

# Fotolitička i fotokemijska razgradnja atrazina u cijevnom reaktoru

---

**Božiković, Borna**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

*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:149:813253>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-03**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Borna Božiković

**DIPLOMSKI RAD**

*Zagreb, rujan 2017.*

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Borna Božiković

FOTOLITIČKA I FOTOKEMIJSKA RAZGRADNJA ATRAZINA U  
CIJEVNOM REAKTORU

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:

prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

doc. dr. sc. Šime Ukić

doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

*Zagreb, rujan 2017.*

Ovaj rad je izrađen u sklopu projekta „*Modeliranje okolišnih aspekata napredne obrade voda za razgradnju prioriternih onečišćivala*“ Hrvatske zaklade za znanost na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

## SAŽETAK

Od dana kada je čovjek stvorio pesticide te ih počeo koristiti, oni su postali onečišćivala jer ih je izuzetno teško razgraditi prirodnim putem. Pesticidi imaju neka pozitivna svojstva no jednom kada uđu u vodeni sustav postaju problem zbog svog štetnog utjecaja. Zbog tih štetnih utjecaja, kako na čovjeka tako i na biljni i životinjski svijet, neki pesticidi uvršteni su na listu prioritarnih tvari *Direktive 2013/39/EU*, među njima i atrazin, te se njihova koncentracija u vodenom okolišu kontinuirano prati. Stoga proizlazi potreba za pronalaženjem učinkovitih, ali i ekološki prihvatljivih metoda za njihovo uklanjanje. Metode prvog i drugog stupnja obrade otpadnih voda nisu učinkovite za uklanjanje pesticida pa se sve više koriste napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced Oxidation Processes, AOP*) koji pokazuju bolju učinkovitost. Cilj ovog rada bio je primijeniti procese fotolize i fotooksidacije uz dodatak oksidansa (vodikov peroksid i natrijev persulfat) u cijevnom reaktoru za uklanjanje atrazina nacijspljenog u Zagrebačku vodovodnu vodu. Ispitan je utjecaj parametara procesa (protok i koncentracija oksidansa) na učinkovitost uklanjanja atrazina. Korištenjem kombinacije punog faktorskog plana i metode odzivnih površina (RSM) utvrđeno je da se maksimalno uklanjanje atrazina od 78,11 % postiže primjenom VUV/PS procesa pri protoku 0,6 L/min i koncentraciji persulfata 2 mM što je u skladu s vrijednostima predviđenim RSM modelom (78,68 %). Pokazano je da oba procesna parametra, protok i koncentracija oksidansa, imaju značajan utjecaj na učinkovitost uklanjanja atrazina.

**Ključne riječi:** atrazin, napredni oksidacijski procesi, fotoliza, fotooksidacija, metoda odzivnih površina

## ABSTRACT

Since the day when a man created pesticides and started using them, they became pollutants because it is extremely difficult to degrade them naturally. Pesticides have some positive characteristics but once they enter the aquatic system they become a problem because of their harmful effect. Because of that effects, on humans, plants and animals, some pesticides are included in the list of priority substances of Directive 2013/39/EU, including atrazine, and their concentration in the aquatic environment is continuously monitored. Therefore, there is a need to find effective, but also environmentally acceptable methods for removing them. Methods of first and second stage wastewater treatment are not effective for the removal of pesticides, so Advanced Oxidation Processes (AOPs) are increasingly used and shown to be more effective. The aim of this work was to apply photolysis and photooxidation processes with the addition of oxidants (hydrogen peroxide and sodium persulfate) in a tubular reactor for removing atrazine from Zagreb water supply. The influence of the process parameters (flow and concentration of oxidants) on the efficiency of atrazine removal was studied. Using a combination of full factor plan and response surface methodology (RSM), the maximum removal of atrazine of 78,11% was achieved by applying a VUV/PS process at a flow rate of 0,6 L/min and a persulfate concentration of 2 mM which was in accordance with the predicted values RSM model (78,68%). It has been shown that both process parameters, flow and concentration of oxidants have a significant effect on the efficiency of atrazine removal.

**Keywords:** atrazine, advanced oxidation processes, photolysis, photooxidation process, response surface methodology

# SADRŽAJ:

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. ONEČIŠĆENJE VODA.....	2
2.2. PRIORITETNA ONEČIŠĆIVALA.....	3
2.2.1. Atrazin.....	6
2.3. METODE OBRADJE VODE.....	7
2.3.1. Konvencionalni načini obrade.....	7
2.3.2. Napredni oksidacijski procesi.....	8
2.3.2.1. Fotoliza.....	9
2.3.2.2. Fotooksidacija.....	11
2.4. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTATA.....	12
2.4.1. Puni faktorski plan.....	12
2.4.2. Metoda odzivnih površina.....	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	15
3.1. KEMIKALIJE.....	15
3.2. INSTRUMENTI I ANALITIČKE METODE.....	15
3.2.1. Instrumenti.....	15
3.2.2. Analitičke metode.....	15
3.3. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA.....	17
3.4. DIZAJN EKSPERIMENTA.....	20
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	21
4.1. FOTOLIZA ATRAZINA.....	21
4.2. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA ATRAZINA U ZAGREBAČKOJ VODOVODNOJ VODI UV-C/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PROCESOM.....	22
4.3. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA ATRAZINA U ZAGREBAČKOJ VODOVODNOJ VODI VUV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PROCESOM.....	26
4.4. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA ATRAZINA U ZAGREBAČKOJ VODOVODNOJ VODI UV-C/PS PROCESOM.....	30
4.5. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA ATRAZINA U ZAGREBAČKOJ VODOVODNOJ VODI VUV/PS PROCESOM.....	34
4.6. USPOREDBA PROCESA U DEIONIZIRANOJ VODI I REALNOM SUSTAVU.....	38
5. ZAKLJUČAK.....	40
6. LITERATURA.....	41
ŽIVOTOPIS	

# 1. UVOD

Onečišćenje voda izuzetno je ozbiljan problem koji mnogi uzimaju zdravo za gotovo. Voda je na Zemlji život za ljude, biljke i životinje. Čini oko 70 % ljudskog tijela i zauzima oko 71 % Zemljine površine te se smatra simbolom prirodnog staništa i gospodarom planete Zemlje. Slatka voda sigurna za piće čini samo 2,5 % vode na našem planetu. Uzmemo li u obzir da je veliki dio vode nedostupan, tj. preduboko u podzemlju ili zarobljen u polarnim ledenjacima, unatoč novim metodama potrage i dobavljanja, ostaje nam samo oko 1 % vode dostupne za korištenje. Jednoj petini čovječanstva uskraćeno je korištenje čiste pitke vode samo zato što je siromašno i ne može pročistiti onečišćenu vodu. Hrvatska je zemlja koja je bogata pitkom vodom i gotovo sva njena voda dolazi iz podzemnih izvora. Čak je i u zakonu istaknuto kako uporaba podzemnih voda u svrhu pića, sanitarija i protupožarne zaštite ima prednost nad svim drugim svrhama. Svake godine potrošnja vode raste, a onečišćenje voda poprima sve ozbiljnije razmjere. Najveći onečišćivači voda su industrija i suvremena poljoprivreda. Kako se uzgoj hrane, koji nema za cilj ekološku proizvodnju, temelji na proizvodnji sve veće količine, takvi proizvođači se ne ustručavaju od korištenja umjetnih gnojiva i pesticida kako bi povećali prinose. Na taj način velike zemljišne površine bivaju onečišćene ovim supstancama koje se kišama odvede u tlo i onečišćuju podzemne izvore vode.<sup>1</sup>

Razvijanjem novih tehnologija i općim napretkom društva, vodeni okoliš postaje onečišćen različitim novo razvijenim kemijskim tvarima, tzv. novim onečišćivalima koja pokazuju veliku toksičnost, kao i njihovi metaboliti i razgradni produkti. Takva onečišćivala, uključujući pesticide, većinom su organskog podrijetla i postojana su u vodenom okolišu te to predstavlja veliki problem i izazov za njihovo uklanjanje. Tradicionalne fizikalne, biološke i kemijske metode obrade voda nisu učinkovite u uklanjanju novih onečišćivala, već se razvijaju nove, poput naprednih oksidacijskih procesa (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs), koje vrlo učinkovito uklanjaju onečišćenja koja se nalaze u niskim koncentracijama. Kombinacija direktne fotolize i reakcije sa HO• radikalima osigurava učinkovito uklanjanje velikog broja novih onečišćivala. Uobičajene tehnike su: samo UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>3+</sup>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>, UV/O<sub>3</sub>, UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, UV/TiO<sub>2</sub>, UV/Cl, i UV u kombinaciji s ostalim fotokatalizatorima. Zbog varijacija u strukturi, za svako onečišćivalo je potrebno naći optimalne uvjete za njihovo uklanjanje.<sup>2</sup>



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. ONEČIŠĆENJE VODA

Onečišćenje voda može se definirati na razne načine. Obično, predstavlja jednu ili više tvari koje se pojavljuju u vodi u tolikoj mjeri da štetno djeluju na ljude i životinje. Izvješće Ujedinjenih Naroda iz 1969. je na sljedeći način opisalo onečišćenje oceana: ljudsko unošenje, direktno ili indirektno, tvari ili energije u morsko okruženje u toj mjeri da rezultira štetnim utjecajima kao što su štetni utjecaji na ljudsko zdravlje, otežavanje morskih aktivnosti, smanjenje kvalitete morske vode i smanjenje sadržaja.<sup>3</sup>

Površinske vode i podzemne vode dva su tipa vodenih resursa na koje utječu onečišćivala. Također, postoje dva različita načina na koje se može pojaviti onečišćenje. Ako onečišćenje dolazi iz jednog mjesta, kao npr. tvornice, govorimo o onečišćenju iz točkastog izvora. Drugi način je kada onečišćenje dolazi iz više izvora te tada govorimo o onečišćenju iz netočkastog izvora ili o difuznom onečišćenju.<sup>3</sup> Točkaste izvore lako je pronaći, pratiti i kontrolirati, dok je netočkaste teško kontrolirati.<sup>4</sup> Neki od izvora onečišćenja voda su sljedeći: industrijski otpad, kanalizacija i otpadne vode, rudarske djelatnosti, odlaganje otpada u more, curenje ulja, spaljivanje fosilnih goriva, kemijska gnojiva i pesticidi, radioaktivni otpad, urbanizacija, odlagališta otpada, animalni otpad.<sup>5</sup>

Onečišćenja ne utječu samo na ljude uništavajući njihov respiratorni, kardiovaskularni i neurološki sustav, nego isto tako štetno utječu na prirodu, biljke, voće, povrće, rijeke, ribnjake, šume, životinje, o kojima ovisi ljudsko preživljavanje. Stoga je od ključne važnosti kontrolirati onečišćenja.<sup>4</sup> Postoje dva načina na koja možemo mjeriti kvalitetu vode. Prvi je da uzmemo uzorak vode i mjerimo koncentraciju različitih tvari koje sadrži. Ako je tvar koju detektiramo opasna ili u previsokoj koncentraciji, tada govorimo o onečišćenoj vodi. Takva mjerenja su poznata kao kemijski pokazatelji kakvoće vode. Drugi način mjerenja kakvoće vode uključuje ispitivanja riba, insekata i drugih organizama u vodi. Ukoliko postoji puno različitih vrsta u vodi vjerojatnije je da je dobre kvalitete. Takva mjerenja su poznata kao biološki pokazatelji kakvoće voda.<sup>3</sup>

U današnje vrijeme sve više zabrinjava činjenica da se niske koncentracije raznih organskih onečišćivala mogu pronaći i u izvorskim vodama što predstavlja rizik za okoliš i ljudsko

zdravlje. Neki tipovi organskih onečišćenja mogu se samo djelomično ukloniti konvencionalnim načinima pročišćavanja, stoga je ključno osigurati učinkovite procese pročišćavanja kako bi se izbjeglo onečišćenje izvora pitkih voda.<sup>6</sup>

## 2.2. PRIORITETNA ONEČIŠĆIVALA

Koncentracije različitih tvari u vodi u otopljenom, koloidnom ili suspendiranom obliku su obično niske, ali značajno variraju. Termin prioriteta onečišćivala odnosi se na popis od 126 specifičnih onečišćivala koji uključuju teške metale i specifične organske kemikalije. Prioritetna onečišćivala su podskup „toksičnih onečišćujućih tvari“ kako je definirano u Zakonu o čistim vodama (SAD). Ovim onečišćujućim tvarima dodijeljen je visoki prioritet za razvoj kriterija kvalitete vode i smjernica za ograničenje odlaganja jer se često nalaze u otpadnim vodama.<sup>7</sup>

Na listu prioriteta onečišćivala stavljaju se onečišćivala koja se nazivaju novim onečišćivalima. Nova onečišćivala se definiraju kao sintetske ili prirodne kemijske tvari koje se obično ne pojavljuju u okolišu, nastaju antropogenim djelovanjem, te mogu štetno djelovati na okoliš i ljudsko zdravlje. Trenutno postoji više od 700 novih onečišćivala, njihovih metabolita i razgradnih produkata prisutnih u europskom vodenom okolišu.<sup>8</sup>

Način na koji nova onečišćivala ulaze u vodeni okoliš ovisi o načinu njihove primjene i odlaganja. U okoliš ulaze zbog neadekvatnog odlaganja industrijskog i poljoprivrednog otpada, curenjem iz farmaceutskih tvrtki i slučajnim prolijevanjem. Sintezom novih kemijskih tvari, ili promjenom u njihovu korištenju, mogu se stvoriti novi izvori novih onečišćivala. Većina novih onečišćivala nije uključena u program stalnog praćenja, jer su metode njihove detekcije još u razvoju, pa je njihova sudbina, ponašanje i ekotoksičnost još uvijek nepoznata. Jednom kada dođu u vodeni okoliš, nova onečišćivala mogu biti široko rasprostranjena i akumulirati se u ljudskom i životinjskom tkivu te štetno djelovati na zdravlje.<sup>8</sup>

Europski parlament je u kolovozu 2013. usvojio *Direktivu 2013/39/EU* o izmjenama i dopunama *Direktiva 2000/60/EC* i *2008/105/EC* o prioritetnim tvarima u području vodne politike. Uz *Direktivu 2009/90/EC*, koja utvrđuje tehničke specifikacije za kemijske analize i praćenje stanja vode, određeni su osnovni zahtjevi o kvaliteti okoliša i voda na području

Europske Unije. Na listi *Direktive* iz 2013. nalazi se 45 prioriternih tvari, a njih 21 označena je kao prioriterno opasna tvar (Tablica 1.).<sup>9</sup>

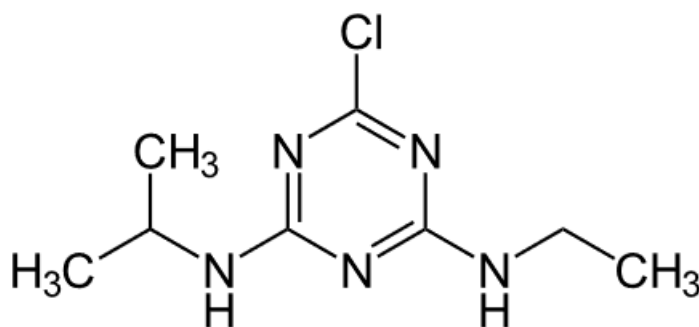
**Tablica 1.** Popis prioriternih tvari iz područja vodne politike Europske Unije.<sup>9</sup>

Broj	CAS broj	EU broj	Naziv prioriternih tvari	Utvrđena kao prioriterno opasna tvar
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alaklor	
(2)	120-12-7	204-371-1	Antracen	X
(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	X
(6)	7440-43-9	231-152-8	Kadmij i njegovi spojevi	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	Kloroalkani, C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub>	X
(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	X
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron	
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	X
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoroanten	
(16)	118-74-1	204-273-9	Heksaklorobenzen	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Heksaklorobutadien	X
(18)	608-73-1	210-168-9	Heksaklorocikloheksan	X
(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	X
(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	X
(25)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Oktilfenoli	
(26)	608-93-5	210-172-0	Pentaklorobenzen	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentaklorofenol	
(28)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Poliaromatski ugljikovodici	X

(29)	122-34-9	204-535-2	Simazin	
(30)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Tributilkositreni spojevi	X
(31)	12002-48-1	234-413-4	Triklorobenzeni	
(32)	67-66-3	200-663-8	Triklorometan	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluralin	X
(34)	115-32-2	204-082-0	Dikofol	X
(35)	1763-23-1	217-179-8	Perfluorooktan sulfonička kiselina i njezini derivati	X
(36)	124495-18-7	Ne primjenjuje se	Kinoksifen	X
(37)	Ne primjenjuje se	Ne primjenjuje se	Dioksini i spojevi poput dioksina	X
(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	X
(44)	76-44-8/1024-57-3	200-962-3/213-831-0	Heptaklor i heptaklor epoksid	X
(45)	886-50-0	212-950-5	Terbutrin	

### 2.2.1. Atrazin

Atrazin, 2-klor-4-etilamino-6-izopropilamino-1,3,5, triazin (IUPAC), (Slika 1.) je selektivni herbicid koji se već 30 godina koristi pri kontroli širokolisnih i uskolisnih korova. Primjenjuje se u 80 zemalja svijeta te je tržište atrazina doseglo vrijednost od 800 milijuna dolara godišnje. U SAD-u to je najkorišteniji herbicid za suzbijanje korova kod kukuruza, pamuka i šećerne trske. Zbog svoje pokretljivosti u tlu jedan je od najznačajnijih onečišćivača površinskih i podzemnih voda, mora te tla. Često se detektira u prirodnim vodama te je poznat njegov štetan utjecaj na reprodukciju vodenog biljnog i životinjskog svijeta.<sup>10,11</sup>



**Slika 1.** Kemijska struktura atrazina<sup>12</sup>

Iako je u Europskoj Uniji zabranjen još 2004., zbog svojeg konstantnog onečišćenja podzemnih voda, i dalje je jedan od najrasprostranjenijih herbicida u svijetu. Tako se u Sjedinjenim Američkim Državama svake godine upotrijebi oko 35 milijuna kilograma atrazina, unatoč nametnutim ograničenjima. Njegovi učinci na endokrini sustav, mogući karcinogeni učinak i epidemiološko povezivanje s niskom razinom spermija kod muškaraca doveli su do traženja zabrane korištenja atrazina u SAD-u.<sup>13</sup> Granična vrijednost izloženosti za atrazin po Hrvatskom pravilniku je 2 mg/m<sup>3</sup> te se smatra štetnim i opasnim za okoliš.<sup>14</sup>

## 2.3. METODE OBRADJE VODA

### 2.3.1. Konvencionalni načini obrade

Uobičajeno, obrađuju se otpadne vode koje se ispuštaju u prirodne prijemnike, no mogu se obrađivati i izvori voda ukoliko dođe do njihovog onečišćenja, a sve u svrhu zaštite zdravlja ljudi, životinja i okoliša. Otpadne vode se obrađuju da bi se uklonile toksične tvari, patogeni mikroorganizmi i da bi se povećala biorazgradivost prisutnog organskog opterećenja. Način obrade otpadnih voda ovisi o količini i sastavu otpadne vode, mogućnosti ponovne upotrebe ili ispuštanju u prirodne prijemnike te ekonomskoj isplativosti.<sup>15</sup> Ovisno svojstvima otpadne vode i potrebnog stupnja pročišćavanja razlikujemo:

- a) prethodni stupanj pročišćavanja,
- b) prvi stupanj pročišćavanja,
- c) drugi stupanj pročišćavanja,
- d) treći stupanj pročišćavanja.

Prethodni, prvi i drugi stupanj pročišćavanja nazivaju se i konvencionalni načini pročišćavanja.

Prethodni stupanj pročišćavanja je primjena radnji i postupaka kojima se iz otpadnih voda uklanjaju krupne netopive tvari (poput komada drveća, plastike, papira), raspršene i plutajuće otpadne tvari, kao i pijesak i šljunak. To se postiže upotrebom mehaničkih procesa (hvatači mehaničkih nečistoća poput rešetki i mreža).<sup>16,17</sup>

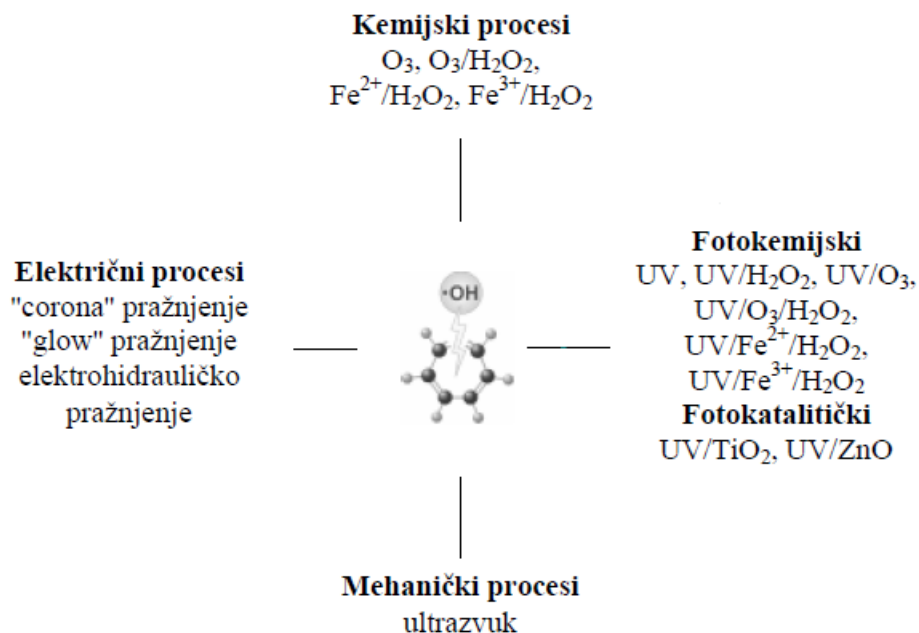
Prvi stupanj pročišćavanja je primjena fizikalnih i/ili kemijskih postupaka pročišćavanja otpadnih voda, kao što su sedimentacija i flotacija. Njima se iz vode uklanja najmanje 50% suspendiranih tvari, a vrijednost BPK<sub>5</sub> smanjuje barem za 20% od koncentracije ulazne vode. Dio organskog dušika i fosfora te teških metala vezanih za krute tvari se ukloni tijekom prvog stupnja pročišćavanja, ali koloidi i otopljene tvari zaostaju.<sup>16,17,18</sup>

Drugi stupanj pročišćavanja je primjena bioloških i/ili drugih postupaka pročišćavanja kojima se u otpadnim vodama smanjuje koncentracija suspendiranih tvari i BPK<sub>5</sub> ulazne vode za 70 do 90%, a koncentracija KPK za barem 75%. To se postiže kontroliranim dodavanjem i rastom posebnih mikroorganizama uz dodavanje potrebnog kisika za oksidaciju. U tu svrhu koriste se filtri sa nasađenim mikroorganizmima, rotirajući reaktori i procesi s aktivnim muljem. Cilj bioloških procesa je ukloniti organski ugljik te dušikove spojeve i fosfor.<sup>16,17,19</sup>

Treći stupanj pročišćavanja podrazumijeva primjenu fizikalno-kemijskih, bioloških i drugih postupaka kojima se u otpadnim vodama smanjuju koncentracije hranjivih tvari ulazne vode za najmanje 80%, odnosno uklanjaju i druge tvari u vrijednostima koje nije moguće postići primjenom drugog stupnja pročišćavanja. Kemijski procesi koji se koriste u trećem stupnju pročišćavanja mogu biti klasični procesi kemijske oksidacije i napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced Oxidation Processes*, AOP).<sup>16,17,18</sup>

### 2.3.2. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (eng. AOP) su kemijski procesi koji uključuju dovođenje kemijske energije, električne energije ili energije zračenja pri čemu nastaju vrlo reaktivni radikali, u većini slučajeva hidroksilni radikali,  $\text{HO}\cdot$ . To su čestice s vrlo visokim oksidacijskim potencijalom koje brzo i neselektivno reagiraju s većinom organskih tvari.<sup>20</sup> AOP-i se međusobno razlikuju prema vrsti procesa koji se odvija: fotokemijska degradacija procesa ( $\text{UV}/\text{O}_3$ ,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), fotokataliza ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , foto-Fenton) ili kemijski oksidacijski proces ( $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ).<sup>21</sup> Vrste AOP-a prikazane su na Slici 2.



**Slika 2.** Vrste naprednih oksidacijskih procesa<sup>23</sup>

Nedostaci naprednih oksidacijskih procesa su visoka cijena i specijalni zahtjevi s obzirom na sigurnost upotrebe vrlo reaktivnih kemikalija ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) i jakih izvora energije (UV lampe).<sup>21</sup>

U novije vrijeme sve se više istražuje i primjenjuje oksidacija vodikovim peroksidom, i to samim ili u kombinaciji s drugim reagensima. Prednost mu je povoljna cijena u odnosu na druge oksidanse, a uz to njegovim raspadom ne nastaju neki novi štetni nusprodukti, nego samo voda i kisik. Zbog svega toga koristi se u različite svrhe kao što su:

- priprava pitke vode – zajedno s UV zračenjem ili ozonom omogućava uklanjanje organskih nečistoća i neugodnih mirisa,
- kondicioniranje vode u kanalizaciji – koristi se proces kojim se uklanjaju sulfidi do sulfata i sumpora, uz to stvaranjem ozona omogućava se aeracija u slučaju nedostatka kisika
- obrada industrijskih komunalnih voda – koristi se za uklanjanje sintetskih bojila, cijanidnih i kromovih iona, klora, nitrita,
- obrada otpadnih plinova – upotrebljava se za uklanjanje različitih neugodnih mirisa (H<sub>2</sub>S i drugih sulfidnih organskih spojeva), uklanjanje SO<sub>2</sub>, kao i agresivnih organskih spojeva (npr. fenol, formaldehid).<sup>20</sup>

### 2.3.2.1. Fotoliza

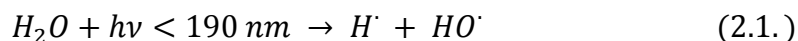
Fotoliza je kemijska razgradnja materijala pod utjecajem svjetlosti.<sup>22</sup> Postoje dva načina fotolize, direktna i indirektna fotoliza, te se obje odvijaju uz pomoć UV zračenja. UV zračenje se sastoji od energije od oko 300 kJ/Einstein (UV-A zračenje; 1 Einstein = 1 mol fotona) pa sve do 1200 kJ/Einstein (vakuum UV). U Tablici 2. prikazane su valne duljine i energije različitih tipova zračenja.

**Tablica 2.** Tipovi, valne duljine i energija različitih zračenja<sup>23</sup>

	$\lambda$ , nm	E, kJ mol <sup>-1</sup>
UV-A	400-315	299-380
UV-B	315-280	380-427
UV-C	280-200	427-598
VUV	200-100	598-1196



U dezinfekcijske i oksidacijske svrhe uglavnom se koristi UV-C zračenje te je najčešća upotreba valne duljine 254 nm koju je moguće postići niskotlačnom živinom lampom koju je 1901. godine razvio Hewitt.<sup>20</sup> Vakuumsko UV područje, VUV, (100 – 200 nm) od posebnog je značaja u primjeni naprednih oksidacijskih procesa za obradu voda. Voda apsorbira zračenje iz tog dijela spektra sukladno prikazanoj reakciji (2.1.):



pri čemu nastaju reaktivne vrste koje zatim mogu sudjelovati u razgradnji otopljenih tvari u vodi. Organski spojevi također apsorbiraju u VUV području, ali u vodenim otopinama glavninu VUV zračenja apsorbira voda zbog njene velike molarne koncentracije (55,5 mol/L) koja je u pravilu milijun puta viša od tipičnih koncentracija prisutnih otopljenih onečišćivala.<sup>23</sup>

Elektronski gledano, većina molekula se na sobnoj temperaturi nalazi u svom najnižem energetsom stanju koje se još naziva i osnovno stanje. Ako se molekula pobudi s UV zračenjem, ona prelazi u stanje više energije, tj. pobuđeno stanje, čime nastaju čestice s niskim oksidacijskim potencijalom (2.2.). Razlika energija između osnovnog i pobuđenog stanja ovisi o apsorbiranoj energiji  $h\nu$ , gdje  $h$  označava Planckovu konstantu, a  $\nu$  frekvenciju apsorbiranog zračenja. Molekula se u pobuđenom stanju zadržava vrlo kratko ( $10^{-9}$  do  $10^{-8}$  s), nakon čega se vraća u osnovno stanje ili razlaže, dajući različite molekule. Jednostavni mehanizam fotolize može se opisati na slijedeći način:



UV zračenje se najčešće upotrebljava za dezinfekciju vode, u svrhu uklanjanja patogena. Njegova upotreba za izravnu fotooksidaciju organskih tvari u vodenim otopinama vrlo je ograničena jer dotične organske tvari moraju učinkovito apsorbirati svjetlo potrebno za fotooksidaciju. Danas se UV zračenje primjenjuje gotovo uvijek u kombinaciji s nizom drugih AOP-a jer samo po sebi ima niz ograničenja.<sup>20</sup>

### 2.3.2.2. Fotooksidacija

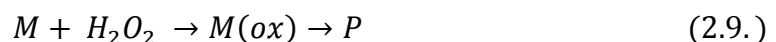
Fotooksidacija je proces u kojem pod sredstvom zračenja nastaju vrlo reaktivni radikali koji efikasno oksidiraju onečišćivala te ih na taj način uklanjaju iz otopine. Hidroksilni radikal može najjednostavnije nastati iz vodikovog peroksida direktnim fotokemijskim procesom (2.5.). Količina energije koja se oslobađa u ovom procesu je vrlo velika. Stehiometrijski nastaju dva hidroksilna radikala po jednom apsorbiranom kvantu energije:



U praksi najveći doseg kvantnog zračenja pogodan za razvijanje hidroksilnog radikala je 0,5 mol  $H_2O_2$ /Einstein. Ta se vrijednost naziva osnovna energija fotolize vodikovog peroksida. Ako se koristi energija veća od osnovne, dolazi do rekombinacije hidroksilnog radikala i nastajanja vodikovog peroksida prema:<sup>20</sup>

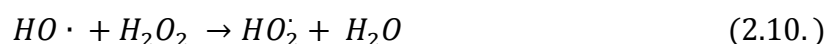


Fotooksidacijskim procesom UV/ $H_2O_2$  onečišćivalo M može se razgraditi putem tri mehanizma: direktna UV fotoliza (2.7.),  $HO \cdot$  radikalski mehanizam (2.8.) te direktna oksidacija peroksidom (2.9.).



UV/ $H_2O_2$  proces nalazi svoju primjenu u uklanjanju makro i mikro onečišćivala iz pitkih voda, uklanjanju nusprodukata dezinfekcije iz pitkih voda, razgradnji toksičnih onečišćivala niskih koncentracija u podzemnim vodama, obradi visokopterećenih otpadnih voda s ciljem detoksifikacije i povećanja biorazgradivosti.

Djelotvornost razgradnje onečišćivala M, UV/ $H_2O_2$  procesom ovisi o intenzitetu UV zračenja, pH otopine, koncentraciji vodikovog peroksida te o prirodi otopine supstrata. Povećanjem koncentracije  $H_2O_2$  raste djelotvornost procesa, ali do određene granice jer u većim koncentracijama  $H_2O_2$  može djelovati kao radikalski „scavenger“.<sup>23</sup>



## 2.4. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA

Provođenje eksperimenata podrazumijeva promjenu nezavisne varijable kako bi se procjenio utjecaj tih promjena na zavisnu varijablu. Taj postupak zahtjeva izradu plana eksperimenata i statističku obradu podataka. U tu svrhu koriste se metode statističkog planiranja eksperimenata. Primjenom eksperimentalnog dizajna smanjuje se broj eksperimenata zato što se predviđa ponašanje povezanih faktora u širokom rasponu varijabli te nije potrebno ispitivati sve kombinacije. Iz toga se iz malog broja eksperimentalnih podataka dobiva maksimalna količina mogućih informacija. Dobro dizajnirani eksperiment će imati jasno određen cilj, dobro definiranu mogućnost procjene pogreške, dovoljnu preciznost i mogućnost raspoznavanja različitih utjecaja korištenjem različitih matematičkih modela kao što su: nasumični blokovi (eng. *Randomized Blocks*), latinski kvadrati (eng. *Latin Squares*), puni faktorski plan (eng. *Full Factorial Plan*), frakcijski faktorski plan (eng. *Fractional Factorial Plan*), središnji kompoziti (eng. *Central Composite*) i drugi.<sup>24</sup>

Prvi korak u eksperimentalnom dizajniranju je odabir veličine, ili više njih, koja najbolje opisuje djelovanje sustava kao cjeline. Ta veličina je rezultat rada cijelog sustava i ona se naziva zavisna varijabla. Također, treba odrediti i one veličine čije promjene imaju utjecaj na zavisnu varijablu i one se nazivaju nezavisne varijable ili faktori,  $k$ . Broj vrijednosti koje faktor može poprimiti je ograničen i većinom mali. Faktori moraju biti diskretni, a mogu biti ili kvalitativni (kategorički) ili kvantitativni (numerički). Broj različitih vrijednosti koje nezavisna varijabla može poprimiti naziva se nivo,  $L$ . Broj i složenost eksperimenata ovisi o broju nezavisnih varijabli i broju različitih vrijednosti koje može poprimiti svaka od njih. Broj nivoa je obično jednak za sve nezavisne varijable, ali postoje metode statističkog planiranja eksperimenata koje omogućavaju različit broj nivoa za svaku varijablu.<sup>25</sup>

### 2.4.1. Puni faktorski plan

Puni faktorski plan je najčešće korištena metoda eksperimentalnog dizajna. Puni faktorski plan s dva nivoa, najjednostavnija forma, sastoji se od  $k$  faktora i dva nivoa za svaki faktor. Korištenjem izraza za računanje veličine uzorka  $N(L,k)=L^k$  za puni faktorski plan s dva nivoa dobije se matrica s  $2^k$  različitih eksperimenata. Ova dva nivoa nazivaju se gornji i donji i

obično se označavaju s +1 i -1. Vrijednost 0 pripisuje se točki u kojoj svi faktori imaju središnju vrijednost između njihovog gornjeg i donjeg nivoa. Nakon utvrđivanja broja potrebnih eksperimenata i njihovog provođenja, dobivene rezultate potrebno je obraditi i grafički prikazati. Za to se često koristi metoda odzivnih površina (eng. *Response Surface Methodology*, RSM).<sup>24</sup>

## 2.4.2. Metoda odzivnih površina

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

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (2.11.)$$

gdje  $\varepsilon$  predstavlja šum ili pogrešku uočenu u odgovoru  $y$ . Površina dobivena iz  $f(x_1, x_2)$  naziva se odzivna površina i može se prikazati grafički, kao trodimenzionalni graf ili kao graf kontura. Dva različita modela se obično koriste u metodi odzivnih površina, model prvog stupnja i model drugog stupnja. Češće se koristi model drugog stupnja jer može znatno poboljšati optimizacijski proces, dok model prvog stupnja to ne može zbog nedostatka interakcije varijabli i zakrivljenosti površine. Za slaganje modela drugog stupnja može se koristiti puni faktorski plan koji uključuje sve glavne utjecaje i međudjelovanja prema izrazu (2.12.):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon' \quad (2.12.)$$

gdje je:

- $y$  odabrani odziv procesa (zavisna varijabla)
- $k$  broj nezavisnih varijabli
- $x_1 \dots x_k$  kodirane nezavisne varijable
- $i$  i  $j$  indeks podataka u uzorku
- $\beta_0$  nulti član
- $\beta_i$  koeficijent linearnog utjecaja (prvog reda)
- $\beta_{ii}$  koeficijent kvadratnog utjecaja (drugog reda)
- $\beta_{ij}$  koeficijent interakcije

- $\varepsilon'$  nasumična pogreška koja dozvoljava odstupanja između predviđene i mjerene vrijednosti

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.<sup>26</sup>

## **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **3.1. KEMIKALIJE**

Pri izvođenju eksperimenata korištene su sljedeće kemikalije:

- Onečišćivalo  
Atrazin, Sigma-Aldrich, p.a.
- Pomoćne kemikalije  
metanol, CH<sub>3</sub>OH, HPLC čistoća, J.T.Baker  
deionizirana voda, vodljivost <0,1 μS/cm  
vodikov peroksid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%, Kemika, p.a.  
natrijev persulfat, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Kemika. p.a.

### **3.2. INSTRUMENTI I ANALITIČKE METODE**

#### **3.2.1. Instrumenti**

- HPLC, Serije 10  
Dozimat, DGU-14A, Shimadzu  
2 × pumpa, LC-10ADVP, Shimadzu  
UV detektor, SPD-M10AVP, Shimadzu  
Kolona, Waters- Xbridge C18 5 μm (15 cm × 4,6 mm), SAD  
Software, ClassVP, SHIMADZU, Japan

#### **3.2.2. Analitičke metode**

##### **Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti – eng. High-Pressure Liquid Chromatography (HPLC)**

Kromatografija je fizikalna metoda separacije u kojoj se komponente raspodjeljuju između dviju faza (stacionarne-kolone i mobilne-fluid) na temelju razlike u njihovoj interakciji sa stacionarnom fazom.

Princip rada HPLC-a je forsiranje prolaska analizirane tvari ili smjese kroz stupac (cijev punjenu materijalom sačinjenim od sitnih čestica, a time i velike površine) pumpanjem tekućine (mobilne faze) pod visokim tlakom kroz sam stupac. Postupak predviđa unošenje malog volumena uzorka u tok mobilne faze i na temelju specifičnih kemijskih i fizikalnih interakcija,

dolazi do različitog zadržavanja komponenata smjese. Vrijeme zadržavanja ovisi o prirodi tvari koja se analizira, stacionarnoj fazi i sastavu mobilne faze. Vrijeme u kojem se tvar eluira (dođe do kraja stupca) naziva se retencijsko vrijeme i karakteristično je za određenu tvar. Korištenje visokog tlaka povećava linearnu brzinu i daje komponentama manje vremena za zadržavanje, što poboljšava rezoluciju kromatograma. Koriste se uobičajena otapala, čista ili u bilo kojoj kombinaciji (npr. voda, metanol, organska otapala).<sup>27</sup> Za praćenje promjene koncentracije atrazina za vrijeme procesa u ovom radu korišten je tekućinski kromatograf Shimadzu series 10 prikazan na Slici 3.



**Slika 3.** HPLC uređaj, Shimadzu Series 10

### **3.3. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENATA**

U ovom radu cilj je bio odrediti optimalne uvjete razgradnje atrazina, ispitati utjecaj UV lampi (UV-C i VUV) na razgradnju atrazina te odrediti optimalne koncentracije dodanih oksidansa, vodikovog peroksida i natrijevog persulfata. Korištena je vodena otopina modelnog onečišćivala, atrazina, početne koncentracije 0,01 mM.

Plan rada bio je sljedeći:

- I. odrediti učinkovitost uklanjanja atrazina iz deionizirane vode samo uz pomoć UV-C lampe i VUV (vakuum UV) lampe pri tri različita protoka (0,6 L/min, 0,9 L/min, 1,2 L/min)
- II. provesti razgradnju atrazina prema punom faktorskom planu
- III. provesti razgradnju atrazina pomoću UV-C i VUV lampe uz dodatak oksidansa, vodikovog peroksida i natrijevog persulfata, u deioniziranoj vodi radi usporedbe sa realnim sustavom

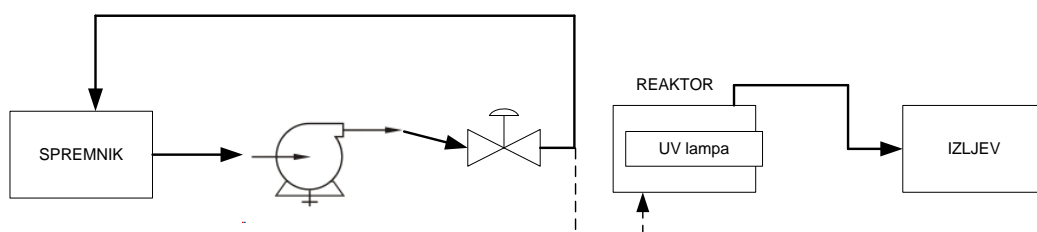
#### **I. odrediti učinkovitost uklanjanja atrazina fotolizom**

U spremnik volumena 20 L stavljena je deionizirana voda te je dodana određena odvaga atrazina (Tablica 3.). Eksperimenti su se provodili na pilot postrojenju. Pilot postrojenje se sastoji od spremnika, pumpe, rotametra i reaktora volumena 0,7 L te odvodne cijevi (Slika 5.). Kako bi se osigurala homogeniziranost, u prvom koraku je napravljena potpuna recirkulacija gdje je fotoreaktor odvojen od sustava (Slika 4.). Nakon 10 minuta recirkulacije, na rotametu se namjetio željeni protok, te je onečišćena voda puštena kroz fotoreaktor. U tom trenutku se uzeo početni uzorak, zagrijana lampa, UV-C ili VUV, se stavila u reaktor te se započinje s eksperimentom. Nakon što je prošlo 5 vremena zadržavanja uzima se uzorak te se na rotametu postavi protok za idući eksperiment.

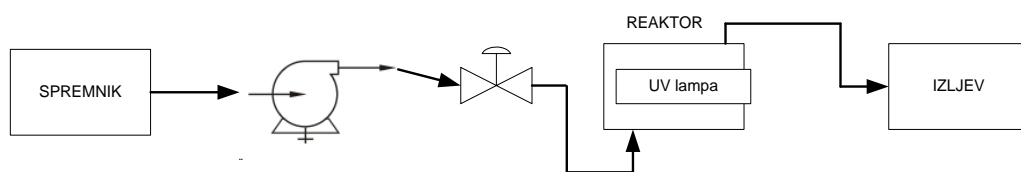


**Tablica 3.** Odvage atrazina i korištena lampa

eksperiment	m(atrazin) / g	lampa
1	0,0468	UV-C
2	0,0426	VUV



**Slika 4.** Shematski prikaz pilot postrojenja, recirkulacija



**Slika 5.** Shematski prikaz pilot postrojenja

## II. provođenje razgradnje atrazina

Nakon provedenih preliminarnih eksperimenata pristupljeno je provođenju eksperimenata u realnom sustavu. U Tablici 4. navedeni su podaci pomoću kojih su se provodili eksperimenti. Vodena otopina onečišćivala pripravljena je u Zagrebačkoj vodovodnoj vodi. Eksperimenti su provedeni prema postupku opisanom pod 3.3. I. uz dodatak oksidansa izravno u spremnik.

**Tablica 4.** Odvage atrazina i procesni uvjeti eksperimenata

eksperiment	m(atrazin) / g	lampa/oksidans	konc. oksidansa /mM
1	0,0422	UV-C/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1
2	0,0466		1,05
3	0,044		2
4	0,0446	VUV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1
5	0,0458		1,05
6	0,0439		2
7	0,0422	UV-C/PS	0,1
8	0,0438		1,05
9	0,0429		2
10	0,0438	VUV/PS	0,1
11	0,0432		1,05
12	0,0433		2

### III. razgradnja atrazina fotooksidacijom u deioniziranoj vodi

Nakon što su provedeni eksperimenti u realnom sustavu, pristupilo se provođenju eksperimenata u deioniziranoj vodi kako bi se utvrdio utjecaj „scavengera“ u Zagrebačkoj vodovodnoj vodi na proces. Pripremljena je modelna otopina onečišćivala volumena 10 L te su se eksperimenti provodili jednako kao i u prethodnom koraku, uz iznimku da se radilo samo pri jednom protoku (0,6 L/min). U Tablici 5. dani su podaci za provođenje eksperimenata.

**Tablica 5.** Odvage atrazina i procesni uvjeti preliminarnih eksperimenata

eksperiment	m(atrazin) / g	lampa/oksidans	konc. oksidansa /mM
1	0,0216	UV-C/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1
2	0,023		1,05
3	0,007		2
4	0,0211	UV-C/PS	0,1
5	0,0214		1,05
6	0,0216		2
7	0,0216	VUV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1
8	0,0219		1,05
9	0,0216		2
10	0,0205	VUV/PS	0,1
11	0,0225		1,05
12	0,0205		2

### 3.4. DIZAJN EKSPERIMENTA

Primjenom kombinacije empirijskog i statističkog pristupa provedena je procjena ključnih procesnih parametara (protok i koncentracija oksidansa) za uklanjanje atrazina iz Zagrebačke vodovodne vode. Za razvoj eksperimentalnog plana primijenjen je puni faktorski plan eksperimenata (FFP) s dvije numeričke varijable na tri razine. Eksperimenti su uključivali kombiniranje dva numerička faktora (protok i koncentracija oksidansa) na tri razine vrijednosti (Tablica 6.).

**Tablica 6.** Puni faktorski plan eksperimenata sa dvije numeričke varijable na tri razine

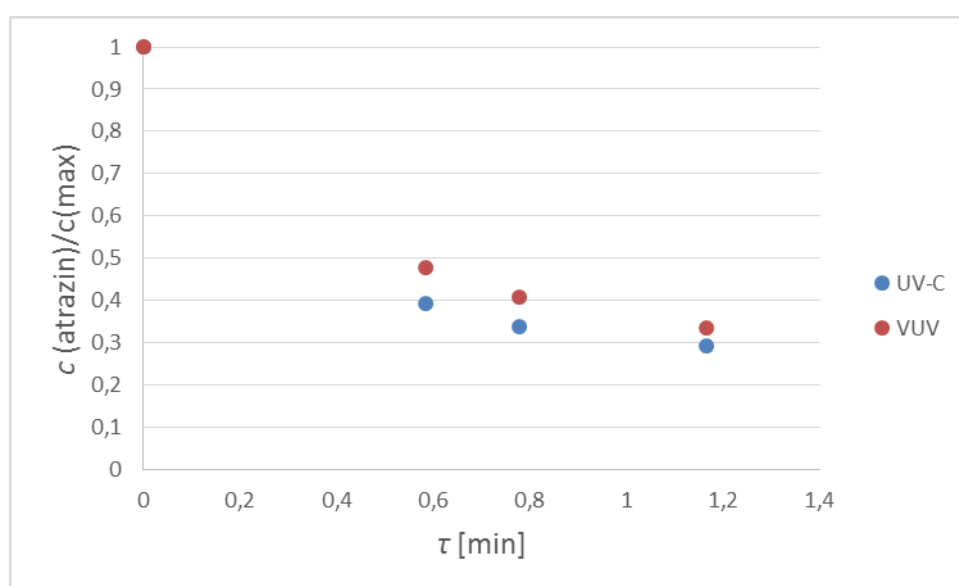
Procesni parametar	Kodirana vrijednost	Razina/raspon/vrste		
<i>numerički</i>		-1	0	1
protok	$X_1$	0,6	0,9	1,2
koncentracija oksidansa	$X_2$	1:10	1:105	1:200

Za razvoj modela bilo je potrebno prirodne (nekdirane) nezavisne varijable prevesti u kodirane vrijednosti na razine odgovarajuće odabranom eksperimentalnom dizajnu, u našem slučaju tri razine (-1, 0 i 1). Odabrani utjecaji za razgradnju atrazina koji se prate su protok ( $X_1$ ) i koncentracija dodanog oksidansa ( $X_2$ ).

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. FOTOLIZA ATRAZINA

Prvo je u radu napravljena fotoliza modelne otopine atrazina pomoću UV-C i VUV lampe. Modelna otopina je pripravljena tako da se u spremnik sa deioniziranom vodom, volumena 20 L, stavila određena odvaga atrazina kako bi koncentracija atrazina u otopini bila 0,01 mM.



**Slika 6.** Grafički prikaz uklanjanja atrazina pomoću UV-C i VUV lampe

Na Slici 6. vidljivo je da u deioniziranoj vodi VUV lampu nešto lošije uklanja atrazin od UV-C lampe što je potkrijepljeno i postotkom uklanjanja atrazina koji se kod UV-C lampe kreće u rasponu 60,0 – 70,0%, dok se kod VUV lampe kreće u rasponu 52,0 – 66,0%.

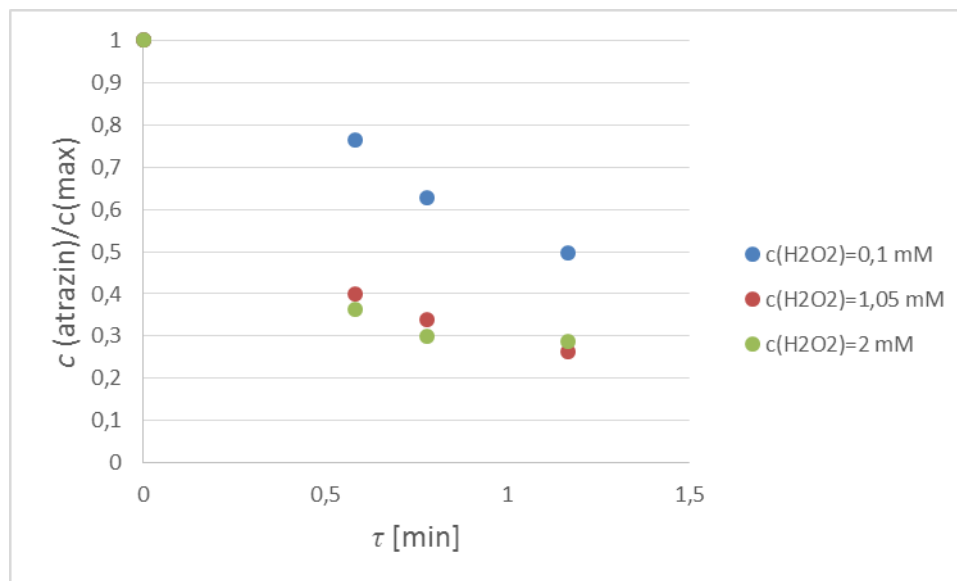
## 4.2. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA ATRAZINA U ZAGREBAČKOJ VODOVODNOJ VODI UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> PROCESOM

Nadalje, pristupilo se fotooksidacijskom uklanjanju atrazina iz Zagrebačke vodovodne vode UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom te utvrđivanju utjecaja procesnih parametara na učinkovitost obrade. U tu svrhu izrađen je puni faktorski plan eksperimenta na tri razine. Promatran je utjecaj procesnih parametara, protoka, čije su vrijednosti od 0,6 do 1,2 i koncentracije oksidansa, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, koja je izražena kao omjer koncentracije modelnog onečišćivala (M) i oksidansa, a nalazi se u rasponu od 1:10 do 1:200. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara nalaze se u Tablici 7.

**Tablica 7.** Puni faktorski plan eksperimenta s dvije neovisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima za M, izmjerene i modelom predviđene vrijednosti odziva procesa

eksp	Varijable				Odziv
	Varijabla 1, X <sub>1</sub>		Varijabla 2, X <sub>2</sub>		
	kod	[M]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	kod	protok	% uklanjanja atrazina
1	-1.00	1:10	-1.00	0,6	50,37
2	0.00	1:105	-1.00	0,6	72,71
3	1.00	1:200	-1.00	0,6	73,08
4	-1.00	1:10	0.00	0,9	37,31
5	0.00	1:105	0.00	0,9	64,74
6	1.00	1:200	0.00	0,9	71,91
7	-1.00	1:10	1.00	1,2	23,58
8	0.00	1:105	1.00	1,2	58,57
9	1.00	1:200	1.00	1,2	66,04

Grafički prikaz rezultata dan je na Slici 7. gdje su prikazane koncentracije atrazina za vrijeme trajanja procesa fotooksidacije UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom prema matrici eksperimenata.



**Slika 7.** Grafički prikaz uklanjanja atrazina UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom

Provođenjem fotooksidacijske razgradnje atrazina korištenjem UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom postiže se uklanjanje atrazina u rasponu od 50,4 – 73,3% (Tablica 7.). Zamijećeno je da se dodatkom peroksida postotak uklanjanja atrazina, u odnosu na UV-C fotolizu, povećao za par postotaka. No, kako se ovdje radilo o realnom sustavu, Zagrebačkoj vodovodnoj vodi, pretpostavlja se da se dodatkom peroksida postižu dosta bolji rezultati nego samom fotolizom. Iz grafičkog prikaza na Slici 7. možemo vidjeti da se najveći stupanj uklanjanja atrazina postiže pri najvišoj koncentraciji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> te najduljem vremenu zadržavanja, odnosno najmanjem protoku. Nadalje, vidljivo je da se najmanji stupanj uklanjanja atrazina postiže pri najnižoj koncentraciji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> te najkraćem vremenu zadržavanja, odnosno najvećem protoku. Isto tako, vidljivo je da se, neovisno o vremenu zadržavanja, najveći stupanj uklanjanja atrazina postiže pri najvišoj koncentraciji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dok se najmanji stupanj uklanjanja postiže pri najnižoj koncentraciji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Provedena je višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odziv (Tablica 7.), što je rezultiralo polinomom (4.1.) koji predstavlja matematički model **M** za predviđanje ponašanja promatranog sustava:

$$Y = 65.73 + 16.63 X_1 - 11.62 X_1^2 - 8.00 X_2 - 0.59 X_2^2 + 4.94 X_1 X_2 \quad (4.1.)$$

Provedena je analiza varijance ANOVA kao prvi test za procjenu sposobnosti razvijenog modela za opisivanje varijabilnosti podataka, odnosno njihove signifikantnosti.

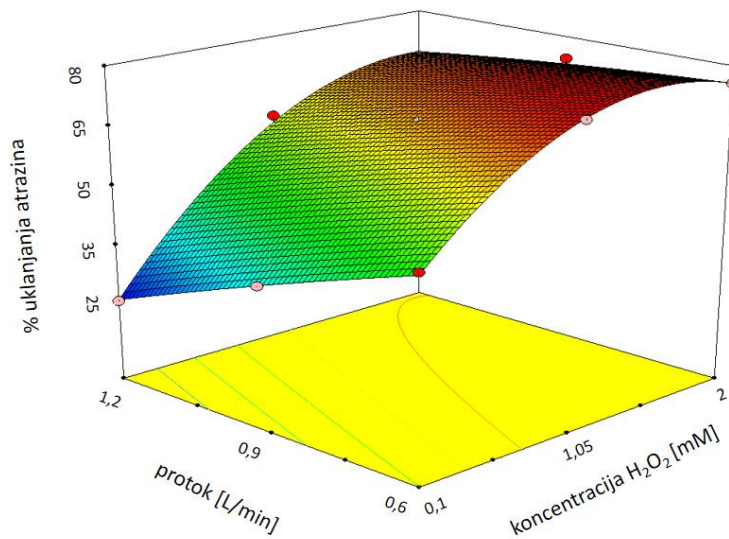
Rezultati analize su predstavljeni u Tablici 8. Na temelju izračunate vrijednosti Fischer  $F$ -testa koja za dobiveni model iznosi  $p=0,0004$ , možemo zaključiti da je **M** značajan, zbog navoda u literaturi koji drže da su modeli i/ili članovi modela značajni ukoliko im je vrijednost  $p<0,05$ .<sup>28</sup> U ovome modelu oba parametra, protok i koncentracija oksidansa, zadovoljavaju taj uvjet, stoga možemo zaključiti da oba parametra značajno utječu na postotak uklanjanja atrazina. Visoki regresijski koeficijent ( $R^2=0,9975$ ) u kombinaciji s visokim korigiranim regresijskim koeficijentom ( $R_{adj}^2=0,9932$ ) ukazuju na dobar odabir modela prilikom analize. Model opisuje 99,96% prikazanih podataka, a 0,04% može biti posljedica pogreške modela.

**Tablica 8.** Analiza varijance (ANOVA) metodom odzivnih površina za model **M** za predviđanje uklanjanja atrazina UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom

Faktori (kodirano)	Statistički podaci				
	SS	df	MSS	$F$	$p$
Model	2411.03	5	482.21	235.58	0.0004*
$X_1$	1658.97	1	1658.97	810.48	< 0.0001*
$X_1^2$	270.22	1	270.22	132.02	0.0014*
$X_2$	383.53	1	383.53	187.37	0.0008*
$X_2^2$	0.70	1	0.70	0.34	0.6002
$X_1 \times X_2$	97.61	1	97.61	47.69	0.0062*
Ostatak	6.14	3	2.05		
Ukupno	2417.17	8			

\* $p < 0.05$  se smatraju signifikantnima

Trodimenzionalni (3D) prikaz odzivnih površina služi da bi se vidio kombinirani utjecaj promatranih parametara na učinkovitost procesa. Takav prikaz procesa istraživanog u ovom radu dan je na Slici 8.



**Slika 8.** 3D dijagram odzivnih površina za utjecaj koncentracije  $H_2O_2$  i protoka na učinkovitost uklanjanja atrazina iz Zagrebačke vodovodne vode UV-C/ $H_2O_2$  procesom

Na 3D dijagramu iz oblika zakrivljene površine vidljivo je da na postotak uklanjanja atrazina oba parametra imaju značajan utjecaj. Kako se povećava protok vidljivo je da se postotak uklanjanja atrazina smanjuje. Isto tako je primjetno da se povećanjem koncentracije  $H_2O_2$  postotak uklanjanja atrazina povećava. Najveći stupanj uklanjanja atrazina postiže se pri protoku 0,6 L/min te koncentraciji  $H_2O_2$  1:200 koncentracije atrazina. To je i logično jer je pri tome protoku vrijeme zadržavanja najduže, a zbog povećane koncentracije  $H_2O_2$  ima i najviše  $OH\cdot$  radikala.

Optimalni uvjeti za postizanje maksimalnog postotka uklanjanja određeni su pomoću maksimuma polinoma drugog reda (4.1.) korištenjem programskog paketa Mathematica 10.0. Maksimalan postotak uklanjanja atrazina za UV-C/ $H_2O_2$  proces iznosi 76,08 % i postiže se pri protoku 0,6 L/min i koncentraciji oksidansa,  $H_2O_2$ , 1,52 mM.



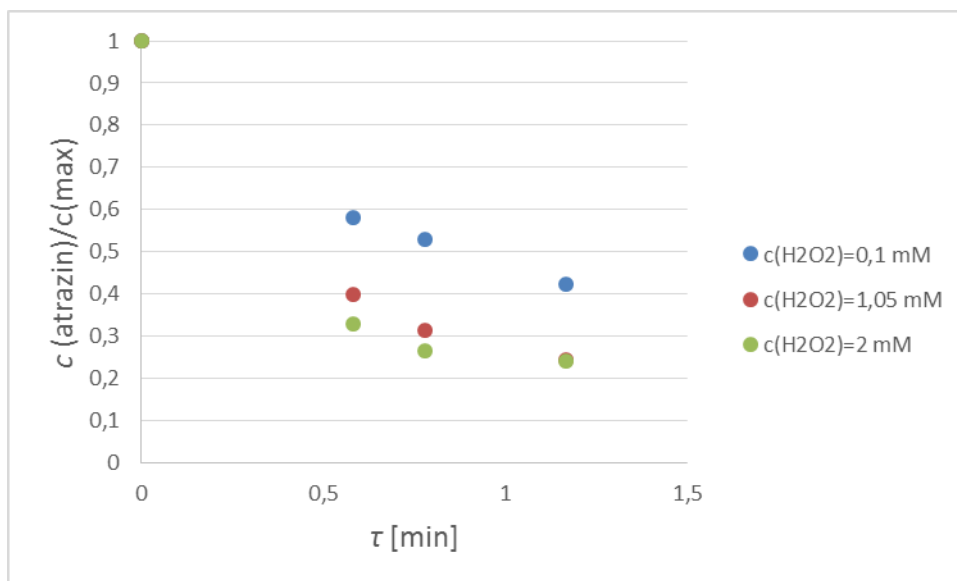
### 4.3. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA ATRAZINA U ZAGREBAČKOJ VODOVODNOJ VODI VUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> PROCESOM

Sljedeća na redu bila je fotooksidacija VUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom. U tu svrhu izrađen je puni faktorski plan eksperimenta na tri razine. Promatran je utjecaj procesnih parametara, protoka, čije vrijednosti variraju od 0,6 do 1,2 i koncentracije oksidansa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, koja je izražena kao omjer koncentracije modelnog onečišćivala (M) i oksidansa, a varirana je od 1:10 do 1:200. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara nalaze se u Tablici 9.

**Tablica 9.** Puni faktorski plan eksperimenta s dvije neovisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima za M, izmjerene i modelom predviđene vrijednosti odziva procesa

eksp	Varijable				Odziv
	Varijabla 1, X <sub>1</sub>		Varijabla 2, X <sub>2</sub>		% uklanjanja atrazina
	kod	[M]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	kod	protok	
1	-1.00	1:10	-1.00	0,6	59,21
2	0.00	1:105	-1.00	0,6	75,82
3	1.00	1:200	-1.00	0,6	77,87
4	-1.00	1:10	0.00	0,9	48,99
5	0.00	1:105	0.00	0,9	68,79
6	1.00	1:200	0.00	0,9	75,49
7	-1.00	1:10	1.00	1,2	44,07
8	0.00	1:105	1.00	1,2	60,22
9	1.00	1:200	1.00	1,2	69,77

Grafički prikaz rezultata dan je na Slici 9. gdje su prikazane koncentracije atrazina za vrijeme trajanja procesa fotooksidacije VUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom prema matrici eksperimenata.



**Slika 9.** Grafički prikaz uklanjanja atrazina VUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom

Provođenjem fotooksidacijske razgradnje atrazina korištenjem VUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom postiže se uklanjanje atrazina u rasponu od 44,07 – 77,87% (Tablica 9.). Zamijećeno je da se dodatkom peroksida postotak uklanjanja atrazina, u odnosu na VUV fotolizu, značajno povećao. Iz grafičkog prikaza na Slici 9. možemo vidjeti da se stupanj uklanjanja atrazina VUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom kretao gotovo jednako kao kod uklanjanja UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom. Stoga, mogu se izvući jednaki zaključci. Stupanj uklanjanja atrazina je bio najveći pri najvišoj koncentraciji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> te najduljem vremenu zadržavanja, dok je stupanj uklanjanja bio najmanji pri najnižoj koncentraciji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i najkraćem vremenu zadržavanja. Jednako kao i u slučaju UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa, kod VUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa neovisno o vremenu zadržavanja, najveći stupanj uklanjanja postizao se pri najvišim koncentracijama H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Provedena je višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odziv (Tablica 9.), što je rezultiralo polinomom (4.2.) koji predstavlja matematički model **M** za predviđanje ponašanja promatranog sustava:

$$Y = 68.23 + 11.81 X_1 - 5.70 X_1^2 - 6.47 X_2 + 0.07 X_2^2 + 1.76 X_1 X_2 \quad (4.2.)$$

Provedena je analiza varijance ANOVA kao prvi test za procjenu sposobnosti razvijenog modela za opisivanje varijabilnosti podataka, odnosno njihove signifikantnosti. Rezultati analize su predstavljeni u Tablici 10. Na temelju izračunate vrijednosti Fischer *F*-testa koja za dobiveni model iznosi  $p=0,0035$ , možemo zaključiti da je **M** značajan, zbog navoda u literaturi koji drže da su modeli i/ili članovi modela značajni ukoliko im je vrijednost  $p < 0,05$ .<sup>28</sup> U ovome modelu oba parametra, protok i koncentracija oksidansa, zadovoljavaju taj uvjet,

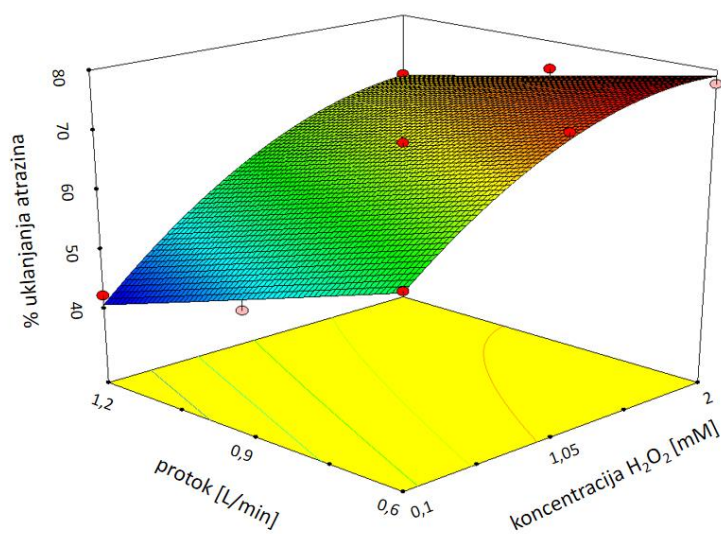
stoga možemo zaključiti da oba parametra značajno utječu na postotak uklanjanja atrazina. Visoki regresijski koeficijent ( $R^2=0,9897$ ) u kombinaciji s visokim korigiranim regresijskim koeficijentom ( $R_{adj}^2=0,9725$ ) ukazuju na dobar odabir modela prilikom analize. Model opisuje 99,65% prikazanih podataka, a 0,35% može biti posljedica pogreške modela.

**Tablica 10.** Analiza varijance (ANOVA) metodom odzivnih površina za model **M** za predviđanje uklanjanja atrazina VUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom

Faktori (kodirano)	Statistički podaci				
	SS	df	MSS	<i>F</i>	<i>p</i>
Model	1165.82	5	233.16	57.48	0.0035*
$X_1$	836.94	1	836.94	206.31	0.0007*
$X_1^2$	65.06	1	65.06	16.04	0.0279*
$X_2$	251.37	1	251.37	61.96	0.0043*
$X_2^2$	0.008	1	0.008	0.002	0.9658
$X_1 \times X_2$	12.45	1	12.45	3.07	0.1781
Ostatak	12.17	3	4.06		
Ukupno	1177.99	8			

\* $p < 0.05$  se smatraju signifikantnima

Trodimenzionalni (3D) prikaz odzivnih površina služi da bi se vidio kombinirani utjecaj promatranih parametara na učinkovitost procesa. Takav prikaz procesa istraživanog u ovom radu dan je na Slici 10.



**Slika 10.** 3D dijagram odzivnih površina za utjecaj koncentracije  $H_2O_2$  i protoka na učinkovitost uklanjanja atrazina iz Zagrebačke vodovodne vode VUV/ $H_2O_2$  procesom

Na 3D dijagramu iz oblika zakrivljene površine vidljivo je da na postotak uklanjanja atrazina oba parametra imaju značajan utjecaj. Kako se povećava protok vidljivo je da se postotak uklanjanja atrazina smanjuje. Isto tako je primjetno da se povećanjem koncentracije  $H_2O_2$  postotak uklanjanja atrazina povećava. Najveći stupanj uklanjanja atrazina postiže se pri protoku 0,6 L/min te koncentraciji  $H_2O_2$  1:200 koncentracije atrazina. To je i logično jer je pri tome protoku vrijeme zadržavanja najduže, a zbog povećane koncentracije  $H_2O_2$  ima i najviše  $OH\cdot$  radikala.

Optimalni uvjeti za postizanje maksimalnog postotka uklanjanja određeni su pomoću maksimuma polinoma drugog reda (4.2.) korištenjem programskog paketa Mathematica 10.0. Maksimalan postotak uklanjanja atrazina za VUV/ $H_2O_2$  proces iznosi 79,20 % i postiže se pri protoku 0,6 L/min i koncentraciji oksidansa,  $H_2O_2$ , 1,88 mM.

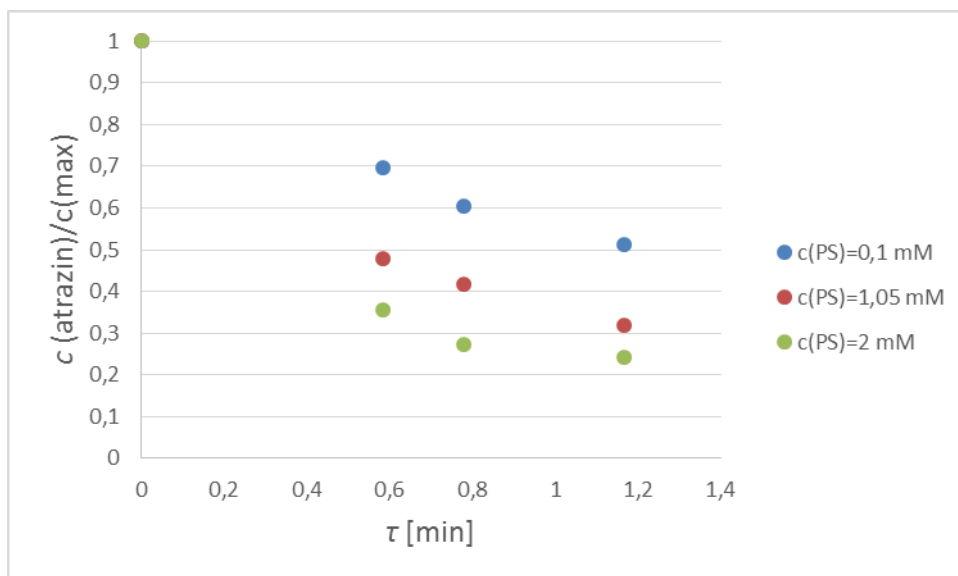
#### 4.4. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA ATRAZINA U ZAGREBAČKOJ VODOVODNOJ VODI UV-C/PS PROCESOM

U ovome dijelu cilj rada bio je ukloniti onečišćenje, atrazin, iz Zagrebačke vodovodne vode UV-C/PS procesom, te pritom utvrditi utjecaj procesnih parametara na učinkovitost obrade. U tu svrhu izrađen je puni faktorski plan eksperimenta na tri razine. Promatran je utjecaj procesnih parametara, protoka, čije vrijednosti variraju od 0,6 do 1,2 i koncentracije oksidansa persulfata (PS), koja je izražena kao omjer koncentracije modelnog onečišćivala (M) i oksidansa, a varirana je od 1:10 do 1:200. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara nalaze se u Tablici 11.

**Tablica 11.** Puni faktorski plan eksperimenta s dvije neovisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima za **M**, izmjerene i modelom predviđene vrijednosti odziva procesa

eksp	Variable				Odziv
	Varijabla 1, $X_1$		Varijabla 2, $X_2$		
	kod	[M]:[PS] (mM)	kod	protok	% uklanjanja atrazina
1	-1.00	1:10	-1.00	0,6	53,58
2	0.00	1:105	-1.00	0,6	70,05
3	1.00	1:200	-1.00	0,6	77,40
4	-1.00	1:10	0.00	0,9	45,33
5	0.00	1:105	0.00	0,9	60,98
6	1.00	1:200	0.00	0,9	74,65
7	-1.00	1:10	1.00	1,2	36,92
8	0.00	1:105	1.00	1,2	55,13
9	1.00	1:200	1.00	1,2	67,01

Grafički prikaz rezultata dan je na Slici 11. gdje su prikazane koncentracije atrazina za vrijeme trajanja procesa fotooksidacije UV-C/PS procesom prema matrici eksperimenata.



**Slika 11.** Grafički prikaz uklanjanja atrazina UV-C/PS procesom

Provođenjem fotooksidacijske razgradnje atrazina korištenjem UV-C/PS procesom postiže se uklanjanje atrazina u rasponu od 36,93 – 77,40% (Tablica 11.). Zamijećeno je da se dodatkom persulfata postotak uklanjanja atrazina, u odnosu na UV-C fotolizu, povećao. Iz grafičkog prikaza na Slici 11. možemo vidjeti da se, jednako kao i kod dodatka peroksida, najveći stupanj uklanjanja atrazina postiže pri najvišim koncentracijama persulfata i najduljem vremenu zadržavanja, odnosno najsporijem protoku. Jednako tako je vidljivo da se najmanji stupanj uklanjanja atrazina postiže pri najnižoj koncentraciji persulfata i najkraćem vremenu zadržavanja. Isto tako, vidljivo je da se, neovisno o vremenu zadržavanja, najveći stupanj uklanjanja atrazina postiže pri najvišoj koncentraciji persulfata, dok se najmanji stupanj uklanjanja postiže pri najnižoj koncentraciji persulfata.

Provedena je višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odziv (Tablica 11.), što je rezultiralo polinomom (4.3.) koji predstavlja matematički model **M** za predviđanje ponašanja promatranog sustava:

$$Y = 62.26 + 13.87 X_1 - 2.90 X_1^2 - 6.99 X_2 - 0.31 X_2^2 + 1.57 X_1 X_2 \quad (4.3.)$$

Provedena je analiza varijance ANOVA kao prvi test za procjenu sposobnosti razvijenog modela za opisivanje varijabilnosti podataka, odnosno njihove signifikantnosti. Rezultati analize su predstavljeni u Tablici 12. Na temelju izračunate vrijednosti Fischer *F*-testa koja za dobiveni model iznosi  $p=0,0009$ , možemo zaključiti da je **M** značajan, zbog navoda u literaturi koji drže da su modeli i/ili članovi modela značajni ukoliko im je vrijednost  $p < 0,05$ .<sup>28</sup> U ovome modelu oba parametra, protok i koncentracija oksidansa, zadovoljavaju taj uvjet,

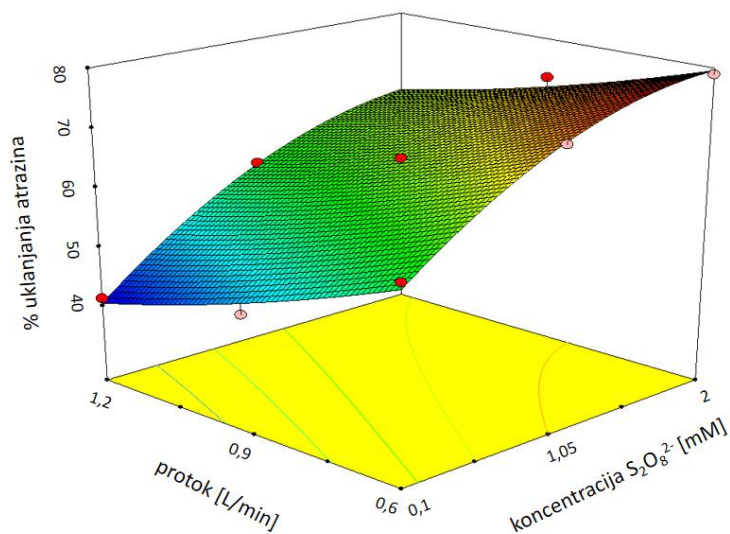
stoga možemo zaključiti da oba parametra značajno utječu na postotak uklanjanja atrazina. Visoki regresijski koeficijent ( $R^2=0,9958$ ) u kombinaciji s visokim korigiranim regresijskim koeficijentom ( $R_{adj}^2=0,9888$ ) ukazuju na dobar odabir modela prilikom analize. Model opisuje 99,91% prikazanih podataka, a 0,09% može biti posljedica pogreške modela.

**Tablica 12.** Analiza varijance (ANOVA) metodom odzivnih površina za model **M** za predviđanje uklanjanja atrazina UV-C/PS procesom

Faktori (kodirano)	Statistički podaci				
	SS	df	MSS	<i>F</i>	<i>p</i>
Model	1474.69	5	294.94	142.87	0.0009*
$X_1$	1154.32	1	1154.32	559.17	0.0002*
$X_1^2$	16.84	1	16.84	8.16	0.0648
$X_2$	293.53	1	293.53	142.19	0.0013*
$X_2^2$	0.19	1	0.19	0.092	0.7817
$X_1 \times X_2$	97.61	1	97.61	47.69	0.0062*
Ostatak	6.19	3	2.06		
Ukupno	1480.88	8			

\* $p < 0.05$  se smatraju signifikantnima

Trodimenzionalni (3D) prikaz odzivnih površina služi da bi se vidio kombinirani utjecaj promatranih parametara na učinkovitost procesa. Takav prikaz procesa istraživanog u ovom radu dan je na Slici 12.



**Slika 12.** 3D dijagram odzivnih površina za utjecaj koncentracije PS i protoka na učinkovitost uklanjanja atrazina iz Zagrebačke vodovodne vode UV-C/PS procesom

Na 3D dijagramu iz oblika zakrivljene površine vidljivo je da na postotak uklanjanja atrazina oba parametra imaju značajan utjecaj. Kako se povećava protok vidljivo je da se postotak uklanjanja atrazina smanjuje. Isto tako je primjetno da se povećanjem koncentracije persulfata postotak uklanjanja atrazina povećava. Najveći stupanj uklanjanja atrazina postiže se pri protoku 0,6 L/min te koncentraciji PS 1:200 koncentracije atrazina. To je i logično jer je pri tome protoku vrijeme zadržavanja najduže, a zbog povećane koncentracije persulfata ima i najviše  $\text{SO}_4^{2-}$  radikala.

Optimalni uvjeti za postizanje maksimalnog postotka uklanjanja određeni su pomoću maksimuma polinoma drugog reda (4.3.) korištenjem programskog paketa Mathematica 10.0. Maksimalan postotak uklanjanja atrazina za UV-C/PS proces iznosi 78,34 % i postiže se pri protoku 0,6 L/min i koncentraciji oksidansa,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , 2 mM.



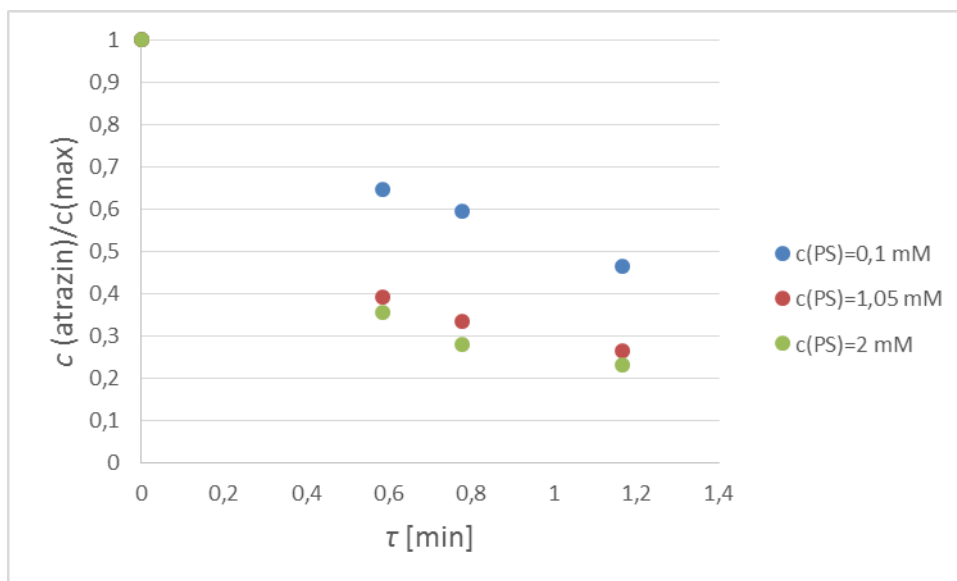
## 4.5. FOTOOKSIDATIVNA OBRADA ATRAZINA U ZAGREBAČKOJ VODOVODNOJ VODI VUV/PS PROCESOM

Na kraju, pristupilo se fotooksidaciji atrazina u Zagrebačkoj vodovodnoj vodi VUV/PS procesom, te se pritom utvrđivao utjecaj procesnih parametara na učinkovitost obrade. U tu svrhu izrađen je puni faktorski plan eksperimenta na tri razine. Promatran je utjecaj procesnih parametara, protoka, čije vrijednosti variraju od 0,6 do 1,2 i koncentracije oksidansa persulfata (PS), koja je izražena kao omjer koncentracije modelnog onečišćivala (M) i oksidansa, a varirana je od 1:10 do 1:200. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara nalaze se u Tablici 13.

**Tablica 13.** Puni faktorski plan eksperimenta s dvije neovisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima za **M**, izmjerene i modelom predviđene vrijednosti odziva procesa

eksp	Varijable				Odziv
	Varijabla 1, X <sub>1</sub>		Varijabla 2, X <sub>2</sub>		% uklanjanja atrazina
	kod	[M]:[PS] (mM)	kod	protok	
1	-1.00	1:10	-1.00	0,6	61,22
2	0.00	1:105	-1.00	0,6	73,38
3	1.00	1:200	-1.00	0,6	78,11
4	-1.00	1:10	0.00	0,9	50,32
5	0.00	1:105	0.00	0,9	66,44
6	1.00	1:200	0.00	0,9	73,39
7	-1.00	1:10	1.00	1,2	46,05
8	0.00	1:105	1.00	1,2	60,64
9	1.00	1:200	1.00	1,2	66,39

Grafički prikaz rezultata dan je na Slici 13. gdje su prikazane koncentracije atrazina za vrijeme trajanja procesa fotooksidacije VUV/PS procesom prema matrici eksperimenata.



**Slika 13.** Grafički prikaz uklanjanja atrazina VUV/PS procesom

Provođenjem fotooksidacijske razgradnje atrazina korištenjem VUV/PS procesom postiže se uklanjanje atrazina u rasponu od 46,05 – 78,11% (Tablica 13.). Zamijećeno je da se dodatkom persulfata postotak uklanjanja atrazina, u odnosu na VUV fotolizu, dosta povećao. Iz grafičkog prikaza na Slici 13. možemo vidjeti da se, jednako kao i kod dodatka peroksida, najveći stupanj uklanjanja atrazina postiže pri najvišim koncentracijama persulfata i najduljem vremenu zadržavanja, odnosno najsporijem protoku. Jednako tako je vidljivo da se najmanji stupanj uklanjanja atrazina postiže pri najnižoj koncentraciji persulfata i najkraćem vremenu zadržavanja. Isto tako, vidljivo je da se, neovisno o vremenu zadržavanja, najveći stupanj uklanjanja atrazina postiže pri najvišoj koncentraciji persulfata, dok se najmanji stupanj uklanjanja postiže pri najnižoj koncentraciji persulfata.

Provedena je višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odziv (Tablica 13.), što je rezultiralo polinomom (4.4.) koji predstavlja matematički model **M** za predviđanje ponašanja promatranog sustava:

$$Y = 66.22 + 10.05 X_1 - 4.24 X_1^2 - 6.60 X_2 + 0.91 X_2^2 + 0.86 X_1 X_2 \quad (4.4.)$$

Provedena je analiza varijance ANOVA kao prvi test za procjenu sposobnosti razvijenog modela za opisivanje varijabilnosti podataka, odnosno njihove signifikantnosti. Rezultati analize su predstavljeni u Tablici 14. Na temelju izračunate vrijednosti Fischer *F*-testa koja za dobiveni model iznosi  $p=0,0022$ , možemo zaključiti da je **M** značajan, zbog navoda u literaturi koji drže da su modeli i/ili članovi modela značajni ukoliko im je vrijednost  $p < 0,05$ .<sup>28</sup> U ovome modelu oba parametra, protok i koncentracija oksidansa, zadovoljavaju taj uvjet,

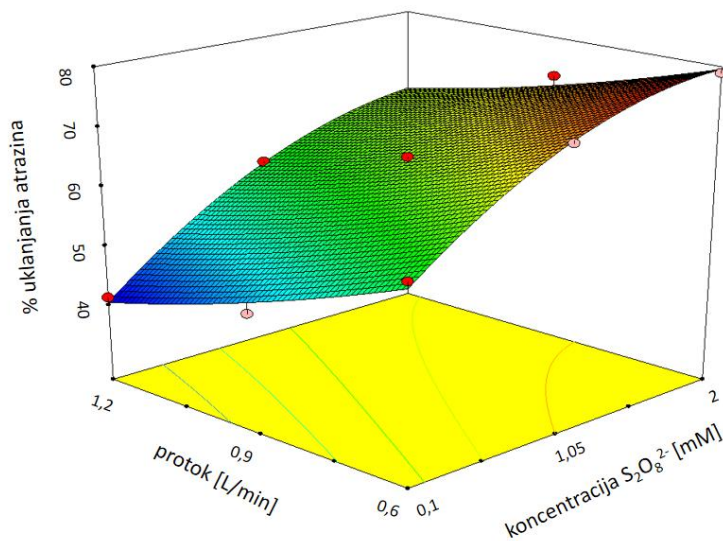
stoga možemo zaključiti da oba parametra značajno utječu na postotak uklanjanja atrazina. Visoki regresijski koeficijent ( $R^2=0,9924$ ) u kombinaciji s visokim korigiranim regresijskim koeficijentom ( $R_{adj}^2=0,9799$ ) ukazuju na dobar odabir modela prilikom analize. Model opisuje 99,78% prikazanih podataka, a 0,22% može biti posljedica pogreške modela.

**Tablica 14.** Analiza varijance (ANOVA) metodom odzivnih površina za model **M** za predviđanje uklanjanja atrazina VUV/PS procesom

Faktori (kodirano)	Statistički podaci				
	SS	df	MSS	<i>F</i>	<i>p</i>
Model	908.35	5	181.67	78.84	0.0022*
$X_1$	606.07	1	606.07	263.01	0.0005*
$X_1^2$	35.96	1	35.96	15.60	0.0289
$X_2$	261.69	1	261.69	113.57	0.0018*
$X_2^2$	1.66	1	1.66	0.72	0.0289
$X_1 \times X_2$	2.97	1	2.97	1.29	0.3385
Ostatak	6.91	3	2.30		
Ukupno	915.27	8			

\* $p < 0.05$  se smatraju signifikantnima

Trodimenzionalni (3D) prikaz odzivnih površina služi da bi se vidio kombinirani utjecaj promatranih parametara na učinkovitost procesa. Takav prikaz procesa istraživanog u ovom radu dan je na Slici 14.



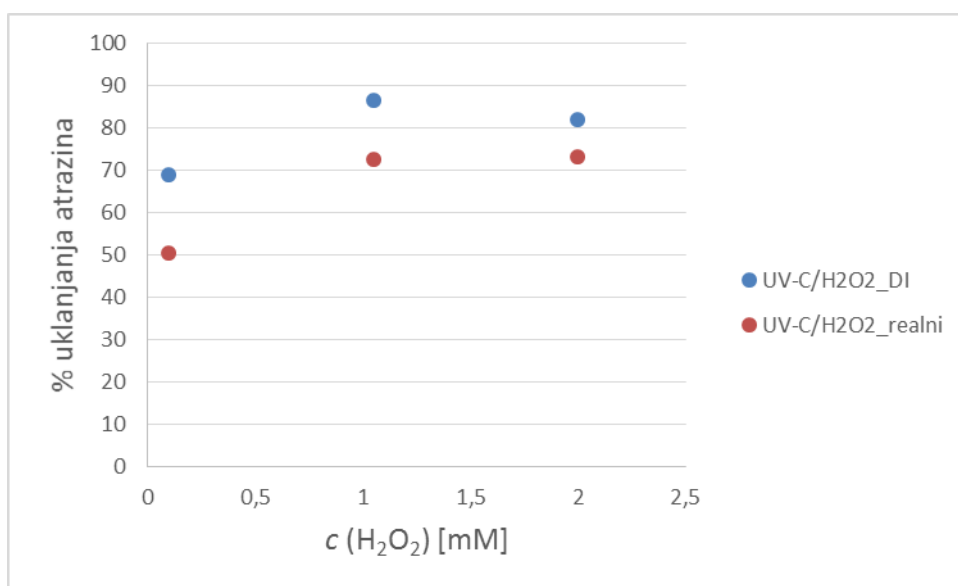
**Slika 14.** 3D dijagram odzivnih površina za utjecaj koncentracije PS i protoka na učinkovitost uklanjanja atrazina iz Zagrebačke vodovodne vode VUV/PS procesom

Na 3D dijagramu iz oblika zakrivljene površine vidljivo je da na postotak uklanjanja atrazina oba parametra imaju značajan utjecaj. Kako se povećava protok vidljivo je da se postotak uklanjanja atrazina smanjuje. Isto tako je primjetno da se povećanjem koncentracije persulfata postotak uklanjanja atrazina povećava. Najveći stupanj uklanjanja atrazina postiže se pri protoku 0,6 L/min te koncentraciji PS 1:200 koncentracije atrazina. To je i logično jer je pri tome protoku vrijeme zadržavanja najduže, a zbog povećane koncentracije persulfata ima i najviše  $\text{SO}_4^{2-}$  radikala.

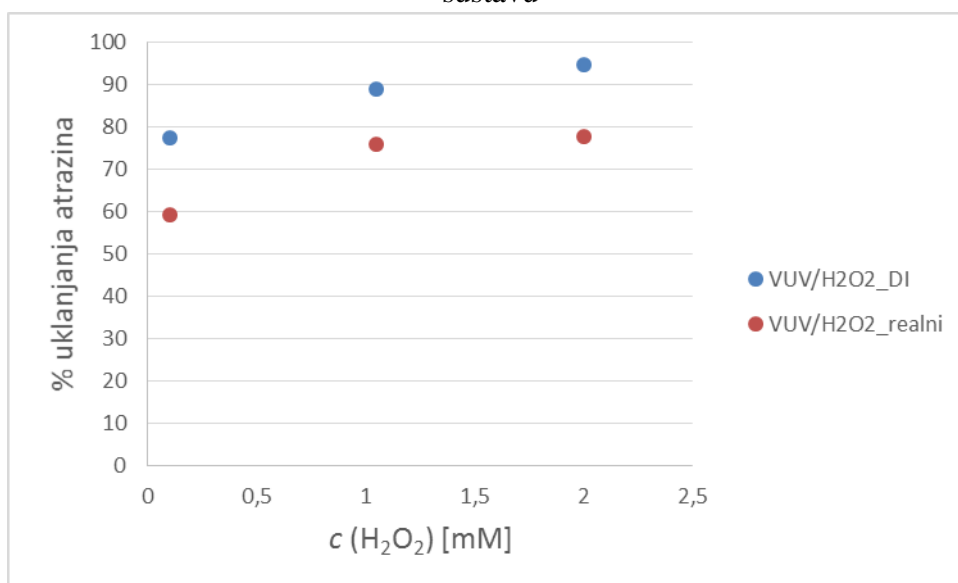
Optimalni uvjeti za postizanje maksimalnog postotka uklanjanja određeni su pomoću maksimuma polinoma drugog reda (4.4.) korištenjem programskog paketa Mathematica 10.0. Maksimalan postotak uklanjanja atrazina za VUV/PS proces iznosi 78,68 % i postiže se pri protoku 0,6 L/min i koncentraciji oksidansa,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , 2 mM.

## 4.6. USPOREDBA PROCESA U DEIONIZIRANOJ VODI I REALNOM SUSTAVU

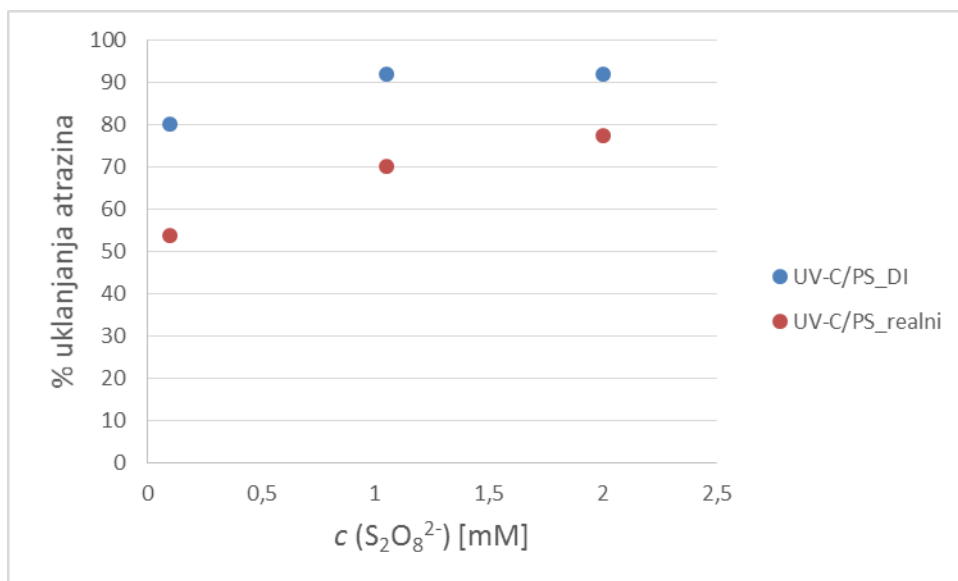
Cilj je bio utvrditi utjecaj „scavengera“ na proces u realnom sustavu. Na sljedećim slikama, (Slika 15., Slika 16., Slika 17., Slika 18.), prikazane su usporedbe procesa u deioniziranoj vodi i Zagrebačkoj vodovodnoj vodi. Svi rezultati su prikazani pri konstantnom protoku od 0,6 L/min.



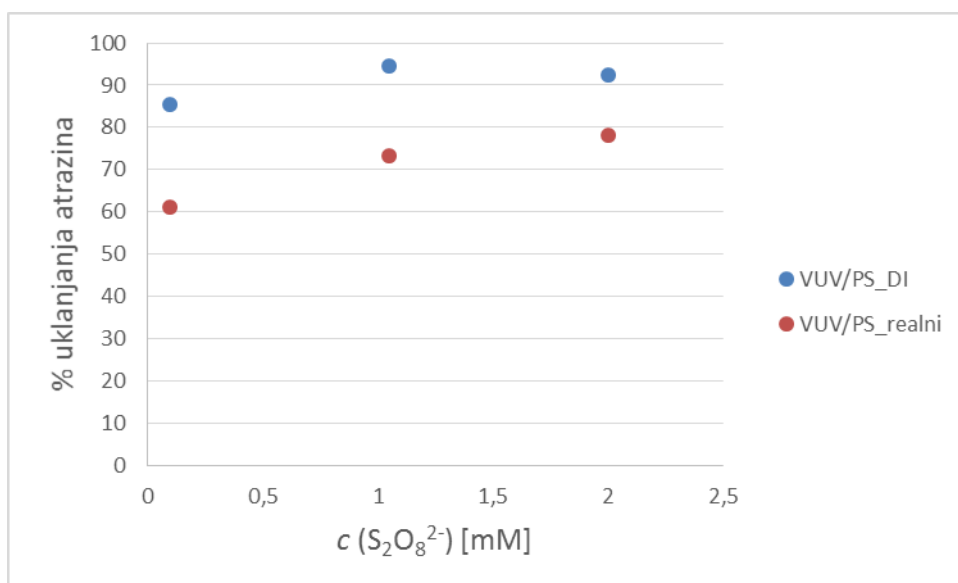
**Slika 15.** Grafički prikaz usporedbe UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa u deioniziranoj vodi i realnom sustavu



**Slika 16.** Grafički prikaz usporedbe VUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa u deioniziranoj vodi i realnom sustavu



**Slika 17.** Grafički prikaz usporedbe UV-C/PS procesa u deioniziranoj vodi i realnom sustavu



**Slika 18.** Grafički prikaz usporedbe VUV/PS procesa u deioniziranoj vodi i realnom sustavu

Na svim gore navedenim slikama, (Slika 16. – Slika 18.), vidljivo je da je postotak uklanjanja atrazina u sustavu s deioniziranom vodom veći nego u realnom sustavu. To se pripisuje utjecaju „scavengera“ u realnom sustavu te je vidljivo da je njihov utjecaj značajan.

## 5. ZAKLJUČAK

Provedene su fotoliza atrazina i fotooksidacija uz dodatak oksidansa (vodikov peroksid i natrijev persulfat). U radu su korištene dvije lampe, UV-C<sub>254nm</sub> i VUV<sub>185nm</sub>. Direktnom fotolizom postiže se uklanjanje atrazina do 70% za UV-C i do 66% za VUV čime se UV-C lampa pokazuje neznatno boljim rješenjem. Nadalje, provedena je fotooksidacija uz dodatak oksidansa, utjecaj parametara (protok i koncentracija oksidansa) istraživani su pomoću faktorskog plana FF3<sup>2</sup>. Iz dobivenih rezultata za sva četiri slučaja, UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, VUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-C/PS i VUV/PS, dokazano je da oba parametra (protok i koncentracija oksidansa) imaju jednaki utjecaj na reakciju te da razvijeni matematički modeli dobro opisuju sustave u ispitivanom području procesnih parametara, a valjanost modela potvrđena je i statističkom analizom. Uspoređujući dvije lampe, UV-C i VUV, primjetno je da se veći stupanj uklanjanja atrazina postiže upotrebom VUV lampe, a ako uspoređujemo različite oksidanse, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, vidljivo je da se veći stupanj uklanjanja atrazina postiže upotrebom persulfata (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>). Isto tako, iz rezultata se može zaključiti da se najveći stupanj uklanjanja atrazina postiže pri najvišoj koncentraciji oksidansa te najduljem vremenu zadržavanja, odnosno najmanjem protoku. Najveći stupanj uklanjanja atrazina postignut je upotrebom VUV/PS procesa od 78,11%.

Ako pratimo optimalne uvjete procesa, zanimljivo je da se najveći postotak uklanjanja atrazina postiže upotrebom VUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa, 79,20 %, no razlika u odnosu na VUV/PS proces, gdje se postiže uklanjanje od 78,68 %, gotovo je zanemariva.

## 6. LITERATURA

1. <http://www.ekologija.com.hr/pitka-voda-i-zagadenje> (pristup lipanj 2017.)
2. B.A. Wols, C.H.M. Hofman-Caris, Review Of Photochemical Reaction Constants Of Organic Micropollutants Required For UV Advanced Oxidation Processes In Water, Delft University of Technology, Netherlands, 2012.
3. <http://www.explainthatstuff.com/waterpollution.html> (pristup svibanj 2017.)
4. <http://www.conserve-energy-future.com/PollutionTypes.php> (pristup svibanj 2017.)
5. <http://www.conserve-energy-future.com/sources-and-causes-of-water-pollution.php> (pristup svibanj 2017.)
6. <http://www.livestrong.com/article/221368-types-of-environmental-pollutants> (pristup svibanj 2017.)
7. <http://corrosion-doctors.org/NaturalWaters/Pollutants.htm> (pristup svibanj 2017.)
8. V. Geissena, H. Molb, E. Klumppc, G. Umlaufd, M. Nadale, M. van der Ploega, S. van de Zeea, C. J.Ritsemaa, Emerging Pollutants In The Environment: A Challenge For Water Resource Management, u: International Soil and Water Conservation Research 3, 2015., 57-65
9. Direktiva 2013/39/EU Europskog parlamenta i vijeća, 2013., preuzeto sa: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=CELEX:32013L0039&from=EN> (pristup svibanj 2017.)
10. [www.r-i.hr](http://www.r-i.hr) (pristup svibanj 2017.)
11. Kidak, R., Dogan, S., Degradation of atrazine by advanced oxidation processes, Cyprus International University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Turkey, 2012.
12. [wikiwand.com](http://wikiwand.com) (pristup svibanj 2017.)
13. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/atrazine> (pristup svibanj 2017.)
14. [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009\\_01\\_13\\_300.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_01_13_300.html) (pristup lipanj 2017.)
15. <http://www.waterencyclopedia.com/Tw-Z/Wastewater-Treatment-and-Management.html> (pristup svibanj 2017.)
16. Direktiva vijeća o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda (91/271/EEZ)
17. Strategija upravljanja vodama, Hrvatske vode, Zagreb, 2009



18. A. Sonune, R. Ghate, Developments In Wastewater Treatment Methods, u: Desalination 167, 2004., 55-63
19. <http://www.zelenaenergija.org/clanak/biolosko-prociscavanje-otpadnih-voda/410> (pristup svibanj 2017.)
20. Vujević, D., Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Disertacija, 2007.
21. G. Centi, S. Perathoner, Chapter 10: Advanced Oxidation Processes in Water Treatment, u: Handbook Of Advanced Methods And Processes In Oxidation Catalysis, London, 2014.
22. <http://www.dictionary.com/browse/photolysis> (pristup svibanj 2017.)
23. Lončarić Božić, A., Kušić, H., Papić, S., Napredne oksidacijske tehnologije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
24. M. Cavazzuti, Optimization Methods: From Theory to Design, pringer-Verlag, Berlin 2013.
25. S. Pfaff, B. Salopek, Primjena planiranja eksperimenata u oplemenjivanju mineralnih sirovina, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2004.
26. A. I. Khuri, S. Mukhopadhyay, Response Surface Methodology, u: WIREs Computational Statistics Volume 2, 2010, 128- 149
27. Settle, F.A.: Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Prentice Hall, 1997.
28. Myer, R.H., Montgomery D.C., Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Usign Designed Experiments, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, SAD, 2002.

