

Uklanjanje mikroonečišćivala iz vode primjenom ferata(VI)

Mijić, Patricia

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:173648>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Patricia Mijić

UKLANJANJE MIKROONEČIŠĆIVALA IZ VODE PRIMJENOM
FERATA(VI)

DIPLOMSKI RAD

Mentor : doc.dr.sc. Marin Kovačić

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. doc.dr.sc. Marin Kovačić

2. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

3. prof. dr. sc. Ana Vrsalović Presečki

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidatkinja Patricia Mijić

Predala je izrađen diplomski rad dana: 20. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Marin Kovačić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prof. dr. sc. Ana Vrsalović Presečki, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Dr. sc. Irena Ivanišević, poslijedoktorand, Sveučilište u
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
(zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 25. rujna 2023.

SAŽETAK

Uklanjanje mikroonečišćivala iz vode primjenom ferata(VI)

Voda kao izvor života je neprocjenjivo blago koje u današnje vrijeme dobiva na velikom značaju zbog rasta gospodarstva koje ga crpi sve više, populacije koja također eksponencijalno raste te klimatskih promjena koje djeluju na cjelokupni život na planeti. Mikroonečišćivala samo su od jednih u nizu onečišćivala koji predstavljaju prijetnju vodenom ekosustavu.

U ovom radu ispitana je mogućnost uklanjanja postojećih organskih onečišćivala kao što su pesticidi alaklor, atrazin i diuron iz vodene otopine primjenom ferata(VI). U sklopu rada ispitan je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti (5, 7, 9) te koncentracija ferata (2,50 mM, 5,00 mM, 7,50 mM), na učinkovitost uklanjanja predmetnih onečišćivala. Promjena koncentracije pesticida praćena je tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti.

U svim slučajevima najveći doseg uklanjanja postignut je s najvišom ispitanom koncentracijom ferata. Kiseli uvjeti pogodovali su razgradnji alaklora i atrazina, dok su neutralni uvjeti pogodovali razgradnji diurona.

Ključne riječi: otpadna voda, postojana organska onečišćivala, pesticidi, oksidacija, ferat(VI).

SUMMARY

Removal of micropollutants from water using ferrate(VI)

Water as a source of life is a priceless treasure that is becoming increasingly important nowadays due to the growth of the economy that draws more and more of it, the population that is also growing exponentially, and climate changes that affect all life on the planet. Micropollutants are only one of a series of pollutants that pose a threat to the aquatic ecosystem.

In this work, the possibility of removing persistent organic pollutants such as the pesticides alachlor, atrazine and diuron from an aqueous solution using ferrate(VI) was examined. As part of the work, the influence of process parameters, pH values (5, 7, 9) and ferrate concentration (2.50 mM, 5.00 mM, 7.50 mM) on the effectiveness of removing the pollutants in question was examined. The change in pesticide concentration was monitored by high-performance liquid chromatography.

In all cases, the highest removal reach was achieved with the highest tested ferrate concentration. Acidic conditions favored the degradation of alachlor and atrazine, while neutral conditions favored the degradation of diuron.

Keywords: waste water, persistent organic pollutants, pesticides, oxidation, ferrate(VI).

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OTPADNA VODA	3
2.1. ONEČIŠĆENJA PRISUTNA U OTPADNOJ VODI.....	7
2.2. MIKROONEČIŠĆIVALA-POSTOJANA ORGANSKA ONEČIŠĆAVALA	8
2.3. PESTICIDI.....	11
2.4. METODE UKLANJANJA PESTICIDA PRIMJENOM FERATA(VI)	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	22
3.1. KEMIKALIJE	22
3.2. PRIPRAVA OTOPINA PESTICIDA	22
3.3. PUNI FAKTORSKI PLAN.....	23
3.4. UKLANJANJE PESTICIDA PRIMJENOM FERATA(VI).....	24
3.5. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE PESTICIDA TEKUĆINSKOM KROMATOGRAFIJOM.....	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	28
4.1. UKLANJANJE ALAKLORA.....	28
4.2. UKLANJANJE ATRAZINA	31
4.3. UKLANJANJE DIURONA	34
5. ZAKLJUČAK	37
6. SIMBOLI I KRATICE.....	38
7. LITERATURA.....	39
ŽIVOTOPIS	43

1. UVOD

Gledajući globus može se zamijetiti rasprostranjenost vode po karakterističnom plavetnilu gdje oko 96,5% njezinog volumena otpada na mora i oceana, a ostatak na slatke vode. Volumen vode na planeti Zemlji iznosi $1,4 \times 10^{18} \text{ m}^3$, odnosno masa joj iznosi $1,4 \times 10^{21} \text{ kg}$. Obzirom na masu Zemlje od $5,974 \times 10^{24} \text{ kg}$, voda čini svega 0,02% Zemlje. Iako je u tako malom postotku zastupljena, krucijalna je za opstanak života na Zemlji. U urbanoj današnjici sastavljene od velikog broja populacije i ljudskih djelatnosti, voda ima višestruke uloge [1].

Voda u 21. stoljeću je presudna za normalno odvijanje života na planeti. Uslijed velike i neodržive primjene vode njezini prirodni resursi znatno se smanjuju, a dolazi i do promjene njezinih fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstva radi onečišćivala koja se u nju unose. Veća populacija znači i veća potreba za hranom, a kako bi se to osiguralo koriste se razne agrokemikalije za povećanje prinosa uroda. Među njima ističu se pesticidi, odnosno herbicidi koji ostavljaju negativni trag na vodu kontaminirajući je te posljedično stvaraju otpadnu vodu [2]. Istaknuta onečišćivala spadaju u grupu mikroonečišćivala te u podgrupu postojanih organskih onečišćivala, tzv. POPs (eng. *persistent organic pollutants*). Ta vrsta onečišćivala su organskog podrijetla te ne podliježu degradaciji u okolišnim uvjetima. Zbog svoje izuzetne postojanosti mogu dugo opstati u prirodi i akumulirati u organizmima i prirodi predstavljajući zdravstveni i ekološki problem [3]. Hidrofobnog su afiniteta stoga se vežu na organske i anorganske tvari prisutne u vodi. Također, lipofilnog su karaktera što im omogućuje bioakumulaciju u organizmima [4].

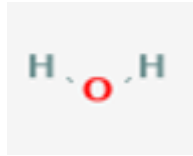
Rastuća svijest o onečišćenju dovela je do formulacije principa tzv. zelene kemije. S aspekta korištenja obnovljivih sirovina te sprječavanja nastanka otpada, zelena kemija primjenjuje znanstvene i tehnološke inovacije. Vođena načelima ekonomske isplativosti, kvantitativnim prinosima te smanjenju otpada razvija ekološki prihvatljivu tehnologiju za obradu otpadnih voda. Interes znanstvenika usmjeren je na ferat(VI) u procesu uklanjanja onečišćivala u otpadnim vodama. Ističe se radi svog oksidacijskog karaktera, djelovanja kao koagulans te dezificijens i nastanku netoksičnih nusprodukata u procesu pročišćavanja. Cilj pročišćavanja otpadnih voda jest dobiti vodu koja se ponovno može koristiti u razne svrhe i smanjiti količina onečišćivala u prirodi [5].

U ovom diplomskom radu razjasniti će se što je to otpadna voda i detaljnije obraditi karakteristike mikroonečišćivala, odnosno postojana organska onečišćivala. Usredotočit će se na uklanjanje pesticida iz vode primjenom ferat(VI). Također, utvrdit će se uspješnost provedenih postupaka uklanjanja kako bi se poboljšala budućnost vode.

2. OTPADNA VODA

Voda

Voda po svom kemijskom sastavu je spoj kisika i vodika vezanih kovalentnom vezom. Ona je bistra, bezbojna tekućina bez mirisa i okusa čije je ledište na 0°C, a vrelište na 100°C. Njezina struktura prikazana je na slici 1. [6].



Slika 1. Struktura vode [7].

Voda je prirodni resurs neravnomjerne rasprostranjenosti na planeti Zemlje, stoga su njezine količine ograničene. Značenje riječi voda smatra se sinonimom riječi života jer ona je najvažniji kemijski spoj o kojem ovisi život na Zemlji. "Plavi planet" je naziv koji se često koristi kao opis Zemlje upravo radi prekrivenosti njezine površine vodom [1]. Sveukupno 1,4 milijarde km³ vode prisutno je na Zemlji. Od toga 97,5% otpada na slane vode, a 2,5% na slatku vodu, odnosno 35 milijuna km³ slatke vode koja se naziva pitkom vodom. Samo 0,3% svjetske zalihe slatke vode je prisutno jezerima i rijekama, dok ostatak se nalazi u obliku leda i snježnog pokrivača kao i u podzemnim vodama. Zaliha slatke vode koja se može upotrijebiti u ekosustavu i ljudskim potrebama manja je od 1%. Postoji ciklus vode koji podrazumijeva kruženje vode u prirodi. U prirodi voda kruži između pojedinih rezervoara, s različitim vremenskom dinamikom. Glavni pokretač hidrološkog ciklusa je Sunčevo zračenje, pod čijim utjecajem voda isprava iz površinskih voda u atmosferu, gdje se kondenzira i vraća na Zemlju u obliku oborinske vode kao prirodne pojave: kiša, snijeg, tuča, rosa, inje, magla. Od osnovne potrebe za pićem, hranom kao i energijom, voda je potreba u svakodnevnom stilu života. Izvor života, ali i razvoj društva ovisi o vodi. Voda kao pogodno otapalo koristi se kao rashladno sredstvo te sredstvo prijenosa tvari i energije, omogućuje razvoj gospodarstva i industrija. U proizvodnji energije troši se 75% vode. Ostatak potrošnje obuhvaćaju sve industrije koje je čovjek razvio: metaloprerađivačku, kemijsku, farmaceutsku, prehrambenu, tekstilnu, automobilsku, mikroelektroničku, petrokemijsku i mnoge druge. Tablica 1. sadrži potrošnju vode za određene proizvode [8].

Tablica 1. Potrošnja vode za prikazane industrijske proizvode [8]:

Proizvod	Potrošnja vode (m ³ /t)
Papir	80-2000
Šećer	3-400
Čelik	2-350
Sapun	1-35
Pivo	8-25

Rastom populacije kao i ljudskih djelatnosti povećava se potreba za vodom. Uspostavlja se eksponencijalni odnos između zahtjeva društva i vode. Nedostatak vode predstavlja će problem razvoju cjelokupnog života na Zemlji. Pojam onečišćenja odnosi se na bilo koju negativnu promjenu prisutnu u okolišu. Onečišćenje proizlazi iz vitalnih i industrijskih ljudskih aktivnosti. Nepoželjne promjene ostavljaju izravno ili neizravno trag na ekološku ravnotežu. Promjene se događaju radi brojnih i različitih onečišćivala. Onečišćenje vode obustavlja ulogu vode u prirodi. Nažalost takva voda postaje neprikladna za ljudske, poljoprivredne ili industrijske namjene [9]. Tekućina koja sadrži otopljen tekući otpad ili emulgiranog u vodi, odnosno disperzije krutog otpada u vodi naziva se otpadnom vodom [10].

Otpadna voda

Otpadna voda sadrži onečišćivala koja uzrokuju fizikalno ili kemijsko onečišćenje. Fizikalno onečišćenje nastaje kada su organski ili anorganski onečišćivači suspendirani u vodi. Onečišćivala u fizikalnom onečišćenju uzrokuju promjenu temperature, boje, okusa i mirisa vode. Kemijsko onečišćenje nastaje zbog prekomjernih količina kemikalija u vodi [9].

Svojstva otpadnih voda dijeli se na:

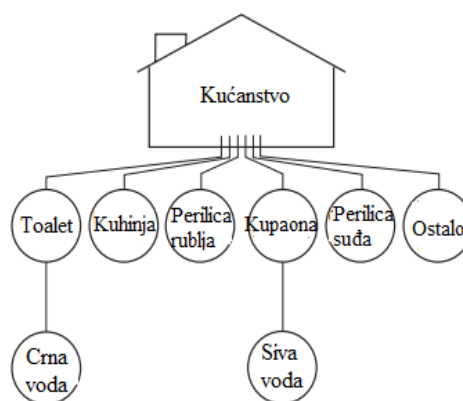
- a) Fizikalna svojstva-odnose se na boju, miris, temperaturu, sadržaju čvrstih tvari i zamućenosti;
- b) Kemijska svojstva- pH, vodljivost, salinitet, prisutnost organskih ili anorganskih tvari, sadržaj kisika;
- c) Biološka svojstva- prisutnost određenih organizama [11].

Izvore onečišćenja mogu se podijeliti na izravne i neizravne. Izravan izvor podrazumijeva izravan ulazak onečišćivala u vodu bez posrednika. Neizravan izvor podrazumijeva primjenu

proizvoda u određenim djelatnostima koji će posljedično dospjeti u vodu i onečistiti ju. Izravni i neizravni izvori onečišćenja predstavljaju ozbiljne ekološke izazove jer mogu utjecati na zdravlje ljudi, biljaka, životinja i cijelih ekosustava. Također, navedeni izvori onečišćenja mogu biti uzrokovani bilo prirodnom pojavom ili ljudskim utjecajem. Postoje razni načini podjele izvora onečišćenja, a ovaj rad obradit će prirodne i ljudske izvore [2].

Prirodna onečišćenja u vodu ulaze putem prirodnih pojava. Kiša otapa prisutna onečišćivala u zraku te ih padanjem unosi u tlo. Upravo tako kiseli plinovi kao što su oksidi sumpora i dušika se otapaju u kiši što dovodi do stvaranja kisele kiše [2]. Kisele kiše se naziva radi vrijednosti pH-a između 4-6. Iako kisele kiše mogu nastati prilikom erupcije vulkana, uglavnom se pripisuju ljudskim aktivnostima. U procesima izgaranja goriva oslobađaju se sumporovi i dušikovi oksidi koji uzrokuju pojavu kisele kiše. Ona predstavlja opasnost za okoliš jer uzrokuje povećanje kiselosti tla i vodenih površina te erodiranje raznih struktura [9].

Ljudski utjecaj na vodu ostvaruje u svakodnevnom stilu života ljudi današnjice. Otpadna voda u kućanstvu se klasificira u dvije vrste, a to su crna i siva kućanska otpadna voda. Crna otpadna voda iz kućanstva odnosi se na vodu upotrijebljenu u sanitarnom čvoru, dok siva otpadna voda odnosi se na svu ostalu vodu upotrijebljenu za razne potrebe u kućanstvu. Crna voda obuhvaća 35% vode upotrijebljene u kućanstvu, dok ostatak se odnosi na sivu vodu. Na slici 2. prikazani su izvori sive vode, a to je voda koja potječe iz kuhinjskog sudopera, perilica rublja ili suđa, kao i voda upotrijebljena prilikom tuširanja [12].



Slika 2. Izvori otpadne vode iz kućanstva [12].

Karakterizacija crne i sive otpadne vode kućanstva utvrđuje što točno navedene vode sadržavaju. Rezultati karakterizacije crne i sive otpadne vode dani su u tablici 2. [12].

Tablica 2. Rezultati karakterizacije crne i sive otpadne vode iz kućanstva [12]:

Onečišćivala	Siva voda	Crna Voda
Suspendirane krute tvari	39%	61%
Dušik	18%	82%
Fosfor	70%	30%
Patogena	Nisko zastupljeno	Visoko zastupljeno

Voda u kućanstvima se koristi u svrhu održavanja higijene. Primjerice kupanjem troši 35 litara vode po osobi u danu, dok tuširanjem 7 litara po osobi u danu. Također, pranjem ruku troši se 7 litara po osobi u danu. Za potrebe ispiranja toaleta troši se 35 litara po osobi u danu. Prilikom pranja rublja 32 litre po osobi u danu. Osim pranja suđa koje zahtjeva 18 litara po osobi u danu, potrebno je još 18 litara po osobi u danu za potrebe kuhanje i pića. Ukupno se za samo jednu osobu u danu troši 141 litru vode [12]. Prema Europskoj agenciji za okoliš (eng. *European Environment Agency*) kućanstva u Europi prosječno se opskrbljuju sa 144 litara slatke vode po osobi, iako je kućanstvima potrebno 3 puta manja količina za osnovne potrebe. Upravo iz tog razloga nude načine kako razumno trošiti vodu upotrijebljenu u domaćinstvu kao što je prikazano na slici 3. [13].



Slika 3. Predložene promjene navika u kućanstvu prema Europskoj agenciji za okoliš [13].

2.1. ONEČIŠĆENJA PRISUTNA U OTPADNOJ VODI

Onečišćivala prisutna u otpadnoj vodi uzrokuju promjenu svojstva otpadnih voda. Važno je razmotriti koji tip onečišćivala je prisutan u otpadnoj vodi kako bi se moglo provesti uspješno pročišćavanje otpadne vode, odnosno njihovo uklanjanje. Razvitkom tehnoloških rješenja ovisno o onečišćujućoj tvari kontrolira se moguća onečišćenja vodenih tijela, osigurava voda za ponovne upotrebe te sprječava širenja bolesti svih organizama [14].

Mikroonečišćivala

Potencijalna prijetnja ekosustavu su mikroonečišćivala prisutna u vodi, tlu te otpadnim vodama u koncentracijama od mg/L te ng/L. Potječu iz mnogobrojnih industrija što dovodi do sve veće zabrinutosti zbog njihove sve veće rasprostranjenosti i prijetnje ekosustavu. U mikroonečišćivala se ubrajaju postojeća organska onečišćivala, mikro- i nanoplastika, sredstva za osobnu njegu kao i tragovi metala. Kako bi ih se uklonilo iz okoliša, razvijaju se pogodne metode u tu svrhu. Ispituje se uspješnost uklanjanja mikroonečišćivala procesom oksidacije i koagulacije primjenom ferata(VI) radi dvojne zadaće. Djelujući kao oksidans i koagulans uklanjala bi se mikroonečišćivala iz otpadnih voda [15].

Organska onečišćivala

Organska onečišćivala organski su spojevi koji u svom sastavu sadrže ugljik, vodik, kisik, sumpor i dušik [2]. Nalaze se u komunalnoj kanalizaciji, industrijskim otpadnim vodama kao što su otpadne vode industrije prerade hrane, konzerviranja, mljekara, tvornica papira i celuloze, kožara, destilerije i u mnogim drugima. Biorazgradivi organskih spojevi u značajnim koncentracijama zastupljeni su u navedenim otpadnim vodama u suspendiranom, koloidnom ili otopljenom obliku. Biorazgradivi su jer podliježu razgradnji djelovanjem bakterija, a u tom aerobnom procesu troši se kisik koji je otopljen u vodi. Za normalno odvijanje života u vodenim površinama potrebno je 5-6 mg/L otopljenog kisika u vodi. Ukoliko je smanjena količina otopljenog kisika u vodi, ukazivat će na prisutnost njezinog onečišćenja te dovodi do negativnih posljedica. Proizvedeni sintetski organski spojevi kao što su nafta i njezini derivati, poliaromatski ugljikovodici, sintetska bojila, sintetski pesticidi, lijekovi, farmaceutski spojevi, sintetski deterdženti, prehrambeni aditivi, sintetska vlakna, plastika, otapala kao i hlapljivi organski spojevi unose se u ekosustav kroz ljudske aktivnosti [14].

Brojna istraživanja ukazala su na njihovu izuzetnu otpornost i postojanost u procesima konvencionalnog biološkog tretmana. Potencijalna toksičnost predstavlja izuzetnu opasnost za životinjski svijet, njihova niska koncentracija u vodi čine je neadekvatnom za bilo koju

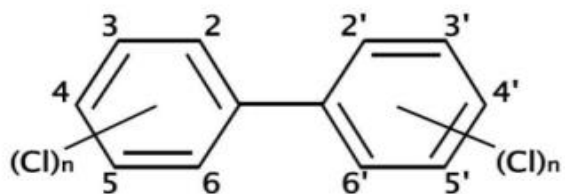
primjenu, dovode do promjene mirisa i okusa vode kao što i prisutnost hlapljivih spojeva koji mogu dovesti do eksplozije. Unutar okoliša, tkiva i stanica lako se kreću jer su topljivi u mastima. Toksično djeluju na mikroorganizme, slabo su topljivi u vodi, složena im je molekularna struktura kao i ograničena sposobnost adsorpcije koja dovodi do otežanog uklanjanja iz otpadne vode [14].

2.2. MIKROONEČIŠĆIVALA-POSTOJANA ORGANSKA ONEČIŠĆAVALA

Postojana organska onečišćavala se ubrajaju u grupu organskih onečišćavala, a karakteriziraju ih svojstva [2]:

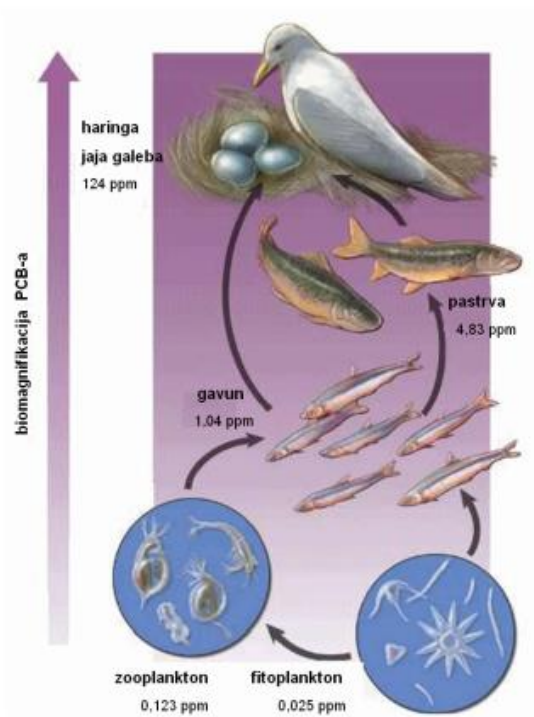
- Postojanost u okolišu na kemijske, fotokemijske ili biološke procese;
- Lako širenje u okolišu radi izuzetnih fizikalno-kemijskih svojstava;
- Bioakumuliranje u hranidbenom lancu;
- Toksičnost za žive organizme.

Njihova izuzetna postojanost u okolišu karakterizira životni vijek godinama ili desetljećima ukoliko su prisutni u tlu, a u atmosferi vijek im je unutar nekoliko dana. Bitno je naglasiti da još uvijek nisu točno definirani načini kako bi im se sa preciznošću utvrdilo vrijeme njihovog poluraspada te konačnog raspada. Velika je raznolikost skupina postojanih organskih onečišćivala, a unutar pojedine skupine postoje i podskupine čime se lepeza postojanih organskih onečišćivala sve više širi. U skupini polikloriranih bifenila postoje oko 209 različitih kloriranih i supstituiranih polikloriranih bifenila [16]. Kemijska formula $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ polikloriranih bifenila (PCB), gdje je n broj atoma klora. Na slici 4. prikazana kemijska struktura PCB te se vidi da u svojoj građi sadrži aromatsku strukturu s dva povezana benzenska prstena u kojima su pojedini ili svi vodikovi atomi supstituirani atomima klora [17].



Slika 4. Kemijska struktura PCB [17].

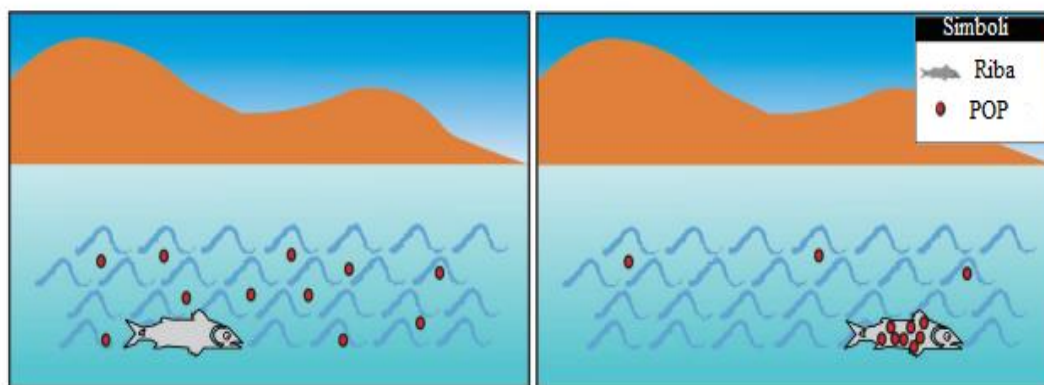
Dobra izolacijska svojstva te stabilnost na visokim temperaturama omogućuje njihovu primjenu kao dielektrične tekućine i ulja za prijenos topline. Uglavnom se primjenjuju u sinergiji sa kloroderivatima. Danas je njihovo korištenje ograničeno, no još uvijek su prisutni u okolišu radi prethodnih primjena. Jednom kad uđu u okoliš dolazi do njihovog kruženja između zraka, vode i tla radi izuzetne postojanosti. U tom ciklusu kruženja dolazi do njihovog taloženja u masnim tkivima pojedinih organizama. Postojana organska onečišćivala talože se zbog svoje lipofilnosti, odnosno hidrofobnosti. Ukoliko na kraju hranidbenog lanca završe u ljudskom organizmu uzrokovat će negativne posljedice na imunitet, živčani sustav te reproduktivni sustav, dok veće koncentracije PCB-a djeluje kancerogeno. Na slici 5. vidi se njihovo progresivno taloženje u hranidbenom lancu [17].



Slika 5. Progresivno taloženje PCB-a u hranidbenom lancu [17].

Postojana organska onečišćivala ne podliježu biorazgradnji jer se djelovanjem mikroorganizama ne ostvaruje njihova biorazgradnja, stoga dugo zaostaju u okolišu. Tlo u kojem se nalaze štiti ih od biorazgradnje. Između određenih tvari prisutnih u tlu i onečišćivala uspostaviti će se kemijska privlačenja radi uspostave veza kao što su Van der Waalove sila, vodikovih veza te procesa ionske izmjene, mehanizama prijenosa naboja, lipofilnog afiniteta te mnogi drugi procesi. Uspostava veza rezultirat će njihovom akumulacijom u tlu. Organska onečišćivala koji su akumulirani mogu ili ispariti ili biti isprani kroz tlo čime dovode do onečišćenja podzemnih voda ili rijeka [18].

Često dolazi do isparivanja POP-a, odnosno njihovog prijelaza u plinovitu fazu iz tla, vegetacije ili vode. U zraku se ne ostvaruje njihova razgradnja, već nošeni njime šire se na veće područje. Vrlo često znaju završiti na udaljenim područjima od područja gdje su u ekosustav unijeti. Njihova raspršenost na različitim područjima se povećava upravo radi višestrukog ciklusa taloženja i isparavanja [17]. Tlo može imati funkciju filtra ili izvora onečišćivala. Svaka pojedina vrsta tla sadrži razne mineralni i biološke komponentne kao što su žive, mrtve ili raspadajuće organske tvari. Proces vezanja postojećih organskih onečišćivala i komponenata u tlu, ovisi o njihovom lipofilnom afinitetu. Ukoliko je veliki afinitet, onečišćivala će biti zadržana u tlu. No, onečišćivala će biti biodostupna za daljnje kretanje kroz okoliš ukoliko se ne ostvaruje afinitet, šireći mogućnosti zagađenja zraka, vode te toksična djelovanja na niz životinja u hranidbenom lancu. Ulaskom u vodu okružen je polarnim molekulama vode. No, onečišćivalo nije ljubitelj vode, stoga opet radi lipofilnog afiniteta traži bioorganizme. Bioakumulacija podrazumijeva prirodni proces unosa malih netoksičnih količina onečišćivala u organizam koje tijekom vremena i sve veće akumulacije postaju toksične i dovode do neželjenih ishoda. Na slici 6. prikazana je bioakumulacija POP-a u ribama djelovanjem lipofilnog afiniteta [18].

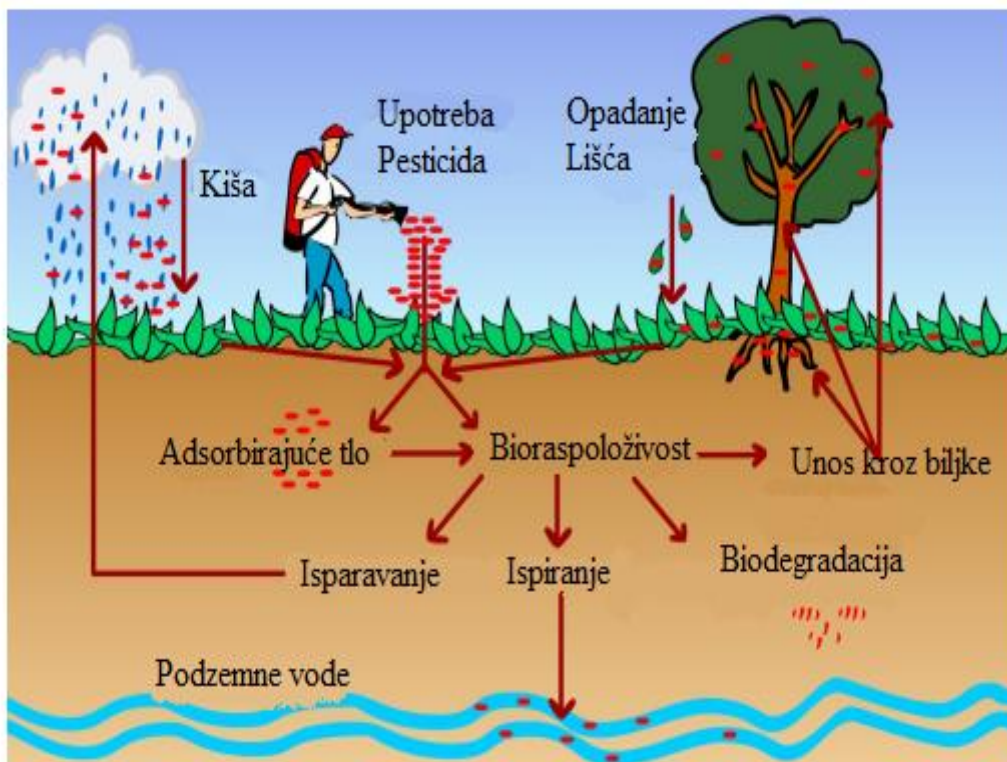


Slika 6. Bioakumulacija POP-a u ribama djelovanjem lipofilnog afiniteta [18].

Brojna onečišćivala spadaju u grupu POP-a. Radi se o halogeniranim organskim te aromatskim i alifatskim ugljikovodicima [3]. Ugljikovodici su spojevi koji su građeni od elemenata vodika i ugljika. Alifatski ugljikovodici su lančaste strukture, a aromatski prstenaste strukture [19]. U otpadnim vodama od POP onečišćivala pronađeni su pesticidi, toksini, plastifikatori, farmaceutskih proizvoda i proizvodi za osobnu njegu [3]. Ovaj rad posvetit će se uklanjanju pesticida iz vode.

2.3. PESTICIDI

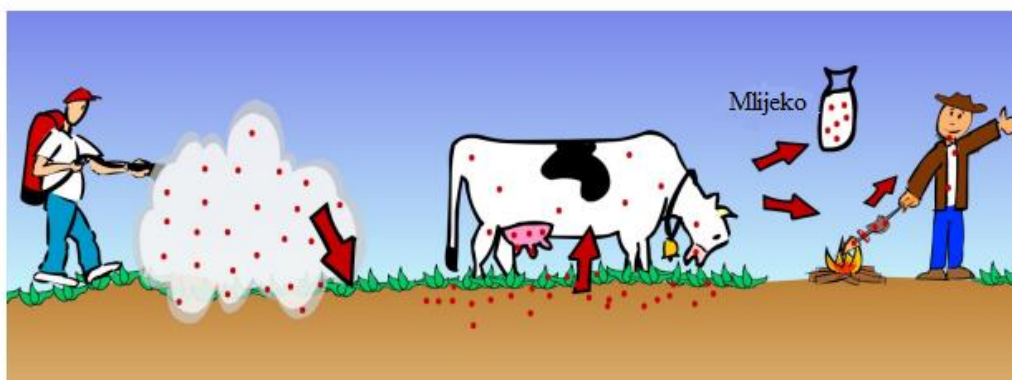
Pesticidi su organski spojevi koji imaju zadaću suzbiti štetno djelovanje organizama na poljoprivrednim kulturama. Dijelev se ovisno o ciljanima organizmima koje suzbijaju. Struktura im je prilagođena kako bi se ostvarila interakcija sa željenim organizmom. Insekticidi su namijenjeni suzbijanju štetnih kukaca, fungicidi suzbijaju gljive, a herbicidi su sredstva za suzbijanje korova [20]. Vrlo ih je bitno pravilno primjenjivati u skladu sa uputstvima. Naime, neadekvatnom primjenom mogu se uzrokovati negativne posljedice za cijeli ekosustav. Unosi ih se kroz hranidbeni lanac, procesom ispiranja ulaze u podzemne ili površinske vode te isparavanjem ulaze u atmosferu. Nasumično se ostvaruje njihovo širenje i štetno djelovanje radi njihove biorasploživosti. Slika 7. prikazuje biorasploživost pesticida kao POP onečišćivala [18].



Slika 7. Biorasploživost pesticida kao POP onečišćivala u zraku, vodi te biosferi [18].

Primarno pozitivno djeluju na suzbijanje negativnih djelovanja organizama, no sekundarno ulaskom u prirodu predstavljaju izuzetnu prijetnju prirodi te životinjama i ljudima. Njihovim širenjem kroz ekosustav ostvarit će se brojne promjene: smanjit će se kvaliteta hrane, organizmi će razviti otpornost na njih, stvara se otpad, unose se u hranidbeni lanac te zagađuju tlo, zrak i

vodene površine. Uočeno je da izazivaju bolesti ljudi kao što su autoimune bolesti, reproduktivne abnormalnosti, leukemiju, deformacije, krvarenja opasna po život, mučnina, povraćanje te mnoge druge. Također, utječu na zdravlje divljih i domaćih životinja [20]. Slika 8. prikazuje proces biomagnifikacije. Proces započinje pesticidima korištenih na poljima usjeva. Dobiveni usjev koristi se kao hrana domaćim životinjama. Ljudi u svojoj prehrani koriste meso domaćih životinja ili njihove proizvode kao što je na primjer kravlje mlijeko. Od usjeva do životinja i ljudi dolazi do procesa povećanja pesticida u organizmima, odnosno odvijanja procesa biomagnifikacije [18].

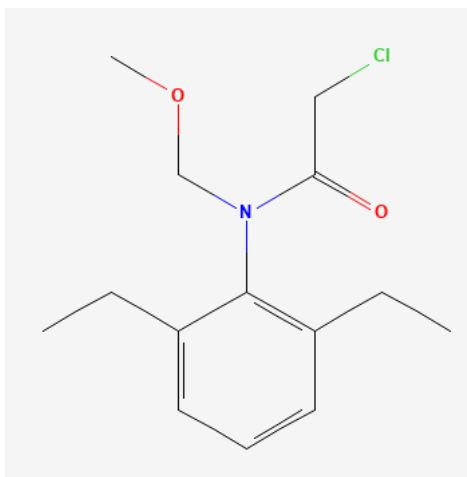


Slika 8. Proces biomagnifikacije kroz hranidbeni lanac [18].

Zbog izuzetne važnosti vode od velike je dobrobiti pronaći načine uklanjanja pesticida iz otpadnih voda. Raznolikost vrsta pesticida otežat će mogućnost pronalaska univerzalne metode uklanjanja. Razrađuju se metode kao što su fotokatalitička razgradnja, napredni oksidacijski procesi, aerobna razgradnja, nanofiltracijske membrane, ozonizacija, koagulacija, adsorpcija te mnogo druge metode [20]. U ovom radu istražiti će se mogućnost primjene ferata(VI) za razgradnju pesticida alaklora, atrazina i diurona.

Alaklor

Najčešće korišten herbicid u Sjedinjenim Američkim Državama je alaklor (2 - kloro - N - (2,6 - dietilfenil) - N - (metoksimetil) – acetamid). Koristi se kao herbicid za trave, širokolisne sjemenke, kukuruz, sirak, soju, kikiriki, pamuk, povrće i krmne usjeve. No, u Europskoj Uniji navedeni herbicid je zabranjen [21]. Molekulska struktura alaklora je $C_{14}H_{21}ClNO_2$, a molekulska masa mu je 269,77 g/mol, bezbojna je ili bjelkasta, bez mirisa kristalinična tvar. U vodenom mediju topljivost mu je 240 mg/L pri 25°C, talište mu je 40-41°C te pKa za atrazin iznosi 1,20 [22]. Primjenjuje se u navedenim kulturama jer inhibira transformacije vrlo dugih lanaca masnih kiselina u biljkama i algama [23]. Struktura alaklora prikazana je slici 9. [22].

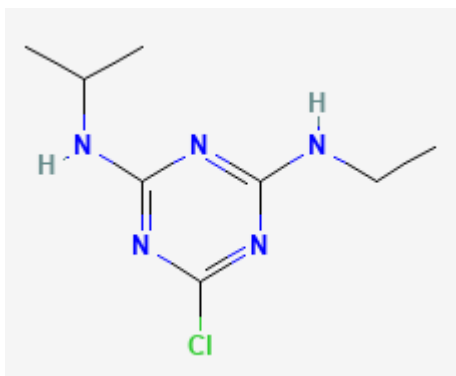


Slika 9. Struktura alaklora [22].

Alaklor je postojan u vodenom okruženju jer ne podliježe procesima hidrolize i fotolize u vodi. To mu omogućuje da je prisutan u podzemnim vodama godinama nakon njegove primjene. Također, prisutan u podzemnim vodama migrira na udaljena područja od njegove primjene [21].

Atrazin

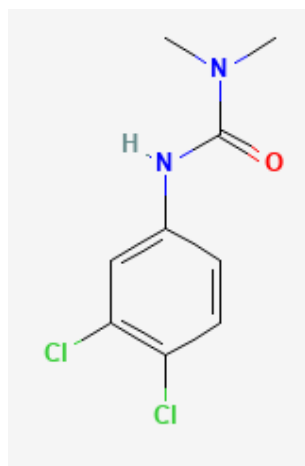
Zauzevši drugo mjesto konvencionalnih pesticida na američkom tržištu, atrazin je i svjetski korišten herbicid za suzbijanje nicanja, rasta trave i korova. Molekulska formula atrazina je $C_8H_{14}ClN_5$. Atrazin se primjenjuje na raznim ratarskim usjevima kao što je kukuruz, sirak, šećerna trska, itd. Atrazin inhibira Hillovu reakciju u procesu fotosinteze biljke [24]. U Hillovoj reakciji stvara se većina cjelokupnog kisika stoga je vrlo važna reakcija u procesu fotosinteze. Fotosintetske stanice u Hillovoj reakciji pretvaraju svjetlosnu u kemijsku energiju [25]. Atrazin (molekulske mase 215,70 g/mol) je bezbojna ili bjelkasta, bez mirisa kristalinična tvar. U vodenom mediju topljivost mu je 33 mg/L pri 25°C, talište mu je 172-175°C te pKa za atrazin iznosi 1,60 [26]. Izuzetno je stabilan u vodenom mediju jer je otporan na reakcije hidrolize i fotolize. Osjetljiv je na aerobnu biorazgradnju, a ne isprava lako u atmosferu. Ukoliko je prisutan u tlu, ne dolazi do njegove adsorpcije u tlu. Stoga iako je umjereno topivi u vodi, lako ulazi u podzemne i površinske vode čime ih onečišćuje. Ima toksična djelovanja na endokrini, reproduktivni, živčani, imunološki sustav ljudi i životinja kao i kancerogeno djelovanje [24]. Prema IUPAC-U naziva se 2-kloro-4-etilamino-6-izopropilamino-s-triazin. Kemijska struktura atrazina prikazana je na slici 10. [26].



Slika 10. Struktura atrazina [26].

Diuron

Diljem svijeta diuron se koristi kao herbicid za suzbijanje korova na poljoprivrednim površinama bez usjeva ili s usjevom kao što su šparoge, jabuke, pamuk i šećerna trska. Molekulska formula diurona je $C_9H_{10}ClNO_2$ [27]. Diuron (molekulske mase 233,09 g/mol) je bezbojna ili bjelkasta, bez mirisna kristalinična tvar. U vodenom mediju topljivost mu je 37,4 mg/L pri 25°C, a talište mu je 158°C [28]. Primjenjuje se i kao sredstvo za sterilizaciju tla, sredstvo protiv plijesni u bojama i mrljama te kao algicid u proizvodnji ribe. Inhibira Hillovu reakciju u procesu fotosinteze. Vrlo je sličnih svojstava kao i atrazin. Postojan je u okolišu jer ne podliježe reakcijama hidrolize i fotolize. Ne adsorbira se u tlu, stoga je mobilan te pronalazi put do podzemnih voda i površinskih voda čime dolazi do njezine kontaminacije. Ne podliježe isparavanju iz vode ili tla u atmosferu. Ima toksična djelovanja na reproduktivni i imunološki sustav ljudi i životinja kao i kancerogeno djelovanje [27]. Prema IUPAC-u naziva se 3-(3,4-diklorofenil)-1,1-dimetilurea. Kemijska struktura diurona prikazana je slici 11. [28].



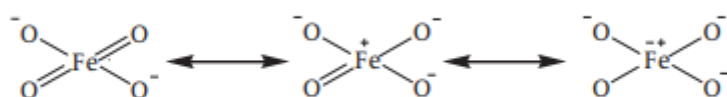
Slika 11. Struktura diurona [28].

Mogu se uočiti karakteristike navedenih pesticida. Izrazito su postojani na reakcije hidrolize i fotolize. Također, iz tla ili vode ne dolazi do njihovog isparavanja u atmosferu. Navedena svojstva omogućuju im kontaminaciju površinskih i podzemnih voda. Samom njihovom proizvodnjom nastaju otpadne vode pesticida. Ispiranje strojeva ili prskalica nakon korištenja u procesu nanosa pesticida na usjevima dovodi do kontaminacije vode. Također, u sivoj vodi moguće je naći ostatke pesticide koji su vrlo vjerojatno dospjeli u nju pranjem voća ili povrća na kojem se nalaze zaostali pesticidi. Stoga se razvijaju procesi kojima bi se uklonili pesticidi prisutni u otpadnim vodama kako bi se spriječio njihov negativan utjecaj na prirodu i biološki svijet. Proces mora biti ekološki i ekonomski zadovoljavajući, no razviti tehnološke procese za uklanjanje pesticida je veliki izazov radi njihovog velikog broja te izrazite stabilnosti [29].

2.4. METODE UKLANJANJA PESTICIDA PRIMJENOM FERATA(VI)

Ferat(VI)

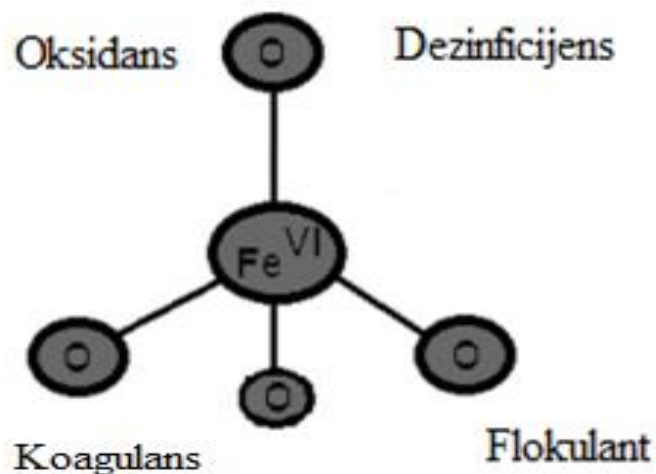
Postoje različiti oblici oksidiranog željeza. U oksidima, željezo može imati oksidacijske brojeve od +2 do +7. Ferat(VI) je jedan od oksida željeza sa oksidacijskim brojem željeza +6. Formula ferata(VI), odnosno njegovog iona je FeO_4^{2-} . Vodena otopina ferata(VI) je crvenoljubičaste boje. Kalijev ferat (K_2FeO_4) je primjer feratnog spoja. Središnji atom željeza je kovalentno vezan sa 4 atoma kisika tvoreći tetraedarsku strukturu. Također, postoje njegove tri rezonantne strukture prikazane na slici 12. [30].



Slika 12. Rezonantne strukture FeO_4^{2-} iona [30].

Uobičajeni oksidansi i koagulansi kao što su klor, natrijev hipoklorit, klorov dioksid, ozon, željezni sulfat, aluminijev sulfat i željezni klorid koriste se u procesu pročišćavanja otpadnih voda. Radi specifičnih svojstva sve se više istražuje primjena ferata(VI) za navedeni proces. Naime, FeO_4^{2-} vrlo je jak oksidans [31]. Oksidans je tvar koja se reducira u reakciji, a shodno tome dolazi do oksidacije druge tvari od koje prima otpuštene elektrone [32]. U kiselim uvjetima ima veći oksidacijski potencijal od većine drugih oksidansa koji se koriste u pročišćavanju otpadnih voda, poput ozona, klora i hipoklorita. Također, nusprodukti koji

nastaju redukcijom ferata su spojevi na bazi željeza te služe kao koagulanti [31]. Koagulacija je popraćena i procesom flokulacije. Uz oksidacijsko i koagulacijsko djelovanje, ferat(VI) je i izvrstan dezinficijens u procesima obrade otpadnih voda. Na slici 13. prikazana su djelovanja ferat(VI) u pročišćavanju otpadnih voda [33].



Slika 13. Djelovanja ferata(VI) u pročišćavanju otpadnih voda [33].

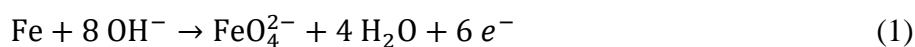
Moguće metode dobivanje ferata(VI) [30]:

1. Elektrokemijske metode;
2. Toplinske metode;
3. Kemijske metode.

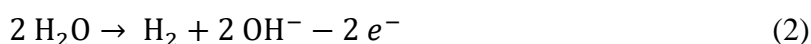
Elektrokemijska metoda dobivanja ferata(VI)

U koncentriranim alkalnim otopinama metalnog hidroksida odvija se elektrokemijski postupak dobivanja ferata(VI). Mogu se primijeniti inertne anode (npr. Pt) kako bi se događala oksidacija Fe^{3+} iona. Također, može se koristiti i anoda na bazi željeza. Ukoliko se primjenjuje KOH kao elektrolit te lijevano željezo kao anoda dolazi do stvaranja K_2FeO_4 , a reakcije koje se odvijaju na anodi i katodi su [31]:

Reakcija na anodi:



Reakcija na katodi:



Navedena metoda jedna je od najlakših načina dobivanja ferata(VI) visoke čistoće. Materijal anodne elektrode, vrsta i koncentracija elektrolita kao i jakost električne struje značajno utječu na učinkovitost dobivanja ferata(VI) [30].

Toplinska metoda dobivanja ferata(VI)

Suha oksidacija starija je metoda dobivanja ferata(VI). Obuhvaća kalciniranje natrijevog ili kalijevog peroksida na 350°C - 370°C. Potrebno je biti oprezan sa ovom metodom jer visoke temperature mogu uzrokovati eksploziju. Pri zagrijavanju navedenih spojeva nastaje međuprodukt FeO_5^{4-} koji hidrolizira u feratni ion prema slijedećoj jednadžbi [31]:



Kemijska metoda dobivanja ferata(VI)

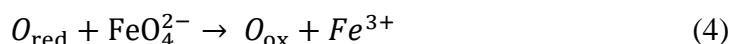
U mokrom oksidacijskom postupku dolazi do oksidacije otopine Fe^{3+} iona u Fe^{6+} pri lužnatim uvjetima. Kako bi se dobio kruti, stabilan ferat(VI) potrebni su naknadni postupci taloženja, pranja i sušenja. Ovaj postupak troši velike količine lužina, stoga je vrlo skup [31].

Metode uklanjanja POP-a primjenom ferata(Vi)

Razvijaju se učinkovite i ekološki prihvatljive metode uklanjanja POP-a. Ferat(VI) primjenjuje se u te svrhe radi trojakog djelovanja u procesu uklanjanja onečišćivala iz otpadnih voda. Aktualne su metode: oksidacijsko djelovanje, napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced oxidation processes* – AOPs), adsorpcijski, elektrokemijski oksidacijski procesi, elektrokemijski koagulacijski procesi [29].

Oksidacijsko djelovanje

Kao što je već rečeno, ferat(VI) je jak oksidans što znači da se on reducira u procesu pročišćavanja voda od onečišćivala. U procesu redukcije dolazi do smanjenja oksidacijskog broja željeza iz +6 u +3. Dolazi do formiranja željezovih spojeva s oksidacijskim brojem +3 kao što je npr. željezov(III) oksid - Fe_2O_3 . Slijedeća jednadžba prikazuje općeniti oksidacijski mehanizam onečišćavala primjenom ferata(VI) [33]:



U procesu pročišćavanja voda primjenjuje se radi manjeg redoks potencijala (E^0) u odnosu na druge oksidanse/dezinficijense kao što je vidljivo u tablici 3. [31]. Redoks-potencijal mjera je

sposobnosti neke tvari da prima elektrone [32]. Također, u tablici 3. prikazani su i redoks reakcije pojedinih oksidansa/dezinficijensa [31].

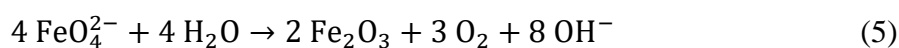
Tablica 3. Redoks potencijali oksidansa/dezinficijensa korištenih u procesu pročišćavanja voda [31].

Oksidans/ dezinficijens	Redoks reakcije	E ⁰ /V
Klor	$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	1.358
Hipoklorit	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.482
Klorov dioksid	$\text{ClO}_2 (\text{aq}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	0.954
Perklorat	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.389
Ozon	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.076
Vodikov peroksid	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	1.776
Kisik	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	1.229
Permanganat	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.679
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1.507
Ferat(VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	2.20
	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	0.72

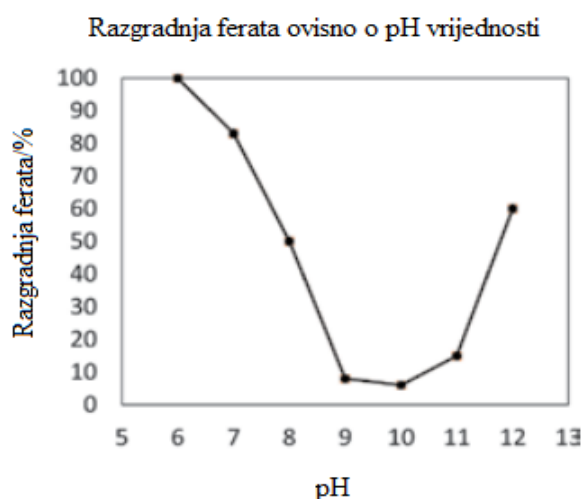
Zahvaljujući oksidacijskom djelovanju, ferat(VI) primjenjuje se i kao dezinficijens. Dezinficijensi su tvari koje inhibiraju rast i razmnožavanje ili uništavaju štetne mikroorganizme. Primjenjuju se kako bi se suzbila moguća širenja zaraza. U usporedbi s konvencionalnim dezinfekcijskim sredstvima korištenih u procesu pročišćavanja otpadnih voda, posjeduje daleko moćnija i uspješnija djelovanja na mikroorganizme. U usporedbi s djelovanjem klorida ili ozona kao oksidansa/dezinficijensa primijenjenih u procesu pročišćavanja otpadnih voda, ferat(VI) se ističe po mnogobrojnim prednostima: trojako djelovanje (oksidans, jaki dezinficijens te koagulans) pri kojem nastaju netoksični nusprodukti, provodi se manji broj ciklusa pročišćavanja vode, posjeduje sposobnost uklanjanja teških metala i anorganskih onečišćivala. Kao mana primjene ferata(VI) je nemogućnost dugotrajnog skladištenja [30]. Trojako djelovanje ferata(VI) karakterizira i njegovo djelovanje kao koagulans. Proces aglomeriranja, sjedinjavanja manjih čestica u veće nakupine, agregate, naziva se koagulacija. Ukoliko umjesto agregata nastaju pahuljice radi se o flokulaciji. U tretmanima pročišćavanja otpadnih voda proces koagulacije/flokulacije smanjuje mutnoću vode te količinu onečišćivala. Proces se sastoji od 2 faze. Prva faza obuhvaća brzo miješanje koagulansa u otpadnoj vodi koja se pročišćuje. Zatim blago miješanje u drugoj fazi dovodi do procesa koagulacije ili flokulacije. Faze rezultiraju s taloženjem agregata, flokula koje se kasnije uklanjaju procesom filtracije [34]. Koagulansi vežu suspendirane čestice, tvoreći veće čestice sposobne adsorbirati onečišćivala iz otpadne vode. Procesom sedimentacije ili filtracije

bi ih se uklonilo [30]. Filtracija je tehnika odvajanja čvrstih tvari od tekućih pomoću poroznog sredstva kao što je filter papir. Do razdvajanja dolazi radi razlike parcijalnog tlaka iznad i ispod filtarskog sredstva. Čvrste tvari zaustavljaju se na filtarskom sredstvu tvoreći filtarski kolač. Razdvajanje čvrstih tvari od tekućih radi razlike u gustoće ili djelovanja rotacijske ili gravitacije sile je tehnika sedimentacije. Talog se naziva sedimentom [35]. U procesu pročišćavanja otpadnih vode najčešće se kao koagulansi primjenjuju željezov sulfat, aluminijev sulfat, željezni klorid, klor, natrijev hipoklorit, klorov dioksid i ozon. Ukoliko se u procesu oksidacije i dezinfekcije otpadnih voda primjenjuje ferat(VI) dolazi do stvaranja Fe^{3+} koji djeluje dalje kao koagulans [30].

Zamijećeno je kako učinkovitost uklanjanja onečišćivala ovisi o vrijednosti pH-a vode. Osim pH-a vrijednosti vode, na stabilnost ferata(VI) utječe temperatura te koncentracija ferata. Okruženi vodom feratni ioni, reagiraju sa njom stvarajući produkte prikazane u sljedećoj jednadžbi [36]:

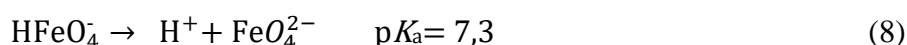
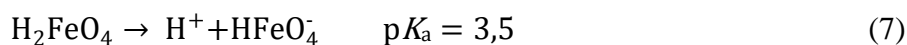
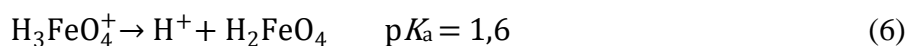


Od važnosti su dva nastala produkta u reakciji vode i feratnih iona. Može se zamijetiti da dolazi do stvaranja hidroksilnih iona (OH^-) koji posljedično povećavaju pH-a vrijednost vodene otopine, odnosno čine ju lužnatom. Također, bitan produkt je nastali Fe_2O_3 koji u daljnjem procesu pročišćavanja vode djeluje kao koagulans. Na slici 14. prikazana je stabilnost ferata(VI) u vodenoj otopini pri pH-a vrijednostima 5-13. Može se uočiti da je ferata(VI) stabilniji pri višim vrijednostima pH, a podložniji razgradnji pri nižim vrijednostima pH [36].



Slika 14. Razgradnja ferata u vodenoj otopini pri pH-a vrijednostima 5-13 [36].

Zamijećeno je da je razrijeđenija otopina ferata stabilnija od koncentriranije. Krična koncentracija ferata iznosi 0.025 M. Iznad kritične vrijednosti koncentracije ferat se jako brzo razgradi. Također, povećanjem temperature sustava dolazi do brže razgradnje ferata. Ovisno o pKa vrijednosti, može se uočiti kako u alkalnom i neutralnom pH području su prisutni H_2FeO_4 te HFeO_4^- oblici Fe(VI), dok je u kiselom mediju prisutan oblik FeO_4^{2-} [36]:



Napredni oksidacijski procesi

Podrazumijevaju razgradnju organskih onečišćivala stvaranjem radikala, kao što je hidroksilni radikal ($\bullet\text{OH}$). Navedeni radikal brzo reagira s organskim onečišćivalom pri čemu nastaju ugljični radikali ($\bullet\text{R}$ ili $\bullet\text{R-OH}$). Djelovanjem kisika na $\bullet\text{R}$ nastaju peroksilni radikali ($\text{ROO}\bullet$). Daljnjom kombinacijom radikala ostvaruje se degradacija organskih onečišćavala prisutnih u otpadnoj vodi. $\bullet\text{OH}$ primjenjuje se u *in situ* metodama radi kratkog životnog vijeka. Za postizanje veće učinkovitosti kombinira se s oksidacijskim sredstvima (H_2O_2 , O_2) ili djelovanjem zračenja (UV ili ultrazvuk) [37]. Reaktivnost hidroksilnog radikala ovisi o pH vrijednosti vode, dok reaktivnost sulfatnih radikala ($\bullet\text{SO}_4^-$) ne ovisi. Radi dužeg životnog vijeka i veće selektivnosti sulfatnih radikala, razvijaju se AOPs na bazi sulfata. U te svrhe primjenjuje se prekursor peroksimonosulfata koji reagira sa Fe(VI) stvarajući željezne okside/hidrokside uz izdvajanje sulfatnog radikala. Nastali radikali reagiraju s POP-om te uzrokuju njihovu degradaciju što rezultira s uklanjanjem onečišćivala iz otpadne vode. Navedeni procesi ovise o pH vrijednosti, koncentraciji onečišćivala kao i molarnim udjelima Fe(VI): prekursor. Potrebno je provesti mnoga istraživanja kako bi se utvrdili učinkoviti eksperimentalni uvjeti za uklanjanje onečišćivala primjenom ferata(VI) [38].

Adsorpcijski procesi

Adsorpcija jest akumuliranje čestica susjednih faza (plinovite ili kapljevite) na površinu krute faze, a uzrok su privlačne sile između faza. Adsorbens je kruta faza na kojoj se odvija adsorpcija, a adsorbat je tvar koja adsorbira. Uspostavom van der Waalsovih privlačnih sila između adsorbensa i adsorbata radi se o fizikalnoj adsorpciji. Dok uspostavom kemijske veze između adsorbensa i adsorbata ostvaruje se kemijska adsorpcija [39]. Za adsorpciju onečišćivala iz voda sve više se istražuje primjena ferata(VI). Njegov potencijal ostvaruje se

radi oksidacijsko-koagulacijskih svojstava, kao i visoke reaktivnosti s organskim dijelovima [40]. Nekoliko procesnih parametra bitnih za adsorpcijski proces su količina adsorbensa, pH otopine, koncentracija onečišćivala, temperatura [39].

Elektrokemijski oksidacijski procesi

Elektrokemijski procesi podrazumijevaju redukciju na katodi i oksidaciju na anodi. Redukcija podrazumijeva primanje elektrona, dok istovremeno odvijanje oksidacije se odnosi na otpuštanje elektrona. U elektrokemijskom oksidacijskom procesu stvaraju se metalni ioni. Oni potpomažu nabijenim česticama da se vežu skupa, odnosno koaguliraju ih te ih na taj način uklone iz otpadne vode [40]. Onečišćivala prisutnih u otpadnim vodama uklanjaju se djelovanjem ferata(VI). Primjenjuje se u navedenom procesu jer je jako oksidacijsko sredstvo (oksidans). Prilikom njegove redukcije dolazi do nastanka Fe^{3+} koji djeluje učinkovito kao koagulans [41].

Elektrokoagulacijski procesi

Metoda uklanjanja organskih onečišćivala koja objedinjuje procese koagulacije, flokulacije, adsorpcije te elektrokemijsku reakciju jest elektrokoagulacijski proces. Proces uključuje žrtvovanje anode primjenom istosmjernog napona, uz istovremeno *in situ* stvaranje koagulansa. Prilikom elektrolize vode u elektrokoagulacijskom procesu proizvodi se O_2 na anodi te H_2 na katodi. Navedeni plinovi pospješuju proces flokulacije, odnosno stvaranja flokula što dovodi do destabilizacije organskih tvari. U zadnjem koraku procesa nakupljaju se destabilizirane čestice i stvara se talog koji se jednostavno filtrira. Na proces utječu pH otopine, vodljivost otopine, udaljenost između elektroda, temperatura, koncentracija onečišćivala te drugi [42].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Ovaj rad ispitat će uklanjanje pesticida alaklora, atrazina i diurona iz otopine pri različitim koncentracijama kalijevog ferata ($c=2,5$ mM, 5,0 mM te 7,5 mM) pri pH-a vrijednostima 5,7 i 9. Eksperimenti se provode u Britton-Robinson puferu pri pH = 5,7 i 9 u šaržnom reaktoru. Kako bi se utvrdila uspješnost uklanjanja pesticida pri različitim koncentracijama kalijevog ferata pri pH-a vrijednosti 5,7 i 9, ispitat će se uzorci na HPLC-u.

3.1. KEMIKALIJE

Popis kemikalija korištenih u radu prikazan je u tablici 4.

Tablica 4. Kemikalije korištene u radu:

Ime	Molekulska formula	Proizvođač	Čistoća
Acetonitril	C_2H_3N	J.T. Baker	HPLC
Alaklor	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	Sigma-Aldrich	99%
Atrazin	$C_8H_{14}ClN_5$	CPAchem Ltd.	99.6%
Borna kiselina	H_3BO_3	Lach-Ner , s.r.o.	99%
Diuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	Sigma-Aldrich	99%
Fosforna kiselina	H_3PO_4	Fisher Chemical	95%
Kalijev ferat	K_2FeO_4		
Mravlja kiselina	$HCOOH$	J.T. Baker	HPLC
Natrijev hidroksid	$NaOH$	Lach-Ner , s.r.o.	
Octena kiselina	CH_3COOH	Fisher Chemical	HPLC

3.2. PRIPRAVA OTOPINA PESTICIDA

Britton-Robinson pufer

Za održavanje konstantne pH-a vrijednosti primjenjuje se Britton-Robinson pufer. Ovaj pufer može poprimiti pH-a vrijednosti u rasponu 2-12. Pufer se sastoji od borne kiseline (H_3BO_3), octene kiseline (CH_3COOH), fosforne kiseline (H_3PO_4) te natrijevog hidroksida ($NaOH$). Promjena pH-a vrijednosti pufera ostvaruje se miješanjem odgovarajućih odvaga navedenih kemikalija. Smatra se da je promjena pH-a vrijednosti približno proporcionalna količini dodane lužine, odnosno $NaOH$ [43].

Priprava Britton-Robinson pufera

Britton-Robinson pufer priprema se vaganjem određenih masa H_3BO_3 i NaOH te volumena CH_3COOH i H_3PO_4 za dobivanje željenih pH vrijednosti 5,7 i 9. U odmjernu tikvicu od 1 L ulije se malo Mili-Q voda te postepeno dodaju H_3BO_3 , NaOH , CH_3COOH i H_3PO_4 te se ostatak tikvice nadopunjuje sa Mili-Q vodom do oznake. Za pH=5 u tikvicu se dodaju 0,08 M H_3BO_3 , 0,12 M NaOH , 0,08 M CH_3COOH te 0,10 M H_3PO_4 . Za pH=7 u tikvicu se dodaju 0,07 M H_3BO_3 , 0,17 M NaOH , 0,07 M CH_3COOH te 0,09 M H_3PO_4 . Za pH=9 u tikvicu se dodaju 0,06 M H_3BO_3 , 0,25 M NaOH , 0,08 M CH_3COOH te 0,08 M H_3PO_4 . Utvrđivanje pH pufera provodi se na laboratorijskom pH metru HandyLab pH/LF 12 (Schott Instruments, Njemačka). Ukoliko nije postignuta željena pH vrijednost, po potrebi se dodala octena kiselina ili natrijev hidroksid kako bi se dobio željeni pH-a.

Šaržni reaktor

Reaktor je procesno mjesto u kojem se događa kemijska reakcija u cilju dobivanja produkta od interesa. Kotlasti ili šaržni reaktor je reaktor sa značajkama [44]:

- Zatvorenog sustava - sustav u kojem ne dolazi do izmjene tvari s okolinom;
- Dobrog miješanja - osigurava se homogenost reakcijske smjese;
- Nestacionarni rad – dolazi do promjene brzine reakcije, odnosno sastava tijekom reakcije.

Navedeni reaktor koristi se za reakcije u kapljevitoj fazi [44]. U ovom radu staklena čaša će predstavljati šaržni reaktor, a biti će postavljena na magnetnu miješalicu kako bi se osigurao proces miješanja reakcijske otopine.

3.3. PUNI FAKTORSKI PLAN

Kako bi se utvrdio odnos parametra eksperimenta na konačan ishod, pristupa se metodi eksperimentalnog dizajna (eng. *Desing Of Experiments*, DOE). Puni faktorski plan (eng. *Full Factorial Plan*, FFP) kao najčešće korištena metoda eksperimentalnog dizajna, sastoji se od k faktora te 2 nivoa: gornji(+1) i donji(-1) nivo. Vrijednost 0 pripisuje se središnjoj točki u kojoj svi faktori imaju vrijednost između njihovog gornjeg i donjeg nivoa. Puni faktorski dizajn sa k faktora i 2 nivoa, davat će matricu od 2^k . Odnosno, ukoliko je $k=2$, tada je potrebno provoditi 4 eksperimenta (2^2). Nakon što je utvrđen broj eksperimenta te su provedeni, potrebno ih je

obraditi i prikazati. U te svrhe primjenjuje se metoda zvana metoda odzivnih površina (eng. *Response Surface Methodology*, RSM). Navedena metoda određuje odnos između ishoda i faktora kao polinomsku jednadžbu dobivenu regresijskom analizom. Odnosno, metoda omogućuje uspostavu funkcionalnog odnosa između varijabli ($\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$) i odgovara od interesa (y):

$$y = f(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n) + \varepsilon \quad (9)$$

gdje ε predstavlja slučajnu pogrešku za odgovor y . Površina dobivena iz $f(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n)$ naziva se površina odziva te se grafički prikazuje kao trodimenzionalni graf za analizu željenog odgovora ili rezultata. Određivanjem odnosa između zavisnih i nezavisnih varijabli pomoću matematičkih modela, donose se zaključci vezani uz utjecaj parametra na konačan ishod eksperimenta [45]. Odnos između nezavisne i zavisne varijable često se procjenjuje s obzirom na koeficijent determinacije (R^2). Što je vrijednost R^2 bliža 1, ukazuje na jaku ovisnost između varijabli [46]. Primjenom programa Design Expert provodi se statistička analiza te analiza varijance (eng. *Analysis Of Variance*, ANOVA). ANOVA je metoda koja analizira utjecaj jedne ili više nezavisnih varijabli na zavisnu varijablu, odnosno govori o značajnosti utjecaja analiziranih varijabli te se u te svrhe provodi F -test. U sklopu rada ispituje se kako će varijabla X_1 (pH) te X_2 (koncentracija K_2FeO_4) utjecati na varijablu Y (postotak uklanjanja pesticida). Radi analize navedene 2 varijable, model se širi sa članom interakcije- $X_1 \times X_2$. F -test testirat će 3 skupa nultih hipoteza. Prva nulta hipoteza testira značajnost varijable X_1 na varijablu Y . Druga nulta hipoteza testira značajnost varijable X_2 na varijablu Y . Treća nulta hipoteza testira značajnost interaktivnog efekta varijabli X_1 i X_2 na varijablu Y [47]. Analiza varijance provedena je na RSM modelu. Prihvatanje/neprihvatanje nulte hipoteze donosi se uz određenu pogrešku, a ona u statističkom smislu je $p = 5\%$ [46].

3.4. UKLANJANJE PESTICIDA PRIMJENOM FERATA(VI)

U Britton-Robinson puferu priprema se otopina pesticida koncentracije, $c=50 \mu\text{M}$. Odnosno za svaki pH pojedinog pesticida dodaje se odvaga $m(\text{alaklora})=0,0135$, $m(\text{atrazina}) = 0,0108$ g te $m(\text{diuron}) = 0,0019$ g. Priprema otopine navedenih pesticida u BR puferu odvija se na magnetnoj miješalici. Nakon određenog vremena pripremljene su otopine pesticida u BR puferima. Uzima se radni volumen od 100 mL te postavlja šaržni reaktor na magnetnu miješalicu te dodaje zadana koncentracija kalijevog ferata dana u tablici 5. Miješa se na 500 okretaja u minuti na 30 minuta. Tijekom ovog miješanja dolazi do procesa oksidacije.

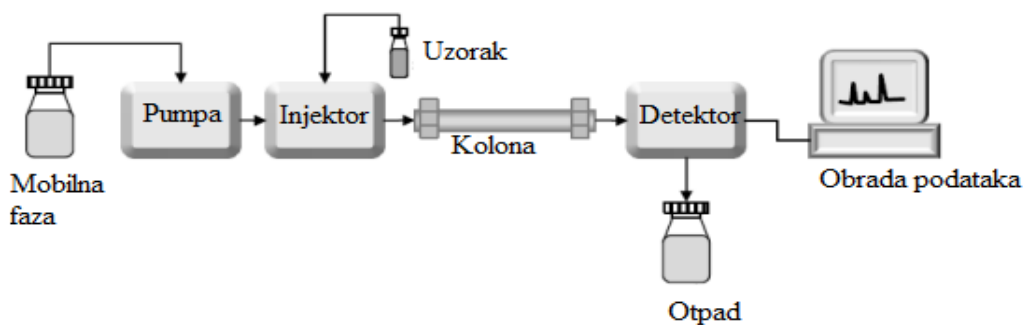
Tablica 5. Eksperimenti uklanjanja pesticida primjenom kalijevog ferata pri zadanim pH vrijednostima:

Eksperimenti	pH	c (K_2FeO_4)/ mM	m (K_2FeO_4)/ g
1	5	2,5	0,0495
2	7	2,5	0,0495
3	9	2,5	0,0495
4	5	5,0	0,0990
5	7	5,0	0,0990
6	9	5,0	0,0990
7	5	7,5	0,1485
8	7	7,5	0,1485
9	9	7,5	0,1485

Nakon 30 minuta smanji se broj okretaja na 150 o/min te se ostavi uzorak još 10 minuta na sporom miješanju kako bi se odvijao proces koagulacije. Uzorak se ostavlja 24 sata kako bi se odvijao proces gravitacijske sedimentacije. Nakon 24 h, supernatant se dekantira, filtrira kroz PTFE (poli(tetrafluoretilen)) filtre 0.45 μ m u vijale te analizira na HPLC-u.

3.5. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE PESTICIDA TEKUĆINSKOM KROMATOGRAFIJOM

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (eng. *High Performance Liquid Chromatography* – HPLC) je kromatografska tehnika u kojoj dolazi do razdavanja tvari između stacionarne i mobilne faze. Naziv tehnike proizlazi iz toga što joj je mobilna faza tekućina, dok stacionarna faza može biti krutina ili tekućina. Komponente smjese koje se žele odvojiti zbog uspostavljanja interakcija mogu se kretati mobilnom fazom. One se mogu gibati kroz kolonu brže ili sporije duž stacionarne faze, a njihova brzina kretanja upućuje na jakost interakcija između pojedinih faza. Dijelovi HPLC-a uređaja prikazani su na slici 15. [48].



Slika 15. Dijelovi HPLC-a uređaja [48].

Kako bi se osigurao prolaz mobilna faze u koloni, primjenjuju se pumpe. U cijelom sustavu HPLC-a ostvaruju se visoki tlakovi od 200 bara. Stoga su potrebne pumpe koje mogu generirati visoke tlakove kako bi se osigurala konstanta brzina protoka otapala od kolone do detektora. Na protok mobilne faze može utjecati ubrizgavanje uzorka u kolonu. Primjenjuje se injektor koji je dizajniran tako da ne izaziva poremećaje u protocima te omogućuje ubrizgavanje uzorka pod visokim tlakom. Dolaskom uzorka i mobilne faze u kolonu dolazi do razdvajanja komponenata. Kolona je cijev duga 3-15 cm ispunjena stacionarnom fazom. Najčešće se kao stacionarna faza primjenjuje silika-gel, ali postoje razni organski i anorganski materijali koji mogu predstavljati stacionarnu fazu. U koloni dolazi do uspostave interakcija između uzorka, mobilne i stacionarne faze. Dolazi do različitih gibanja kroz kolonu pri različitim brzinama te se ovisno o vremenu migracije razdvajaju. Retencijsko vrijeme je vrijeme koje je potrebno analitu (tvari koja se razdvaja u kromatografiji) da dođe do kraja kolone. Na kraju kolone nalazi se detektor koji mjeri prisutnost komponenata prisutnih na izlazu kolone. Mobilna faza izlazi iz detektora u otpad ili se skuplja. Svaku promjenu u komponentama smjesa u sustavu detektor bilježi kao električni signal. Ovisno o vrsti uzorka, odabire se vrsta detektora. Stoga su se razvili različiti detektori kao što su ultraljubičasti apsorpcijski detektor, detektor fluorescentnih zraka, foto-diodni detektor, detektor indeksa loma i mnogi drugi. Električni signal se obrađuje u računalnom softveru. Rezultat opisanog kromatografskog postupka je kromatogram koji služi za identifikaciju i kvantificiranje koncentracije sastojka u uzorku [49]. Na slici 16. prikazan je kromatografski sustav HPLC-20 (Shimadzu, Japan) koji sadrži otplinjač, 2 pumpe, UV detektor, kolone te softver. Za određivanje koncentracije pesticida na navedenom kromatografskom sustavu koristila se kao vodena faza-0,1% otopina mravlje kiseline, a za organsku fazu-acetonitril.



Slika 16. Kromatografski sustav HPLC-20 (Shimadzu, Japan).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. UKLANJANJE ALAKLORA

Cilj rada bio je ukloniti alaklor iz vodene otopine feratnim ionom procesima oksidacije i koagulacije te ispitati utjecaj procesnih parametara na postotak uklanjanja alaklora. Primjenom punog faktorskog plana eksperimenta na 3 razine ispituju se utjecaji procesnih parametara. U tablici 6. predložen je puni faktorski plan eksperimenta sa 2 nezavisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima. U navedenoj tablici predloženi su razmatrani procesni parametri, pH vrijednost vodene otopine koja je analizirana pri pH=5,7 i 9 i koncentraciji feratnog iona od 2,5 mM, 5,0 mM te 7,5 mM. Također, u navedenoj tablici je predložen i postotak uklanjanja alaklora ($X/\%$)

Tablica 6. Puni faktorski plan eksperimenta za proces uklanjanja alaklora:

Eksperimenti	Varijabla (X_1)		Varijabla (X_2)		X(alaklor)/%
	pH	kod	c (K_2FeO_4)/ mM	kod	
1	5	-1	2,5	-1	14,8
2	7	0	2,5	-1	4,2
3	9	1	2,5	-1	3,9
4	5	-1	5,0	0	24,1
5	7	0	5,0	0	5,7
<6	9	1	5,0	0	4,7
7	5	-1	7,5	1	34,5
8	7	0	7,5	1	10,6
9	9	1	7,5	1	5,7

Višeregresijska analiza matrice dizajna (MRA) obuhvaća regresijsku analizu nezavisnih varijabli (procesnih parametara-pH te c (K_2FeO_4)) i zavisne varijable (vrijednost konverzije alaklora) rezultirala je polinomom drugog reda (model M1) za predviđanje ponašanja promatranog sustava:

$$Y_1 = 6,31 - 9,85X_1 + 4,65X_2 - 4,47X_1 \times X_2 + 7,78X_1^2 + 0,78X_2^2 \quad (10)$$

Dobiveni koeficijenti determinacije provedene regresijskom analizom su: $R^2 = 0,9922$, $Adj-R^2 = 0,9791$, $Pred-R^2 = 0,9089$. Visoka vrijednost regresijskog koeficijenta determinacije (R^2) kao i prilagođenog koeficijenta determinacije ($Adj-R^2$) ukazuje da dobiveni model M1 zadovoljavajuće opisuje eksperimentalne podatke. Odnosno pogreška modela iznosi 0,78%, a 99,22% modela M1 adekvatno opisuje ponašanje sustava za promatrane parametre. Predvidljiv koeficijent determinacija ($Pred-R^2$) ukazuje koliko bi model dobro opisivao vrijednosti izvan

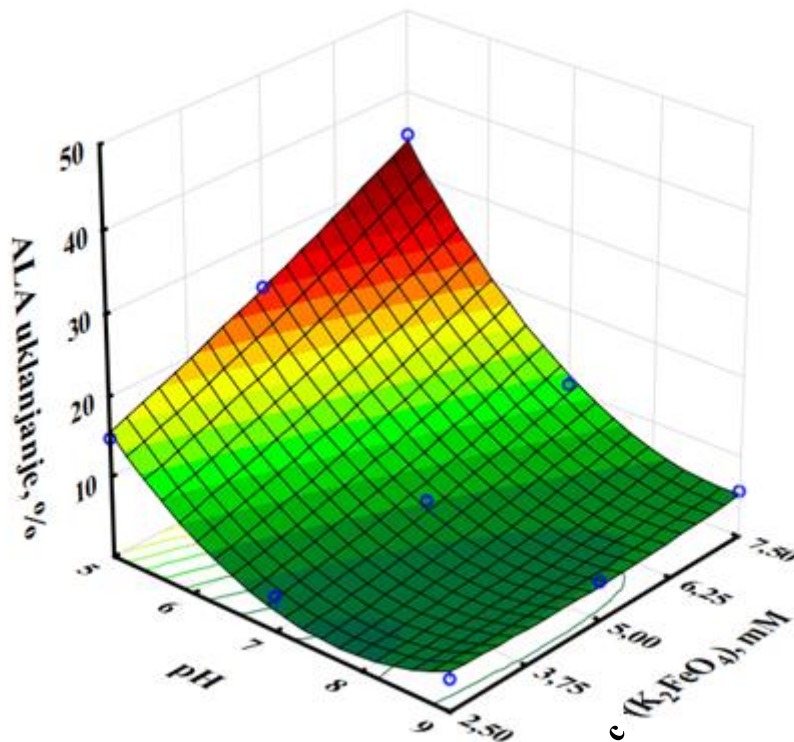
okvira testiranja. Dobivena vrijednost Pred- R^2 veća je od 0,85 te potvrđuje valjanost modela M1.

Provedena je analiza varijance (ANOVA) RSM modela M1(jedn. (10)) kako bi se proveo test procjene sposobnosti razvijenog modela za opisivanje varijabilnosti podataka odnosno njihove značajnosti. Rezultati analize varijance dani su u tablici 7.

Tablica 7. Analiza varijance RSM modela M1:

Parametri	<i>F</i>-vrijednost	<i>p</i>-vrijednost
Model	76,04	0,0023
X_1	242,04	0,0006
X_2	53,94	0,0052
$X_1 \times X_2$	33,31	0,0103
X_1^2	50,38	0,0058
X_2^2	0,51	0,5266

Provedeni *F*-test ukazuje na značajnost modela za opis eksperimentalnih podataka. S obzirom da je dobivena velika *F*-vrijednost za model 76,04, model M1 smatra se adekvatnim. Također, *p*-vrijednost za model je manja od 0,05 te iznosi $p=0,0023$ čime potvrđuje značajnost opisa varijabilnost zavisne varijable. Niske *p*-vrijednosti članova modela X_1 i X_2 ukazuju na utjecaj procesnih parametara pH i koncentracije K_2FeO_4 na uklanjanje alaklora iz vodene otopine. Odnosno, najsignifikantniji procesni parametar na uklanjanje alaklora je pH vrijednost vodene otopine. No, ukoliko se razmatra jednadžba modela M1, može se uočiti da je amplituda člana X_2 ($c(K_2FeO_4)/mM$) gotovo upola manja od amplitude člana X_1 (pH). Navedena činjenica dovodi do zaključka da je manji doprinos koncentracije K_2FeO_4 na uklanjanje alaklora iz vodene otopine. Kombinirani utjecaj procesnih parametara prikazan je na trodimenzionalnom (3D) prikazu na slici 17.



Slika 17. 3D dijagram utjecaja pH vrijednosti i koncentracije K_2FeO_4 na uklanjanje alaklora.

Razmatrajući dijagram na slici 17., uočava se da na proces uklanjanja alaklora iz otopine primjenom feratnog iona pogoduje niža vrijednost pH otopine. Pri pH=9 utjecaj koncentracije ferata nije toliko značajna na postotak uklonjenog alaklora, dok pri nižim vrijednostima pH (7 i 5) vidljivo je da sa porastom koncentracije ferata se ostvaruju veći postotci uklanjanja alaklora. Odnosno visoka koncentracija ferata pri niskom pH-u pogoduje uklanjanju alaklora. Koncentracija ferata nije značajna pri lužnatim uvjetima jer oksidacijski potencijal ferata nije dovoljan da bi vršio uspješno oksidacijsko djelovanje. Pri kiselim uvjetima raste oksidacijski potencijal ferata čime feratni ioni djeluju kao bolji oksidans na alaklor. Kao što je već rečeno ferat(VI) je stabilniji pri višim vrijednostima pH, a podložniji razgradnji pri nižim vrijednostima pH. Što dovodi da zaključka da se u kiselom mediju feratni ioni brže raspadaju pa impliciraju reakcije oksidacije alaklora, dok u lužnatom mediju djeluju suprotno. Također, može se uočiti da porastom koncentracije ferata raste postotak uklonjenog alaklora. Što je veća koncentracija K_2FeO_4 , veći je broj feratnih iona u otopine čime se pospešuje oksidacija alaklora. Pri najnižoj pH vrijednosti te najvišoj koncentraciji K_2FeO_4 ostvaruje se najučinkovitije uklanjanje alaklora iz otopine.

4.2 UKLANJANJE ATRAZINA

Cilj rada bio je ukloniti atrazin iz vodene otopine feratnim ionom procesima oksidacije i koagulacije te ispitati utjecaj procesnih parametara na postotak uklanjanja atrazina. Primjenom punog faktorskog plana eksperimenta na 3 razine ispituju se utjecaji procesnih parametara. U tablici 8. predložen je puni faktorski plan eksperimenta sa 2 nezavisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima. U navedenoj tablici predloženi su razmatrani procesni parametri, pH vrijednost vodene otopine koja je analizirana pri pH=5,7 i 9 i koncentraciji feratnog iona od 2,5 mM, 5,0 mM te 7,5 mM. Također, u navedenoj tablici je predložen i postotak uklanjanja atrazina ($X/\%$)

Tablica 8. Puni faktorski plan eksperimenta za proces uklanjanja atrazina:

Eksperimenti	Varijabla (X_1)		Varijabla (X_2)		$X(\text{atrazin})/\%$
	pH	kod	$c(\text{K}_2\text{FeO}_4)/\text{mM}$	kod	
1	5	-1	2,5	-1	19,73
2	7	0	2,5	-1	1,67
3	9	1	2,5	-1	0,72
4	5	-1	5,0	0	32,77
5	7	0	5,0	0	3,83
6	9	1	5,0	0	1,36
7	5	-1	7,5	1	39,20
8	7	0	7,5	1	6,43
9	9	1	7,5	1	1,15

Višeregresijska analiza matrice dizajna (MRA) obuhvaća regresijsku analizu nezavisnih varijabli (procesnih parametara-pH te $c(\text{K}_2\text{FeO}_4)$) i zavisne varijable (vrijednost konverzije alaklora) rezultirala je polinom drugog reda (model M2) za predviđanje ponašanja promatranog sustava:

$$Y_1 = 4,76 - 14,75X_1 + 4,11X_2 - 4,76X_1 \times X_2 + 11,85X_1^2 - 1,17X_2^2 \quad (11)$$

Dobiveni koeficijenti determinacije provedene regresijskom analizom su: $R^2 = 0,9924$, $\text{Adj-}R^2 = 0,9797$ i $\text{Pred-}R^2 = 0,9122$. Visoka vrijednost regresijskog koeficijenta determinacije (R^2) kao i prilagođenog koeficijenta determinacije ($\text{Adj-}R^2$) ukazuje da dobiveni model M2 zadovoljavajuće opisuje eksperimentalne podatke. Odnosno pogreška modela iznosi 0,76%, a 99,24% modela M1 adekvatno opisuje ponašanje sustava za promatrane parametre. Predvidljiv koeficijent determinacija ($\text{Pred-}R^2$) ukazuje koliko bi model dobro opisivao vrijednosti izvan

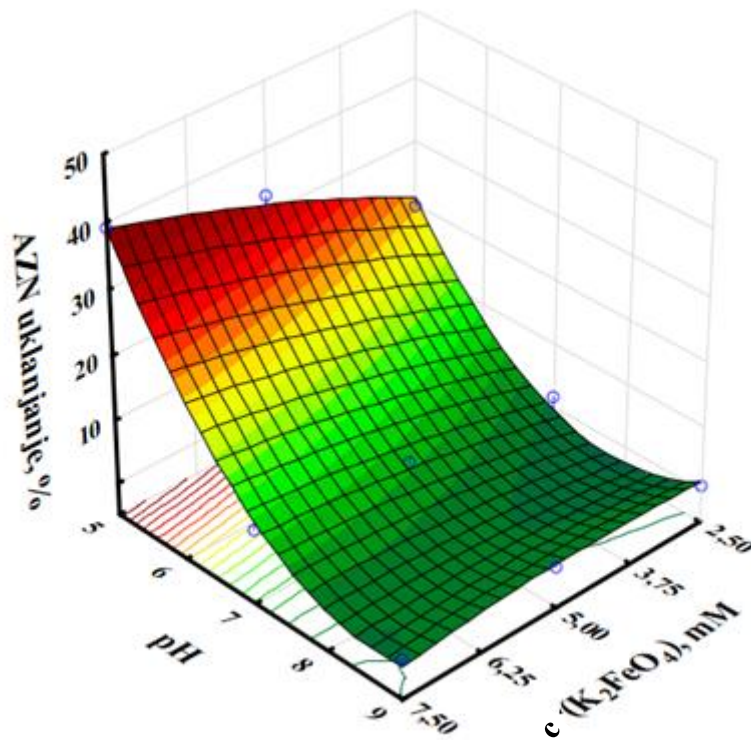
okvira testiranja. Dobivena vrijednost $Pred-R^2$ veća je od 0,85 te potvrđuje valjanost modela M1.

Provedena je analiza varijance (ANOVA) RSM modela M2(jedn. (11)) kako bi se proveo test procjene sposobnosti razvijenog modela za opisivanje varijabilnosti podataka odnosno njihove značajnosti. Rezultati analize varijance dani su u tablici 9.

Tablica 9. Analiza varijance RSM modela M2:

Parametri	F-vrijednost	p-vrijednost
Model	78,09	0,0022
X_1	286,16	0,0004
X_2	22,23	0,0181
$X_1 \times X_2$	19,88	0,0210
X_1^2	61,56	0,0043
X_2^2	0,60	0,4948

Provedeni F-test ukazuje na značajnost modela za opis eksperimentalnih podataka. S obzirom da je dobivena velika F -vrijednost za model 78,09, model M2 smatra se da adekvatnim. Također, p -vrijednost za model je manja od 0,05 te iznosi $p=0,0022$ čime potvrđuje značajnost opisa varijabilnost zavisne varijable. Niske p -vrijednosti članova modela X_1 i X_2 ukazuju na utjecaj procesnih parametara pH i koncentracije K_2FeO_4 na uklanjanje atrazina iz vodene otopine. Odnosno, najsignifikantniji procesni parametar na uklanjanje atrazina je pH vrijednost vodene otopine. No, ukoliko se razmatra jednadžba modela M2, može se uočiti da je amplituda člana X_2 ($c(K_2FeO_4)/mM$) gotovo trostruko manja od amplitude člana X_1 (pH). Navedena činjenica dovodi do zaključka da je manji doprinos koncentracije K_2FeO_4 na uklanjanje atrazina iz vodene otopine. Kombinirani utjecaj procesnih parametara prikazan je na trodimenzionalnom (3D) prikazu na slici 18.



Slika 18. 3D dijagram utjecaja pH vrijednosti i koncentracije K_2FeO_4 na uklanjanje atrazina.

Razmatrajući dijagram na slici 18., uočava se da na proces uklanjanja atrazina iz otopine primjenom feratnog iona pogoduje niža vrijednost pH otopine. Pri pH=9 utjecaj koncentracije ferata nije toliko značajna na postotak uklonjenog atrazina, dok pri nižim vrijednostima pH (7 i 5) vidljivo je da sa porastom koncentracije ferata se ostvaruju veći postotci uklanjanja atrazina. Odnosno visoka koncentracija ferata pri niskom pH-u pogoduje uklanjanju atrazina. Koncentracija ferata nije značajna pri lužnatim uvjetima jer oksidacijski potencijal ferata nije dovoljan da bi vršio uspješno oksidacijsko djelovanje. Pri kiselim uvjetima raste oksidacijski potencijal ferata čime feratni ioni djeluju kao bolji oksidans na atrazina. Kao što je već rečeno ferat(VI) je stabilniji pri višim vrijednostima pH, a podložniji razgradnji pri nižim vrijednostima pH. Što dovodi da zaključka da se u kiselim mediju feratni ioni brže raspadaju pa impliciraju reakcije oksidacije atrazina, dok u lužnatom mediju djeluju suprotno. Također, može se uočiti da porastom koncentracija ferata raste postotak uklonjenog atrazina. Što je veća koncentracija K_2FeO_4 , veći je broj feratnih iona u otopine čime se pospješuje oksidacija atrazina. Pri najnižoj pH vrijednosti te najvišoj koncentraciji K_2FeO_4 ostvaruje se najučinkovitije uklanjanje atrazina iz otopine

4.3 UKLANJANJE DIURONA

Cilj rada bio je ukloniti diuron iz vodene otopine feratnim ionom procesima oksidacije i koagulacije te ispitati utjecaj procesnih parametara na postotak uklanjanja diurona. Primjenom punog faktorskog plana eksperimenta na 3 razine ispituju se utjecaji procesnih parametara. U tablici 10. predočen je puni faktorski plan eksperimenta sa 2 nezavisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima. U navedenoj tablici predočeni su razmatrani procesni parametri, pH vrijednost vodene otopine koja je analizirana pri pH=5,7 i 9 i koncentraciji feratnog iona od 2,5 mM, 5,0 mM te 7,5 mM. Također, u navedenoj tablici je predočen i postotak uklanjanja diurona (X%)

Tablica 10. Puni faktorski plan eksperimenta za proces uklanjanja diurona:

Eksperimenti	Varijabla (X_1)		Varijabla (X_2)		X(diuron)/%
	pH	kod	c (K_2FeO_4)/ mM	kod	
1	5	-1	2,5	-1	11,69
2	7	0	2,5	-1	20,12
3	9	1	2,5	-1	10,84
4	5	-1	5,0	0	15,61
5	7	0	5,0	0	24,60
6	9	1	5,0	0	17,53
7	5	-1	7,5	1	20,62
8	7	0	7,5	1	34,48
9	9	1	7,5	1	26,25

Višeregresijska analiza matrice dizajna (MRA) obuhvaća regresijsku analizu nezavisnih varijabli (procesnih parametara-pH te c (K_2FeO_4)) i zavisne varijable (vrijednost konverzije alaklora) rezultirala je polinom drugog reda (model M3) za predviđanje ponašanja promatranog sustava:

$$Y_1 = 25,45 + 1,12X_1 + 6,45X_2 + 1,62X_1 \times X_2 - 9,31X_1^2 + 1,42X_2^2 \quad (12)$$

Dobiveni koeficijenti determinacije provedene regresijskom analizom su: $R^2 = 0,9926$, $Adj-R^2 = 0,9803$, $Pred-R^2 = 0,9273$. Visoka vrijednost regresijskog koeficijenta determinacije (R^2) kao i prilagođenog koeficijenta determinacije ($Adj-R^2$) ukazuje da dobiveni model M3 zadovoljavajuće opisuje eksperimentalne podatke. Odnosno pogreška modela iznosi 0,76%, a 99,24% modela M1 adekvatno opisuje ponašanje sustava za promatrane parametre. Predvidljiv koeficijent determinacija ($Pred-R^2$) ukazuje koliko bi model dobro opisivao vrijednosti izvan

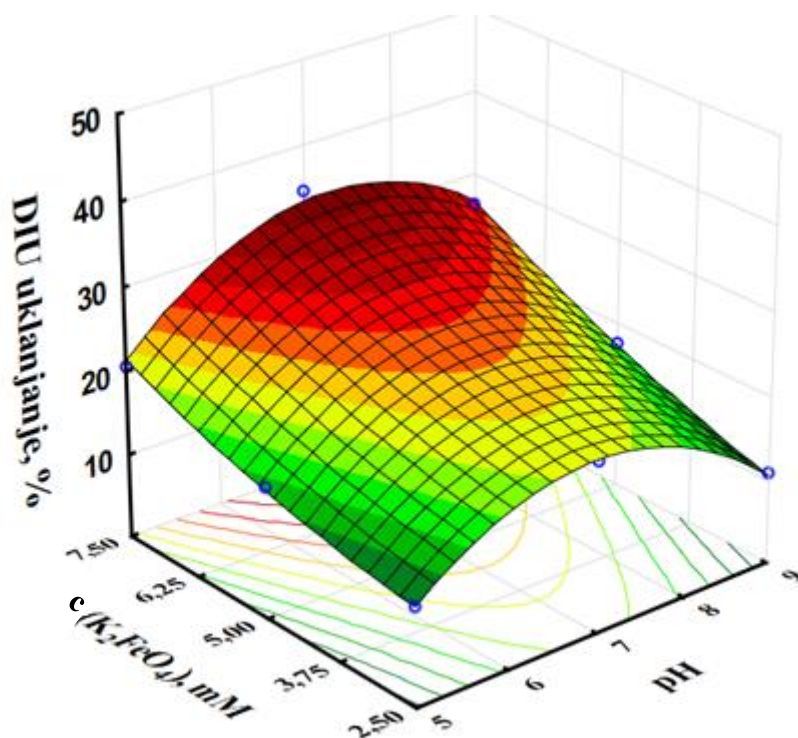
okvira testiranja. Dobivena vrijednost Pred- R^2 veća je od 0,85 te potvrđuje valjanost modela M1.

Provedena je analiza varijance (ANOVA) RSM modela M3(jedn. (12)) kako bi se proveo test procjene sposobnosti razvijenog modela za opisivanje varijabilnosti podataka odnosno njihove značajnosti. Rezultati analize varijance dani su u tablici 11.

Tablica 11. Analiza varijance RSM modela M3:

Parametri	<i>F</i>-vrijednost	<i>p</i>-vrijednost
Model	80,64	0,0021
X_1	6,78	0,0801
X_2	226,19	0,0006
$X_1 \times X_2$	9,51	0,0540
X_1^2	157,08	0,0011
X_2^2	3,65	0,1519

Provedeni F-test ukazuje na značajnost modela za opis eksperimentalnih podataka. S obzirom da je dobivena velika *F*-vrijednost za model 80,64 model M3 smatra se adekvatnim. Također, *p*-vrijednost za model je manja od 0,05 te iznosi $p=0,0021$ čime potvrđuje značajnost opisa varijabilnost zavisne varijable. Niska *p*-vrijednosti člana modela X_2 ukazuju na utjecaj procesnog parametara koncentracije K_2FeO_4 na uklanjanje diurona iz vodene otopine. Odnosno, najsignifikantniji procesni parametar na uklanjanje diurona je koncentracije K_2FeO_4 . S obzirom da je *p*-vrijednosti člana modela X_1 veća od 0,05, ukazuje da utjecaj procesnog parametara pH otopine nije toliko signifikantan na uklanjanje diurona iz vodene otopine. Kombinirani utjecaj procesnih parametara prikazan je na trodimenzionalnom (3D) prikazu na slici 19.



Slika 19. 3D dijagram utjecaja pH vrijednosti i koncentracije K_2FeO_4 na uklanjanje diurona.

Razmatrajući dijagram na slici 19, uočava se da na proces uklanjanja diurona iz otopine primjenom feratnog iona pogoduje vrijednost $pH=7$. Pri $pH=7$ porastom koncentracije ferata ostvaruje se najznačajniji, najviši postotci uklonjenog diurona, dok pri vrijednostima pH (9 i 5) vidljivo je da sa porastom koncentracije ferata postotci uklonjenog diurona poprimaju niže vrijednosti, odnosno učinkovitost koncentracije ferata pri $pH=5$ ili 9 opada. Zaključuje se da visoka koncentracija ferata pri neutralnom pH -u pogoduje uklanjanju diurona. Može se zaključiti da je diuron podložniji oksidaciji za navedeni raspon pH -a, unatoč činjenici da su feratni ioni bolji oksidansi u kiselim uvjetima, nego u neutralnom i lužnatom. Istaknuta je značajnost koncentracija ferata na raste postotak uklonjenog diurona. Što je veća koncentracija K_2FeO_4 , veći je broj feratnih iona u otopine čime se pospješuje oksidacija diurona. Pri neutralnom pH -u te najvišoj koncentraciji K_2FeO_4 ostvaruje se najučinkovitije uklanjanje diurona iz otopine

5. ZAKLJUČAK

Provedena su istraživanja uklanjanja triju mikroonečišćivala (alaklora, atrazina i diurona) iz vodene otopine feratnim ionom procesima oksidacije i koagulacije. Utvrđen je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti i koncentraciji feratnog iona. U tu svrhu izrađen je puni faktorski plan. Za opis ponašanja pojedinog sustava dobiveni su modeli. Metoda odzivnih površina (RSM) prikazuje kombinirani utjecaj procesnih parametara, a analizom varijancije RSM modela procjenjuje se sposobnost razvijenog modela i njegovih članova za opisivanje varijabilnosti podataka, odnosno njihove značajnosti. Uklanjanje alaklora iz vodene otopine feratnim ionom procesima oksidacije i koagulacije, razvijen je polinom drugog reda-model M1 koji dobro opisuje ponašanje sustava $R^2 = 0,9922$ za ispitivani raspon parametara. Na proces razgradnje alaklora znatno utječe pH vrijednost, dok koncentracija feratnog iona utječe u znatno manjoj mjeri. Pri najnižoj pH vrijednosti (pH=5) te najvišoj koncentraciji K_2FeO_4 ($c(K_2FeO_4) = 7,5$ mM) ostvaruje se najučinkovitije uklanjanje alaklora iz otopine.

Polinomni model M2, razvijen za uklanjanje atrazina iz vodene otopine feratnim ionom procesima oksidacije i koagulacije, dobro opisuje ponašanja sustava $R^2 = 0,9924$ za ispitivani raspon parametara. Slično kao u sustavu alaklora, promjena pH vrijednosti značajno utječe na postotak uklonjenog atrazina, dok koncentracija feratnog iona utječe u znatno manjoj mjeri. Pri najnižoj pH vrijednosti te najvišoj koncentraciji K_2FeO_4 ostvaruje se najučinkovitije uklanjanje atrazina iz otopine

Model M3 dobro opisuje ponašanja sustava $R^2 = 0,9926$ za ispitivani raspon parametara, koji je razvijen za uklanjanje diurona iz vodene otopine feratnim ionom procesima oksidacije i koagulacije. Utvrđeno je kako koncentracija feratnog iona značajno utječe na proces uklanjanja diurona, dok pH vrijednost nema značajan utjecaj. Pri neutralnom pH-u te najvišoj koncentraciji K_2FeO_4 ostvaruje se najučinkovitije uklanjanje diurona iz otopine

Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da se alaklor i atrazin najbolje razgrađuju pri niskoj pH vrijednosti i visokim koncentracijama feratnog iona, dok razgradnji diurona pogoduju uvjeti srednje pH vrijednosti i visoke koncentracije feratnog iona. Također, može se zaključiti da je diuron podložniji oksidaciji u odnosu na alaklor i atrazin. Navedeni zaključak proizlazi iz činjenice da bi se pri određenoj količini x kg ferata bez obzira na pH vrijednost, uklonila izvjesna količina diurona, dok kod alaklora i atrazina određena količina x kg ferata biti će povoljna za njihovo uklanjanje pri niskim pH vrijednostima, a za više pH vrijednosti ne bi se ostvarilo njihovo značajno uklanjanje.

6. SIMBOLI I KRATICE

Adj- R^2 - prilagođen koeficijenta determinacije

ANOVA- analiza varijance (eng. *analysis of variance*)

AOP- napredni oksidacijski procesi (eng. *advanced oxidation processes*)

BR pufer- Britton-Robinson pufer

DOE- metoda eksperimentalnog dizajna (eng. *design of experiments*)

E^0 - redoks potencijal

ε - slučajna pogreška

F -test- testira značajnost varijable X na varijablu Y; izražava se F -vrijednosti

HPLC- Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (eng. *high performance liquid chromatography*)

x-zavisna varijabla

k-faktor

p -pogreška; izražava se p -vrijednost

PCB- poliklorirani bifenil

POP- postojana organska onečišćivala (eng. *persistent organic pollutants*)

Pred- R^2 - Predvidljiv koeficijent determinacija

PTFE – poli(tetrafluoretilen)

R^2 - koeficijent determinacije

RSM- metoda odzivnih površina (eng. *Response Surface Methodology*)

y-zavisna varijabla

7. LITERATURA

1. Oki, T., Entekhabi, D., & Harrold, T. I. (2004). The global water cycle. *The State of the Planet: Frontiers and Challenges in Geophysics*, 225–237.
2. Pooja, D., Kumar, P., Singh, P., & Patil, S. (Eds.). (2020). *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material*. *Advanced Functional Materials and Sensors*.
3. Lesage, G. (2015). Persistent Organic Pollutant. *Encyclopedia of Membranes*, 1–2.
4. Jamieson, A. J., Malkocs, T., Piertney, S. B., Fujii, T., & Zhang, Z. (2017). Bioaccumulation of persistent organic pollutants in the deepest ocean fauna. *Nature Ecology & Evolution*, 1(3), 0051.
5. Ghernaout, D., Ghernaout, B., & Naceur, M. W. (2011). Embodying the chemical water treatment in the green chemistry—A review. *Desalination*, 271(1-3), 1–10.
6. Filipović I., Lipanović S., (1995). *Opća i anorganska kemija II.dio: Elementi 14.(IVB) skupine: Silicij*, Školska knjiga, 9, 619-1141.
7. [Water | H2O - PubChem \(nih.gov\)](#) (pristup 1.7.2023)
8. Demirbas, A. (2011). Waste management, waste resource facilities and waste conversion processes. *Energy Conversion and Management*, 52(2), 1280–1287.
9. Hassan Al-Taai, S. H. (2021). Water pollution Its causes and effects. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 790 (1), 012026.
10. [otpadne vode | Hrvatska enciklopedija](#) (pristup 2.7.2023)
11. Apu, A. (2018). *INTRODUCTION TO SEWAGE TREATMENT*.
12. Geary, P. (1998). *Domestic Wastewater - Treatment and Re-use*.
13. [Potrošnja vode u kućanstvu — Europska agencija za okoliš \(europa.eu\)](#) (pristup 2.7.2023)
14. Ghangrekar, M. M., & Chatterjee, P. (2018). Water Pollutants Classification and Its Effects on Environment. *Carbon Nanotubes for Clean Water*, 11–26.
15. Virkutyte, J. (2010). Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater. In *Water Intelligence Online* (Vol. 9).
16. Jones, K. C., & de Voogt, P. (1999). Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution*, 100(1-3), 209–221

17. Ivana K., Teuta M., Kristina K., Martina I., B. Šimić. (2012). Poliklorirani bifenili – toksičnost i rizici. *Croat. J. Food Sci. Technol*, 4(1), 71-80.
18. Langenbach, T. (2013). Persistence and Bioaccumulation of Persistent Organic Pollutants (POPs). *Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches*.
19. L. G. Wade Jr., *Organic Chemistry*, Pearson Prentice Hall, London, 2006.
20. Ahmad, T., Rafatullah, M., Ghazali, A., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Removal of Pesticides from Water and Wastewater by Different Adsorbents: A Review. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 28(4), 231–271.
21. Tirmenstein, M. A., & Mangipudy, R. (2014). Alachlor. *Encyclopedia of Toxicology*, 107–109.
22. [Alachlor | C14H20ClNO2 - PubChem \(nih.gov\)](#) (pristup 5.7.2023.)
23. Paule, A., Biaz, A., Leflaive, J., Lawrence, J. R., & Rols, J. L. (2015). Fate of the Herbicide Alachlor Exposed to Different Microbial Consortia in Aquatic Systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(2).
24. Liu, J. (2014). Atrazine. *Encyclopedia of Toxicology*, 336–338.
25. [Photosynthesis - Energy efficiency of photosynthesis | Britannica](#) (pristup 5.7.2023.)
26. [Atrazine | C8H14ClN5 - PubChem \(nih.gov\)](#) (pristup 5.7.2023.)
27. Liu, J. (2014). Diuron. *Encyclopedia of Toxicology*, 215–216.
28. [Diuron | C9H10Cl2N2O - PubChem \(nih.gov\)](#) (pristup 5.7.2023.)
29. Jatoi, A. S., Hashmi, Z., Adriyani, R., Yuniarto, A., Mazari, S. A., Akhter, F., & Mubarak, N. M. (2021). Recent trends and future challenges of pesticide removal techniques – A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105571.
30. Talaiekhosani, A., Bagheri, M., Talaei, M. R., & Jaafarzadeh, N. (2016). An Overview on Production and Applications of Ferrate(VI). In *Jundishapur Journal of Health Sciences*, 8(3).
31. Jiang, J.-Q. (2013). Advances in the development and application of ferrate(VI) for water and wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(2), 165–177.
32. Martinez S. (Zagreb-2021.) *Elektrokemija*, interne skripta.

33. Ghernaout, D., & Naceur, M. W. (2011). Ferrate(VI): In situ generation and water treatment – A review. *Desalination and Water Treatment*, 30(1-3), 319–332.
34. Teh, C. Y., Budiman, P. M., Shak, K. P. Y., & Wu, T. Y. (2016). Recent Advancement of Coagulation–Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(16), 4363–4389.
35. Žižek K. (Zagreb-2021.) Sustavi jediničnih operacija, interna skripta.
36. Bustillo-Lecompte, C. (Ed.). (2020). *Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects*. IntechOpen.
37. Deng, Yang; Zhao, Renzun (2015). *Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment*. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167-176.
38. Sheikhi, S., Dehghanzadeh, R., Maryamabadi, A., & Aslani, H. (2021). Chlorpyrifos removal from aqueous solution through sequential use of coagulation and advanced oxidation processes: By-products, degradation pathways, and toxicity assessment. In *Environmental Technology & Innovation* (Vol. 23, p. 101564). Elsevier BV.
39. Titchou, F. E., Zazou, H., Afanga, H., El Gaayda, J., Akbour, R. A., & Hamdani, M. (2021). Removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) from water and wastewater by adsorption and electrocoagulation process. In *Groundwater for Sustainable Development* (Vol. 13, p. 100575). Elsevier BV.
40. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772397622000144?via%3Dihub> (pristup 15.7.2023.)
41. McBeath, S. T., & Graham, N. J. D. (2021). Simultaneous electrochemical oxidation and ferrate generation for the treatment of atrazine: A novel process for water treatment applications. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 411, p. 125167). Elsevier BV.
42. Elnakar, H., & Buchanan, I. (2020). Treatment of Bypass Wastewater Using Novel Integrated Potassium Ferrate(VI) and Iron Electrocoagulation System. *Journal of Environmental Engineering*, 146(8), 04020075.
43. Britton, H. T. S., & Robinson, R. A. (1931). CXCVIII.—Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal. In *J. Chem. Soc.* (Vol. 0, Issue 0, pp. 1456–1462). Royal Society of Chemistry (RSC).

44. Kosar V. (Zagreb-2021.) Reakcijsko inženjerstvo i kataliza, interna skripta.
45. Das, A. K., & Dewanjee, S. (2018). Optimization of Extraction Using Mathematical Models and Computation. *Computational Phytochemistry*, 75–106.
46. Dizdar D. (Zagreb-2006.) Kvantitativne metode. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu.
47. [b.dvi \(srce.hr\)](http://b.dvi(srce.hr)) (pristup 20.7.2023.)
48. Czaplicki, S. (2013). Chromatography in Bioactivity Analysis of Compounds. *Column Chromatography*.
49. Francis R., Annick R. (1994.) *Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques*, Second edition.

ŽIVOTOPIS

Patricia Mijić [REDACTED] Završila je Osnovnu školu Milana Langa u Bregani. Nakon završetka osnovne škole, upisala je VII. gimnaziju u Zagrebu. Maturirala je 2017. godine te je iste godina upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, studij Kemija i inženjerstvo materijala. Preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala završila je 2021. sa završnim radom Mezoporozna silika-priprava i primjena pod mentorstvom prof.dr.sc. Ana Vrsalović Presečki. Diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala upisala je 2021. na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Diplomski rad Uklanjanje mikroonečišćivala iz vode primjenom ferata(VI) izradila je 2023. na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, pod mentorstvom doc.dr.sc. Marina Kovačića.