur.), Zagreb : Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (2016.) 141-141. (poster)
- [25] M. Novak Stankov, M. Cvetnić, Š. Ukić, A. Lončarić Božić, M. Rogošić, T. Bolanča, Razvoj metodologije odabira optimalnih deskriptora pri izradi QSAR modela // XI. Skup mladih kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka / Matijašić, Gordana (ur.). Zagreb : Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (2016.) 151-151. (poster)
- [26] M. Cvetnić, Ž. Ujević Andrijić, I. Mohler, N. Bolf, Razvoj modela za procjenu sadržaja aromata na temelju malih skupova podataka, XXIV. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera / Š. Ukić, T. Bolanča (ur.), Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2015.) 223-223. (poster)
- [27] M. Cvetnić, H. Dorić, A. N. Zec, I. Mohler, Optimiranje sustava za vođenje procesa izmjene topline, X. Susret mladih kemijskih inženjera / F.Z. Blažević, M. Sudar, A. Šalić, A. Vrsalović Presečki, D. Vrsaljko (ur.), Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2014.) 81-81. (poster)

Stručni radovi:

- [1] M. Cvetnić, M. Markić, Određivanje kapaciteta ionske izmjene zeolita klinoptilolita, 2018. (izvješće).
- [2] M. Cvetnić, M. Markić, Otpuštanje teških metala sa zeolita klinoptilolita u razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini i ultračistoj vodi, 2018. (izvješće).
- [3] L. Sipos, T. Bolanca, M. Markić, M. Cvetnić, M. Vukšić, V. Prevarić, D. Furač, A. Tolić, S. Sklepić Vukadinović, Istraživanja primjenom pilot postrojenja s ciljem unapređenja postupka prerade vode na postrojenju za preradu vode Vodoopskrbe Kupa d.o.o., 2018. (elaborat).
- [4] L. Sipos, M. Markić, M. Cvetnić, M. Birčić, Izvješće o pokusnom radu i tehnološkom nadzoru postrojenja za preradu vode vodocrpilišta Dalj nakon rekonstrukcije, 2018. (izvješće).
- [5] L. Sipos, M. Markić, M. Cvetnić, M. Vukšić, D. Kučić Grgić, M. Petrović, Ispitivanja kemijskog, biokemijskog i hidrauličkog opterećenja otpadnih voda grada Slunja, 2017. (elaborat).
- [6] L. Sipos, M. Markić, M. Vukšić, M. Cvetnić, Ispitivanje postupka prerade vode pilot postrojenjem i izrada tehnološkog projekta pripreme vode za piće vodocrpilišta u Garešnici, 2016. (elaborat)