

Obrada procjedne vode komine masline aeracijom i fenton - sličnim procesom

Vićan, Romana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:654540>

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

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

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET

OBRADA PROCJEDNE VODE KOMINE MASLINE
AERACIJOM I FENTON - SLIČNIM PROCESOM

ZAVRŠNI RAD

ROMANA VIĆAN

Matični broj: 1261

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

OBRADA PROCJEDNE VODE KOMINE MASLINE
AERACIJOM I FENTON - SLIČNIM PROCESOM

ZAVRŠNI RAD

ROMANA VIĆAN

Matični broj: 1261

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL
TECHNOLOGY**

CHEMICAL ENGINEERING

**TREATMENT OF OLIVE POMACE LACHATE
WASTEWATER BY AERATION AND FENTON LIKE
PROCESS**

BACHELOR THESIS

ROMANA VIĆAN

Parent number: 1261

Split, September 2020.

Sveučilište u Splitu

Kemijsko - tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko- tehnološkog fakulteta održanoj 25. rujna 2019.

Mentor: prof. dr. sc. Marina Trgo

Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Marin Ugrina

OBRADA PROCJEDNE VODE KOMINE MASLINE AERACIJOM I FENTON - SLIČNIM PROCESOM

Romana Vićan, broj indeksa: 1261

Sažetak: U radu je dobivena simulirana procjedna voda komine masline kontinuiranim ispiranjem komine destiliranom vodom tijekom tri dana. U uzorku su određeni pokazatelji kakvoće vode (pH vrijednost, mutnoća, električna provodnost, KPK, BPK₅, dušik po Kjeldahlu) koji su ukazali da prema zakonskim propisima ovakva voda nije pogodna za ispust u površinske vode ni u sustav javne odvodnje. Aeracijom procjedne vode vrijednost KPK se smanjuje za 13%, a BPK₅ za 44% čime voda zadovoljava uvjete za ispust u sustav javne odvodnje, ali ne i u površinske vode. Primjenom Fenton sličnog procesa pri različitim pH vrijednostima, različitim koncentracijama Fe³⁺ iona i različitim omjerima množinskih koncentracija Fe³⁺: H₂O₂ utvrđeno je da se najbolji učinak smanjenja KPK od 19% postiže pri minimalnoj koncentraciji Fe³⁺ iona od 9 mg/L, pH vrijednosti od 3,03 i pri omjeru množinskih koncentracija (Fe³⁺: H₂O₂) od 1:30. Primjenom aeracije i Fenton sličnog procesa KPK vrijednost se ukupno smanjuje za 32% i kao takva ne zadovoljava uvjete za ispust u površinske vode, ali zadovoljava uvjete za ispust u sustav javne odvodnje.

Ključne riječi: procjedna voda komine masline, aeracija, Fenton sličan proces

Rad sadrži: 43 stranice, 16 slika, 8 tablica, 30 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

- | | |
|------------------------------|--------------|
| 1. doc. dr. sc. Maša Buljac | predsjednik |
| 2. doc. dr. sc. Marin Ugrina | član |
| 3. prof. dr. sc. Marina Trgo | član, mentor |

Datum obrane: 17. rujna 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku (pdf format) pohranjen u Knjižnici Kemijsko - tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTACION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study Chemical Technology: Chemical Engineering

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28 from 25th September 2019.

Mentor: Marina Trgo, PhD, full prof.

Technical assistance: Marin Ugrina, PhD, assistant prof.

TREATMENT OF OLIVE POMACE LACHATE WASTEWATER BY AERATION AND FENTON LIKE PROCESS

Romana Vićan, index no. 1261

Abstract: The simulated leachate of olive pomace is obtained by continuous leaching of the olive pomace using distilled water during three days. Water quality parameters (pH value, turbidity, electrical conductivity, COD, BOD₅, Kjeldahl nitrogen) were determined in the sample and according to legislative, leachate is not suitable for discharge into surface water or into the public sewage system. Aeration of wastewater reduces COD values by 13% and BOD₅ by 44%, which means that the water meets the conditions for discharge into public drainage system, but not into surface waters. Using a Fenton like process at different pH values, different mass concentrations of Fe³⁺ ions and different molar concentration ratios of Fe³⁺ : H₂O₂, it was found that the best removal efficiency of 19% is achieved at a minimum concentration of Fe³⁺ ions of 9 mg/L, pH value of 3,03 and at a molar concentration ratio (Fe³⁺ : H₂O₂) of 1:30. Summary, aeration and Fenton like process reduced the COD value up to 32%, but treated leachate does not meet the requirements for discharge into surface waters, where meets the requirements for discharge into the public sewage system.

Keywords: olive pomace, aeration, "Fenton like" proces

Thesis contains: 43 pages, 16 figures, 8 tables, 30 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|---------------------------------------|--------------|
| 1. Maša Buljac, PhD, assistant prof. | chair person |
| 2. Marin Ugrina, PhD, assistant prof. | member |
| 3. Marina Trgo, PhD, full prof. | supervisor |

Defence date: 17th September 2020.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Marine Trgo u razdoblju od veljače do rujna 2020. godine.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Marini Trgo na pomoći i stručnim savjetima prilikom izrade ovog završnog rada i doc. dr. sc. Marinu Ugrini na pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem i svojoj obitelji koja je uvijek vjerovala u mene i pružala mi podršku tijekom školovanja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti simuliranu procjednu vodu komine masline ispiranjem uzorka komine masline.
2. Odrediti pH vrijednost, mutnoću, električnu provodnost, kemijsku i biokemijsku potrošnju kisika te dušik po Kjeldahlu u dobivenoj procjednoj vodi.
3. Izvesti obradu procjedne vode aeracijom tijekom 72 sata, a zatim u suspenziji odrediti pH, mutnoću, električnu provodnost, kemijsku i biokemijsku potrošnju kisika te dušik po Kjeldahlu. Nakon završetka procesa zaključiti o uspješnosti postupka aeracije.
4. Procjednu vodu nakon procesa aeracije obraditi naprednim oksidacijskim procesom - Fenton sličnim procesom. Nakon provedbe procesa odrediti pH vrijednost, mutnoću, električnu provodnost, kemijsku i biokemijsku potrošnju kisika te dušik po Kjeldahlu i izvesti zaključke o uspješnosti procesa.
5. Analizirati rezultate obrade procjedne vode Fenton sličnim procesom te izvesti zaključke o utjecaju pH vrijednosti, koncentracije Fe^{3+} i H_2O_2 i množinskih koncentracijskih omjera $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ na učinkovitost smanjenja KPK.
6. Na temelju dobivenih podataka izvesti zaključke o mogućnostima primjene procesa u praksi.

SAŽETAK

U radu je dobivena simulirana procjedna voda komine masline kontinuiranim ispiranjem komine destiliranom vodom tijekom tri dana. U uzorku su određeni pokazatelji kakvoće vode (pH vrijednost, mutnoća, električna provodnost, KPK, BPK₅, dušik po Kjeldahlu) koji su ukazali da prema zakonskim propisima ovakva voda nije pogodna za ispust u površinske vode ni u sustav javne odvodnje. Aeracijom procjedne vode vrijednost KPK se smanjuje za 13%, a BPK₅ za 44% čime voda zadovoljava uvjete za ispust u sustav javne odvodnje, ali ne i u površinske vode. Primjenom Fenton sličnog procesa pri različitim pH vrijednostima, različitim koncentracijama Fe³⁺ iona i različitim omjerima množinskih koncentracija Fe³⁺: H₂O₂ utvrđeno je da se najbolji učinak smanjenja KPK od 19% postiže pri minimalnoj koncentraciji Fe³⁺ iona od 9 mg/L, pH vrijednosti od 3,03 i pri omjeru množinskih koncentracija (Fe³⁺: H₂O₂) od 1:30. Primjenom aeracije i Fenton sličnog procesa KPK vrijednost se ukupno smanjuje za 32% i kao takva ne zadovoljava uvjete za ispust u površinske vode, ali zadovoljava uvjete za ispust u sustav javne odvodnje.

Ključne riječi: procjedna voda komine masline, aeracija, Fenton sličan proces

SUMMARY

The simulated leachate of olive pomace is obtained by continuous leaching of the olive pomace using distilled water during three days. Water quality parameters (pH value, turbidity, electrical conductivity, COD, BOD₅, Kjeldahl nitrogen) were determined in the sample and according to legislative, leachate is not suitable for discharge into surface water or into the public sewage system. Aeration of wastewater reduces COD values by 13% and BOD₅ by 44%, which means that the water meets the conditions for discharge into public drainage system, but not into surface waters. Using a Fenton like process at different pH values, different mass concentrations of Fe³⁺ ions and different molar concentration ratios of Fe³⁺ : H₂O₂, it was found that the best removal efficiency of 19% is achieved at a minimum concentration of Fe³⁺ ions of 9 mg/L, pH value of 3,03 and at a molar concentration ratio (Fe³⁺ : H₂O₂) of 1:30. Summary, aeration and Fenton like process reduced the COD value up to 32%, but treated leachate does not meet the requirements for discharge into surface waters, where meets the requirements for discharge into the public sewage system.

Keywords: olive pomace, aeration, “Fenton like“ process

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Uzgoj i prerada masline	3
1.2. Otpad iz prerade maslina	4
1.3. Korištenje otpada nakon prerade masline	6
1.4. Obrada procjedne vode komine masline	6
1.4.1. Ekstrakcija	6
1.4.2. Membranski procesi.....	6
1.4.3. Adsorpcija.....	7
1.4.4. Destilacija.....	7
1.4.5. Biološki procesi obrade.....	7
1.5. Napredni oksidacijski procesi.....	8
1.5.1. Fenton i Fenton sličan proces.....	8
1.5.2. Foto Fenton proces.....	9
1.5.3. Fotokataliza	9
1.5.4. Elektro Fenton proces.....	10
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	11
2.1. Priprema simulirane procjedne vode komine masline.....	12
2.2. Pokazatelji kakvoće vode.....	12
2.2.1. Određivanje mutnoće.....	12
2.2.2. Određivanje električne provodnosti	13
2.2.3. Određivanje pH vrijednosti	13

2.2.4. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK).....	14
2.2.5. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK).....	17
2.2.6. Određivanje dušika po Kjeldahlu.....	20
2.3. Obrada procjedne vode aeracijom.....	23
2.4. Obrada procjedne vode Fenton sličnim procesom.....	24
2.4.1. Ispitivanje utjecaja koncentracije vodikovog peroksida i Fe ³⁺ iona.....	26
2.4.2. Ispitivanje utjecaja koncentracije Fe ³⁺ iona.....	27
2.5. Obrada eksperimentalnih podataka.....	27
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	29
3.1. Rezultati analize uzorka procjedne vode komine masline.....	30
3.2. Rezultati analize uzorka procjedne vode komine masline nakon aeracije...31	
3.3. Rezultati provedbe Fenton sličnog procesa.....	33
3.3.1. Utjecaj pH vrijednosti.....	34
3.3.2. Utjecaj koncentracije vodikovog peroksida i Fe ³⁺ iona	34
3.3.3. Utjecaj koncentracije Fe ³⁺ iona.....	35
3.3.4. Utjecaj aeracije i primjene Fenton sličnog reagensa na obradu procjedne vode komine masline.....	36
4. ZAKLJUČAK.....	38
5.LITERATURA.....	40

UVOD

Područje Mediterana je poznato po dugoj tradiciji maslinarstva, koje je najzastupljenije u Španjolskoj, Italiji i Grčkoj. Postupkom proizvodnje maslinova ulja dobiva se vegetabilna voda, komina masline i ulje. Maslina po svom kemijskom sastavu sadrži fenolne spojeve, lipide i organske kiseline koji zaostaju u komini masline te njenim neadekvatnim odlaganjem u okoliš nastaje procjedna voda. Fenolni spojevi koji zaostaju u komini su teško biološki razgradljivi, toksični i ulaskom u vodotok uzrokuju onečišćenje. Kako bi se zadovoljili zakonski propisi ispusta otpadnih voda potrebno je naći metode kojima će se pokazatelji kakvoće dovoljno smanjiti kako bi se procjedna voda komine masline mogla ispustiti u površinske vode ili u sustav javne odvodnje. Vrijednosti biokemijske i kemijske potrošnje kisika mogu se smanjiti aeracijom dovoljno da se procjedna voda komine masline može ispustiti u sustav javne odvodnje, ali nedovoljno za ispust u površinske vode. Zbog toga se provode napredni oksidacijski procesi kao što su Fenton ili Fenton sličan proces, čija učinkovitost ovisi o stvaranju slobodnih hidroksilnih radikala koji omogućuju oksidaciju složenih organskih spojeva u vodi. Fenton sličan proces temelji se na reakciji vodikovog peroksida i trovalentnog željeza. Iako komina masline može biti izvor onečišćenja tla i podzemnih voda ona može biti i vrijedna sirovina za proizvodnju energije, biodizela ili organskog goriva, a može se koristiti u kozmetičkoj industriji zbog svojih antioksidacijskih svojstava te u polimernoj industriji kao punilo u polimernim materijalima.

1. OPĆI DIO

1.1. Uzgoj i prerada maslina

Maslina je biljna vrsta još iz drevnih vremena koja se prije 5 do 6 tisuća godina proširila Mediteranom sa područja Mezopotamije, Sirije i Palestine (*Slika 1.1.*). Danas se uzgaja širom svijeta te preko 80% postojećih stabala raste na Mediterana, najviše u Španjolskoj, Italiji i Grčkoj. Svjetska proizvodnja maslinovog ulja u sezoni 2008./09. je iznosila 2,9 milijuna tona, od čega se 40% odnosi na Španjolsku [1]. Uspjeva u umjereno toplim krajevima gdje se temperatura rijetko spušta ispod 0 °C. Najvrijedniji je produkt masline ulje bogato antioksidansima zbog čega mu se pripisuju brojna ljekovita svojstva.



Slika 1.1. Maslina [2]

Proizvodnja maslinovog ulja počinje pranjem i čišćenjem plodova od lišća, prašine i ostalih nečistoća. Nakon toga slijedi mljevenje ploda koje se tradicionalno obavljalo kamenim mlinovima dok se danas koriste metalni mlinovi [3]. Mljevenjem se drobi i usitnjava plod masline i dolazi do oslobađanja kapljica ulja. Nakon mljevenja dobiva se maslinovo tijesto koje mora biti podvrgnuto miješanju. Cilj miješanja je da se iz sitnih kapljica dobiju veće kapljice ulja i samim time odvoji čvrsta faza od kapljevite. Postupkom miješanja smanjuje se udio hlapljivih aromatičnih sastojaka i ukupnih polifenola značajnih za zaštitu ulja od oksidacije. Odvajanje čvrste faze od kapljevite provodi se postupcima kao što su: prešanje, centrifugiranje, perkolacija i kombinacija perkolacije s ostalim postupcima. Prešanjem maslinovog tijesta dobije se komina masline i smjesa voda - ulje iz koje je potrebno odvojiti vodu u centrifugalnim separatorima. Ulje nastalo ovim postupkom ima veću kvalitetu, a komina manji udio vlage. Centrifugiranje je dio postupka proizvodnje maslinovog ulja kod kojeg se za odvajanje kapljevite faze od čvrste faze maslinovog tijesta koristi centrifugalna sila. Suvremeni centrifugalni strojevi mogu biti različitih izvedbi pa razlikujemo dvofazne i

trofazne sustave. Dvofazni sustav izdvaja dvije frakcije: kominu masline i smjesu ulja s vodom. Dobivena smjesa ide na daljnu separaciju pri čemu se dobije ulje i vegetabilna voda. Trofazni sustav izdvaja tri frakcije: kominu masline, smjesu ulja s vodom koja se razdvaja na ulje i vegetabilnu vodu te smjesu vode s uljem iz koje daljnim centrifugalnim odvajanjem dobijemo ulje i vegetabilnu vodu. Ulje dobiveno centrifugalnim postupkom je bolje kvalitete s većim sadržajem antioksidansa i odgovarajućim organoleptičkim svojstvima. Perkolacija je postupak odvajanja kapljevite od čvrste faze uzrokovan razlikom površinske napetosti ulja i vode, kojim se može odvojiti 65% ulja iz tijesta, a ostalih 35% se izdvaja trofaznim centrifugalnim separatorom [4]. Nakon miješanja dobije se uljni mošt (smjesa ulja i vode) koji sadrži male količine raspršenih organskih tvari ploda i nečistoća koje se odvajaju kao talog. Razlučivanje uljnog mošta odvija se postupkom dekantiranja ili postupkom pomoću centrifugalnih separatora. Tako pročišćeno ulje podvrguje se filtriranju koje se odvija preko celuloznih materijala. Oni upijaju vodu i filtriraju fino dispergirane nečistoće, ali taj postupak se ne preporučuje jer svakim kontaktom ulja sa zrakom dolazi do oksidacije ulja i mijenjanja njegovih fizikalno - kemijskih svojstava. Nakon prerade maslinovo ulje treba čuvati u prostorijama na temperaturi 15-18 °C, jer više temperature uzrokuju brže starenje ulja uzrokovano oksidacijom [5].

1.2. Otpad iz prerade masline

Proizvodnjom maslinova ulja dobiva se velika količina otpada u obliku komine masline kao čvrste faze i vegetabilne vode kao tekuće faze. U Hrvatskoj od 30 000 tona maslina godišnje nastaje oko 12 000 tona svježe komine. Komina masline je tamna smjesa intezivnog mirisa i umjereno kisele pH vrijednosti, čiji kemijski sastav ovisi o vrsti, stanju i podrijetlu maslina te njihovom načinu prerade (*Slika 1.2.*). Glavni kemijski sastojci komine masline su celuloza, bjelančevine, voda, polifenoli i ulje (*Tablica 1.1.*) [6]. Komina dobivena tradicionalnim postupkom proizvodnje maslinova ulja, prešanjem, ima veći sadržaj ulja, oko 15%, dok današnjim metodama sadržaj ulja iznosi 3,5% [7]. U postupku proizvodnje centrifugalnom ekstrakcijom sa dvije faze dobije se komina s većim udjelom vode, a manjim udjelom ulja, dok se korištenjem centrifugalnih eksikatora sa tri izlaza dobije komina bogatija uljem, a siromašnija vodom [8].



Slika 1.2. Komina masline odložena na otvorenom prostoru [11]

Tablica 1.1. Kemijski sastav komine masline [6]

Parametar	Udio %
Voda	20-25
Bjelančevine	4,5-9
Vlakna	40-55
Ulje	2-10
Pepeo	3-6

Komina masline predstavlja problem onečišćenja okoliša na mediteranskim područjima gdje se u kratkom vremenu prerađuju masline u velikim količinama. Nekontroliranim odlaganjem komine na otvorenom prostoru, koji je izložen vremenskim uvjetima, može dovesti do nastajanja procjednih voda [9]. Zbog toga komina masline predstavlja organski materijal koji je potrebno zbrinuti jer u protivnom izaziva ekološki problem. Glavni problem onečišćenja okoliša predstavljaju velike količine fenolnih spojeva, lipida i organskih kiselina koje zaostaju u komini masline. Fenolni spojevi zajedno s lipidima su fitotoksični i pokazuju antimikrobno djelovanje. Lipidi stvaraju tanak nepropusan sloj, na površini vode u koje se ispuštaju, koji smanjuje prodor sunčane svjetlosti i samim time imaju mogućnost apsorpcije kisika iz atmosfere. Fenoli su teško biorazgradljivi i toksični za većinu mikroorganizama te otpadne vode s fenolima predstavljaju veliku prijetnju ekosustavu [10].

1.3. Korištenje otpada nakon prerade masline

Komina masline se trenutno slabo iskorištava iako se može iskorištavati kao energent jer joj je energetska vrijednost oko 20,7 MJ/kg što je veće od energetske vrijednosti drveta i ugljena. Dobivanje energije iz komine masline se može postići biokemijski i termokemijski [6]. Biokemijski se energija dobiva anaerobnom fermentacijom uz proizvodnju bioplina, dok se termokemijskim putem energija dobiva sagorijevanjem paleta u pećima pri čemu vrući plinovi pokreću kogeneracijsko postrojenje za dobivanje električne i toplinske energije. Prednost korištenja biomase kao energenta je smanjenje emisije stakleničkih plinova u atmosferu. Komina masline se također može prevesti u tekuće biodizel gorivo, međutim najprije je potrebno ekstrakcijom odvojiti ulje, dok se ostatak može koristiti za proizvodnju paleta za grijanje, kompost i proizvodnju električne energije. Vrijedni spojevi u komini masline su polifenoli koji imaju antioksidacijsko svojstvo zbog čega je moguća primjena u kozmetičkoj industriji za pripravke koji usporavaju starenje kože. Također, komina masline može se koristiti u polimernoj industriji, kao punila u polimernim materijalima [12]. Problem neadekvatnog odlaganja može se riješiti uporabom komine kao gnojiva za poljoprivredne površine, međutim komina masline se najprije treba kompostirati kako bi se dobilo organsko gnojivo.

1.4. Obrada procjedne vode komine masline

Otpadne vode koje sadrže fenol i njegove spojeve ne smiju se ispustiti u okoliš bez prethodne obrade jer imaju teratogeni, mutageni i kancerogeni učinak. Većina fenolnih spojeva može se učinkovito ukloniti metodama kao što su ekstrakcija, membranski procesi, adsorpcija, kemijska oksidacija, elektrokemijska oksidacija, napredni oksidacijski procesi itd. [13].

1.4.1. Ekstrakcija

Ekstrakcija je separacijski proces kod kojeg se kapljevit smjesa razdvaja u kontaktu sa sekundarnim otapalom. Kao organska otapala koriste se cikloheksan, benzeni, tolueni i drugi [14].

1.4.2. Membranski procesi

Membranski procesi su pouzdani i ekonomski izvedivi procesi pogodni za uklanjanje velikog broja organskih i anorganskih tvari koje su prisutne u vodi [15]. Proces koji se

najviše koriste su pervaporacija, nanofiltracija i reverzna osmoza. Pervaporacija je membranski separacijski postupak koji se zasniva na molekulskoj interakciji između između tekuće i plinovite faze [16]. Nanofiltracija je tlačni membranski proces kojim se odvajaju molekule veličine 1- 2 nm. Reverzna osmoza je membranski proces gdje otopina prolazi kroz membranu koja zadržava otopljene tvari niskih molekulskih masa i soli. Kod nanofiltracije i reverzne osmoze separacija se postiže primjenom tlaka većeg od osmotskog te je glavna razlika ova dva procesa u radnom tlaku procesa i vrsti membrane [17].

1.4.3. Adsorpcija

Adsorpcija je važan fizikalno - kemijski proces koji iskorištava sposobnost određenih krutih tvari (adsorbenata) da koncentriraju određenu tvar iz otopine (adsorbat) na njihovu površinu [18]. Najčešće se vrši aktivnim ugljenom, a materijali koji se koriste kao adsorbenti su gline, zeoliti, nanomaterijali, itd. Zbog jednostavnosti postupka je jedna od najzastupljenijih tehnika obrade otpadnih voda za uklanjanje fenola i fenolnih spojeva [19].

1.4.4. Destilacija

Destilacija je metoda kojom se mogu uklanjati fenol i fenolni derivati, a temelji se na relativnoj hlapljivosti fenola. Međutim ona zahtjeva visoke ekonomske i energetske troškove pa se često ne provodi [18].

1.4.5. Biološki procesi obrade

Biološki procesi obrade podrazumijevaju uporabu mikroorganizama koji svojim metabolizmom i enzimskim procesima razgrađuju onečišćenja u vodi. Razlikujemo aerobne i anaerobne biološke procese, dok mikroorganizmi u uređajima mogu biti raspršeni u vodi ili pričvršćeni na kruta tijela. U aerobnim uvjetima odvija se razgradnja tvari uz prisutnost kisika. Studije su pokazale da aerobne bakterije poput *Arthrobacter sp.*, *Azobacter vinelandii* i drugih uspješno razgrađuju fenole nižih molekulskih masa, međutim one ne mogu razgraditi kompleksnije spojeve [20]. Anaerobni procesi se odvijaju bez prisutnosti kisika. Prednost anaerobnih procesa u odnosu na aerobne je ta što se može obraditi visoko opterećena voda uz niže troškove. U procesu razgradnje kod anaerobnih procesa sudjeluju združene kulture kemoheterotrofnih, acetogenih i metanogenih bakterija poput *Methanobacterium*, *Methanobacillus* i drugih [21].

1.5. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi obuhvaćaju niz procesa pri kojima nastaju slobodni hidroksilni radikali koji mogu razgraditi većinu organskih spojeva, uključujući i fenole. Neke od metoda su Fenton i Fenton sličan proces, foto Fenton proces, fotokataliza, elektro Fenton proces i drugi [22].

1.5.1. Fenton i Fenton sličan proces

Fenton proces jedan je od najučinkovitijih naprednih oksidacijskih procesa. Vrlo je efikasan pri obradi teško razgradljivih i toksičnih voda pa se zato koristi u raznim industrijama poput farmaceutske, industrije boja i lakova, tekstilne industrije, itd. Osnovu Fenton procesa čini Fentonov reagens koji je mješavina vodikovog peroksida i Fe^{2+} iona čijom reakcijom nastaju visoko reaktivni slobodni hidroksilni radikali ($\cdot\text{OH}$) [23]. Slobodni hidroksilni radikali imaju sposobnost razgradnje širokog raspona teško razgradivih organskih tvari iz otpadnih voda do spojeva CO_2 i H_2O . Kod Fenton sličnog procesa Fe^{2+} ion je zamijenjen sa Fe^{3+} ionom [24].

Prikaz reakcija Fenton procesa :



Jednadžba (1-1) predstavlja oksidaciju Fe^{2+} iona u Fe^{3+} iona zbog razgradnje vodikova peroksida u slobodne hidroksilne radikale. Navedena reakcija je poznata kao Fenton reakcija. Nastali Fe^{3+} ioni se reduciraju s viškom vodikova peroksida pri čemu nastaju radikali (1-2). Jednadžba (1-2) predstavlja Fenton sličnu reakciju u kojoj osim regeneracije Fe^{2+} iona nastaju i hidroksiperoksidni radikali ($\text{HO}_2\cdot$) koji mogu reagirati sa organskim tvarima. Slobodi hidroksilni radikali, zbog visoke koncentracije Fe^{2+} iona, mogu oksidirati ostale Fe^{2+} ione u Fe^{3+} ione (1-3). Zbog nedostatka organskih molekula dolazi do razgradnje oksidansa, vodikova peroksida, na kisik i vodu [24].

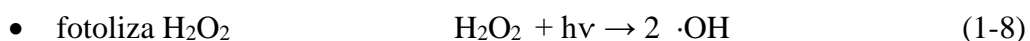
Učinkovitost Fenton procesa određuje nekoliko parametara:

- pH vrijednost
- temperatura
- omjer koncentracija $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2$
- vrsta liganada koji se formiraju tijekom reakcije
- koncentracija željezovih soli
- vrijeme trajanja procesa

Optimalni pH za Fenton proces je od 2,8 do 3,5. Povećanjem pH vrijednosti povećava se nestabilnost željezovih iona koji imaju tendenciju stvaranja hidroksikompleksa. Brzina reakcije raste porastom temperature do 40 °C, međutim iznad te temperature dolazi do raspada vodikovog peroksida na kisik i vodu, a trajanje samog procesa ovisi o opterećenosti vode štetnim tvarima [23]. Na brzinu reakcije Fenton procesa utječe i koncentracija vodikovog peroksida koja se izražava omjerom $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$, čija se vrijednost kreće od 1:5 do 1:40.

1.5.2. Foto Fenton proces

Foto Fenton proces podrazumijeva upotrebu sunčevog zračenja ili UV zračenja čime se poboljšava oksidacijska učinkovitost procesa. U foto Fenton procesima se najviše koristi UV zračenje (254 nm, 310 nm, 365 nm), prirodna sunčeva svjetlost i simulirana sunčeva svjetlost [25]. Proces predstavlja kombinaciju iona željeza, vodikovog peroksida i solarnog UV zračenja što dovodi do povećanja nastajanja hidroksilnih iona koji reagiraju sa organskim tvarima [26].



1.5.3. Fotokataliza

Fotokataliza je proces u kojem se ubrzavaju kemijske reakcije potaknute djelovanjem svjetla u kontaktu sa aktivnim tvarima, fotokatalizatorima. Fotokatalizator je tvar koja sudjeluje u kemijskim pretvorbama pri čemu nastaju međuprodukti, a regenerira se završetkom svakog ciklusa. Po prirodi fotokatalizatori su poluvodiči od kojih je titanov (IV) oksid (TiO_2), najzastupljeniji zbog svoje reaktivnosti, niske toksičnosti, kemijske stabilnosti i cijene. Kada snop fotona padne na fotokatalizator pobuđuju se elektroni,

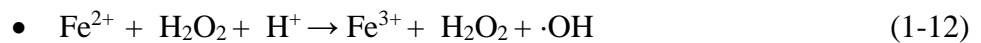
što rezultira prijelazom elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Time se dobije slobodni elektron koji je jak reducens i pozitivno nabijena šupljina (h^+) koja je jak oksidans. Kada ta nabijena šupljina reagira sa vodom nastaje hidroksilni radikal [27].



Fotokataliza se najčešće primjenjuje za pročišćavanje voda i otpadnih voda te pročišćavanje zraka i obradu otpadnih plinova.

1.5.4. Elektro Fenton proces

Elektro Fenton proces je nova tehnologija pročišćavanja otpadnih voda koja se zasniva na povećanju oksidacijske snage proizvodnjom hidroksilnog radikala ($\cdot\text{OH}$). Elektrokemijskom redukcijom kisika nastaje hidroksilni radikal uz prisutnost željezovih iona [28].



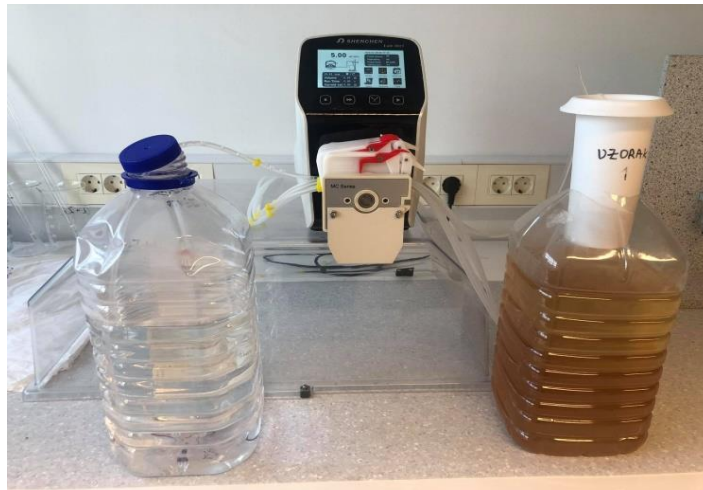
2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema simulirane procjedne vode komine masline

Procjedna voda komine masline dobivena je protjecanjem destilirane vode kroz sloj komine masline približne mase 50 g, koji je stavljen u PVC posudu s perforiranim dnom (Slika 2.1.) uz protok brzinom od 1,92 mL/min tijekom tri dana. Ukupni volumen procjedne vode iznosio je 3721 mL.

Potrebni pribor i uređaji:

- posuda s perforiranim dnom
- peristaltička pumpa Shenchen Lab 2015
- posuda za sakupljanje procjedne vode
- boca destilirane vode



Slika 2.1. Dobivanje procjedne vode komine masline

2.2. Pokazatelji kakvoće vode

Kemijski sastav procjedne vode izražen je određivanjem nespecifičnih pokazatelja kakvoće: mutnoće, pH vrijednosti, električne provodnosti, KPK i BPK vrijednosti te dušika po Kjeldahlu.

2.2.1. Određivanje mutnoće

Mutnoća je svojstvo fluida koje nastaje kao posljedica prisutnosti raspršenih tvari, mikroorganizama, otopljenih plinova, gline, mulja i drugih čestica. Određuje se

turbidimetrom čija se metoda zasniva na raspršivanju elektromagnetskog zračenja na suspendiranim česticama u suspenziji. Mutnoća vode se izražava u nefelometrijskim jedinicama mutnoće, NTU. Za određivanje mutnoće uzorka procjedne vode komine masline korišten je turbidimetar tvrtke VELP Scientifica (*Slika 2.2.*).



Slika 2.2. Turbidimetar

2.2.2. Određivanje električne provodnosti

Električna provodnost pokazatelj je prisutnosti otopljenih iona u uzorku procjedne vode. Mjeri se konduktometrom (*Slika 2.3.*), a izražava se u S/m (simens/metar).



Slika 2.3. Konduktometar

2.2.3. Određivanje pH vrijednosti

pH vrijednost se mjeri pH metrom, koji određuje koliko je neka tvar kisela ili lužnata. Predstavlja razliku elektromotorne sile između dvije elektrode koje su smještene u

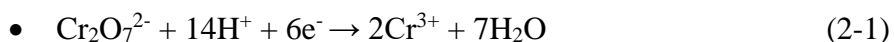
otopini, referentne i indikatorske elektrode. Tijekom eksperimenta smo koristili pH metar tvrtke Mettler Toledo (*Slika 2.4.*) .



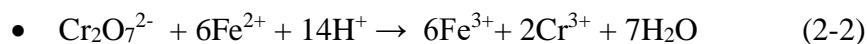
Slika 2.4. pH metar

2.2.4. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika jedan je od pokazatelja kakvoće vode kojim se određuje količina otopljenog kisika potrebna za oksidaciju razgradljivih i nerazgradljivih organskih tvari u uzorku otpadne vode, s jakim oksidansom. Za određivanje KPK vrijednosti mogu se koristiti bikromatna metoda s $K_2Cr_2O_7$ kao oksidansom ili permanganatna metoda s $KMnO_4$ kao oksidansom. Kemijska potrošnja kisika se izražava kao masa potrošenog kisika po litri uzorka ($mg O_2/L$). Za određivanje kemijske potrošnje kisika korištena je bikromatna metoda koja se temelji na oksidaciji tvari s $K_2Cr_2O_7$ uz koncentriranu H_2SO_4 . Reakcija se provodi s katalizatorom $AgSO_4$ koji potpomaže oksidaciji organskih tvari i $HgSO_4$ koji služi za uklanjanje interferencija klorida. Oksidacija tvari s $K_2Cr_2O_7$ pri čemu se $Cr_2O_7^{2-}$ reducira do Cr^{3+} odvija se prema reakciji :



Višak bikromata se titrira sa amonij željezo(II) sulfat heksahidratom, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, poznatim i kao Mohrova sol, uz indikator ferroin do crvenog obojenja prema reakciji:



Potrebni uređaji i pribor:

- digestor
- uređaj za određivanje KPK
- 6 kiveta
- 6 zračnih hladila
- automatska pipeta
- Erlenmayer tikvice

Potrebne kemikalije:

- otopine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $c = 0,0417 \text{ mol/L}$
- koncentrirana H_2SO_4 sa AgSO_4
- zrnca HgSO_4
- otopina $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $c = 0,025 \text{ mol/L}$
- indikator feroin

Postupak rada:

U uređaj za određivanje KPK potrebno je staviti 6 kiveta. U prve tri kivete određuje se slijepa proba sa destiliranom vodom dok u druge tri ide 5 mL razrijeđenog uzorka, koji je dobiven razrjeđivanjem 10 mL uzorka procjedne vode u 100 mL vode. U svaku kivetu se doda 3 mL otopine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, nekoliko zrnca HgSO_4 i lagano uz stijenku 7 mL H_2SO_4 s AgSO_4 . Nakon toga kivete se stave u uređaj za određivanje KPK sa zračnim hladilima i sve se kuha dva sata (*Slika 2.5.*). Završetkom kuhanja zračna hladila se isperu destiliranom vodom, kivete se ohlade na sobnu temperaturu i sadržaj iz njih se prelije u Erlenmayer tikvice. Sadržaju u tikvicama se doda 3 kapi indikatora feroina i titrira sa Mohrovom soli do promjene boje iz žute u crvenu (*Slika 2.6.*) [29].



Slika 2.5. Uređaj za određivanje KPK



Slika 2.6. Prijelaz boje pri titraciji uzorka uz indikator feroin

Izračunavanje KPK

Kemijska potrošnja kisika se računa prema formuli:

$$\text{KPK} = \frac{(b-a) \cdot c(\text{Fe}^{2+}) \cdot f(\text{Fe}^{2+}) \cdot 1/4 \cdot M(\text{O}_2) \cdot R \cdot 1000}{V_{\text{uzorka}}} \quad (2-3)$$

gdje je :

b - volumen otopine Fe^{2+} utrošen za titraciju slijepa probe, mL

a - volumen otopine Fe^{2+} utrošen za titraciju uzorka, mL

c - koncentracija otopine Fe^{2+}

$f(\text{Fe}^{2+})$ - faktor otopine Fe^{2+}

$M(\text{O}_2)$ - molarna masa kisika, 32 g/mol

R - razrijeđenje

V_{uzorka} - volumen uzorka, 5 mL

Primjer proračuna:

$$\text{KPK} = \frac{(32,45 - 19,3) \text{ mL} \cdot 0,9615 \cdot 0,025 \text{ mol/L} \cdot 1/4 \cdot 32 \text{ g/mol} \cdot 1000}{5 \text{ mL}}$$

$$\text{KPK} = 505,75 \text{ mg O}_2/\text{L}.$$

Rezultati određivanja KPK prikazani su u poglavlju Rezultati i rasprava.

2.2.5. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK_5)

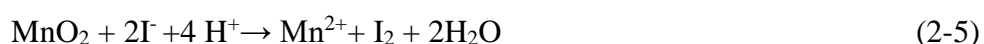
Biokemijska potrošnja kisika je pokazatelj količine otopljenog kisika koji je potreban za biološku razgradnju organskih tvari djelovanjem mikroorganizama pri 20 °C u trajanju od pet dana. BPK_5 izražava se kao masa potrošenog kisika u litri uzorka ($\text{mg O}_2/\text{L}$), a može se odrediti manometarskom, kulometrijskom metodom ili metodom razrjeđenja. Za određivanje BPK_5 koristi se metoda razrjeđivanja poznatija kao metoda po Winkleru, koja se temelji na određivanju koncentracije kisika u uzorku na početku i nakon pet dana inkubacije [29].

Reakcije u Winkler boci :

- Kisik u lužnatoj otopini oksidira manganov (II) hidroksid do manganovog (IV) oksida:



- Zakiseljenjem otopine uz dodatak KI se oslobađa jod:



- Titracija nastalog joda s tiosulfatom uz škrob kao indikator:



Potrebni pribor:

- Winkler boca
- odmjerna tikvica
- trbušasta pipeta
- gumeno crijevo
- čaša

Potrebne kemikalije:

- vodena otopina $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- lužnata otopina KI
- pufer otopina
- otopina $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- otopina CaCl_2
- otopina $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- koncentrirana H_2SO_4
- otopina $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $c = 0,025 \text{ mol/L}$
- indikator škrob

Postupak rada:

U odmjernu tikvicu od 2 L doda se po 1 mL svake od hranjivih soli: pufer, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Zatim se u tikvicu doda 20 mL uzorka procjedne vode i nadopuni destiliranom vodom koja je zasićena kisikom. Winkler boce (*Slika 2.7.*) se napune pripremljenom otopinom uz gumeno crijevo koje je uronjeno do dna kako bi se spriječilo stvaranje mjehurića. Jedna boca se ostavi stajati pet dana u mraku na temperaturi od 20°C , a u drugu bocu se doda 2 mL lužnate otopine KI i 2 mL otopine $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ispod površine vode. Boca se zatvori, sadržaj u njoj se promiješa i ostaje stajati pet minuta u mraku. Stajanjem u mraku u boci se stvori pahuljasti talog (*Slika 2.8.*) žuto smeđe boje kojemu se doda 2 mL koncentrirane H_2SO_4 . Miješanjem sadržaja u boci talog se otopi, a sadržaj iz boce se prelije u čašu i titrira sa natrijevim tiosulfatom uz škrob kao indikator do obezbojenja. Koncentracija kisika za bocu koja je stajala pet dana odredila se na isti način [29].



Slika 2.7. Winkler boca



Slika 2.8. Pahuljasti talog nakon inkubacije

Izračunavanje BPK_5 :

BPK_5 se računa prema formuli:

$$BPK_5 = (B_2 - B_1) \cdot R \quad (2-7)$$

gdje je :

BPK_5 - biokemijska potrošnja kisika, mg O_2/L

B_1 - koncentracija kisika nakon pet dana, mg O_2/L

B_2 - koncentracija kisika na početku, mg O_2/L

R- faktor razrjeđenja, %

Vrijednosti B_1 i B_2 se računaju prema izrazu:

$$O_2(\text{mg/L}) = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot f \cdot 1/4 \cdot M(O_2)}{V(\text{vode}) - V(\text{reagensu})} \cdot 1000 \quad (2-8)$$

gdje je:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - utrošak natrijeva tiosulfata za titraciju uzorka, mL

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - koncentracija otopine natrijeva tiosulfata, 0,025 mol/L

f - faktor otopine natrijeva tiosulfata

$V(\text{vode})$ – volumen Winklerove boce, mL

$V(\text{reagensa})$ - volumen dodanih reagensa, mL

$M(\text{O}_2)$ - molarna masa kisika, g/mol

Primjer proračuna:

$$B_1 = \frac{8,7 \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ mol/L} \cdot 0,9980 \cdot 1/4 \cdot 32 \text{ g/mol}}{(290,59 - 4) \text{ mL}} \cdot 1000$$

$$B_1 = 6,6 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

$$B_2 = \frac{12,7 \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ mol/L} \cdot 0,9980 \cdot 1/4 \cdot 32 \text{ g/mol}}{(292,42 - 4) \text{ mL}} \cdot 1000$$

$$B_2 = 8,78 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

$$\text{BPK}_5 = (B_2 - B_1) \cdot R$$

$$\text{BPK}_5 = (8,78 - 6,06) \text{ mg O}_2/\text{L} \cdot 100$$

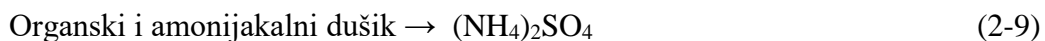
$$\text{BPK}_5 = 272,98 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Rezultati određivanja BPK prikazani su u poglavlju Rezultati i rasprava u *Tablici 3.1.* i *Tablici 3.2.*

2.2.6. Određivanje dušika po Kjeldahlu

Dušik po Kjeldahlu predstavlja organski i amonijakalni dušik, određuje se metodom po Kjeldahl-u koja se temelji na mineralizaciji uzorka sa jakim oksidansom pri temperaturi od 420°C. Reakcija se odvija u kiselom mediju uz prisutnost katalizatora bakrovim sulfatom pentahidratom i kalijevim sulfatom pri čemu nastaje amonijev sulfat iz kojeg se destilacijom oslobađa amonijak. Oslobođeni amonijak se određuje volumetrijski titracijom viška klorovodične kiseline sa otopinom natrijeva hidroksida do prijelaza boje iz ružičaste u žutu [9].

Reakcije pri određivanju :





Titracija viška neizreagirane klorovodične kiseline s NaOH:



Potrebne kemikalije:

- koncentrirana otopina H_2SO_4
- katalizator $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i K_2SO_4
- otopina HCl, $c = 0,1 \text{ mol/L}$
- otopina NaOH, $c = 0,1 \text{ mol/L}$
- 40 % -tna otopina NaOH
- indikator metilcrveno

Potreban pribor:

- uređaj za destilaciju,
- uređaj za digestiju,
- 6 kiveta,
- 6 Erlenmayer tikvica.

Postupak određivanja dušika po Kjeldahlu sastoji se od digestije i destilacije. Postupak digestije: u postupku se koristilo šest kiveta. U dvije kivete ulije se po 25 mL destilirane vode, a u ostale četiri po 25 mL uzorka. U kivete se doda katalizator u omjeru 1 : 9 i po 10 mL koncentrirane sumporne kiseline. Kivete se stave u uređaj za digestiju (*Slika 2.9.*) gdje se griju 20 minuta na 150 °C, 30 minuta na 250 °C i 1 sat na 420 °C. Nakon završetka procesa sadržaj u kivetama je zelene boje, a hlađenjem prelazi u svijetlo plavu boju. Kada sadržaj poprimi svijetlo plavu boju u kivete se doda po 75 mL destilirane vode [9].



Slika 2.9. Uređaj za digestiju uzorka

Postupak destilacije: kiveta sa ispitivanim sadržajem stavi se u uređaj za destilaciju po Kjeldahlu. U Erlenmayerovu tikvicu koja služi za sakupljanje amonijaka otpipetira se po 20 mL 0,1 mol/L kloridne kiseline uz par kapi indikatora metilcrveno. Uređaj za destilaciju (*Slika 2.10.*) se podesi tako da destilacija traje 5 minuta, a zadani volumen 40 % - tne otopine NaOH je 50 mL. Nakon završetka destilacije provodi se titracija neizreagirane HCl sa 0,1 mol/L NaOH do promjene boje iz ružičaste u žutu [9].



Slika 2.10. Uređaj za destilaciju

Izračunavanje dušika po Kjeldahlu:

$$\gamma(\text{N, mg/L}) = \frac{V_{\text{NaOH,SP}} - V_{\text{NaOH,uzorak}} \cdot c(\text{NaOH}) \cdot f(\text{NaOH}) \cdot M(\text{N}) \cdot R \cdot 1000}{V_{\text{uzorka}}} \quad (2-12)$$

gdje je:

$V_{\text{NaOH,SP}}$ - volumen 0,1 mol/L NaOH za titraciju slijepa probe

$V_{\text{NaOH,uzorak}}$ - volumen 0,1 mol/L NaOH za titraciju uzorka

$c(\text{NaOH})$ - koncentracija otopine NaOH

$M(\text{N})$ - molarna masa dušika, 14,007 g/mol

V_{uzorka} - volumen uzorka ili slijepa probe

R - razrijeđenje

Primjer izračuna:

$$\gamma(\text{N, mg/L}) = \frac{(20,15 - 20,1) \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mol/L} \cdot 14,007 \text{ g/mol} \cdot 1000}{25 \text{ mL}}$$

$$\gamma = 2,80 \text{ mg/L.}$$

Rezultati određivanja dušika po Kjeldahlu prikazani su u poglavlju Rezultati i rasprava u *Tablici 3.1.* i *Tablici 3.2.*

2.3. Obrada procjedne vode aeracijom

Obrada procjedne vode aeracijom (*Slika 2.11.*) izvodi se propuhivanjem sa zrakom tijekom 72 sata, nakon čega su određena organoleptička svojstva. Pritom nije došlo do bistrenja suspenzije te je nastala mala količina voluminoznog taloga na dnu boce. Nakon propuhivanja, određeni su biokemijska potrošnja kisika, kemijska potrošnja kisika te dušik po Kjeldahlu.



Slika 2.11. Proces propuhivanja

2.4. Obrada procjedne vode Fenton sličnim procesom

Fenton sličnim procesom provedena je obrada procjedne vode komine masline pri različitim pH vrijednostima, različitim koncentracijama Fe^{3+} iona i različitim omjerima množinskih koncentracija $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2$ s ciljem određivanja optimalne vrijednosti za bolju učinkovitost procesa. Provedena su ispitivanja pri $\text{pH} \approx 3$ i $\text{pH} \approx 4$ uz odabrane koncentracije Fe^{3+} iona od 9, 18, 27 i 36 mg/L i različitim omjerima množinskih koncentracija $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2$ (1:5, 1:10, 1:20, 1:30, 1:40).

Postupak određivanja:

U čašu se doda 100 mL procjedne vode komine masline nakon propuhivanja u koju se doda određena masa soli $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ da masena koncentracija Fe^{3+} iona bude 9, 18, 27 ili 36 mg/L. Zatim se prema množinskim koncentracijskim omjerima $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2$ mikropipetom doda određena količina vodikovog peroksida (Tablica 2.1.), čime započinje Fenton slična reakcija. Nakon toga se vršilo namještanje pH vrijednosti ($\text{pH} = 3$ ili $\text{pH} = 4$) dodatkom 0,1 mol/L ili 1 mol/L otopine KOH ili otopine HNO_3 . Čaša sa sadržajem stavi se miješati na magnetsku mješalicu 2 sata. Nakon miješanja u suspenziji se odrede KPK i pH vrijednost. Cijeli postupak se ponavljao pri različitim pH vrijednostima.

Potreban pribor:

- menzura
- čaša
- mikropipeta
- pH metar
- magnetska miješalica

Potrebne kemikalije:

- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- 30%-tna otopina H_2O_2
- otopina KOH, $c = 0,1 \text{ mol/L}$
- otopina KOH, $c = 1 \text{ mol/L}$
- otopina HNO_3 , $c = 1 \text{ mol/L}$
- otopina HNO_3 , $c = 0,1 \text{ mol/L}$

Tablica 2.1. Prikaz omjera množinskih koncentracija Fe^{3+} i H_2O_2 za različite masene koncentracije željeza.

$\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2$	1:5	1:10	1:20	1:30	1:40
$\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 9 \text{ mg/L}$					
$c(\text{Fe}^{3+}), \text{ mol/L}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$				
$c(\text{H}_2\text{O}_2), \text{ mol/L}$	$8,06 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$	$4,83 \cdot 10^{-3}$	$6,44 \cdot 10^{-3}$
$\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 18 \text{ mg/L}$					
$c(\text{Fe}^{3+}), \text{ mol/L}$	$3,22 \cdot 10^{-4}$				
$c(\text{H}_2\text{O}_2), \text{ mol/L}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$	$6,44 \cdot 10^{-3}$	$9,67 \cdot 10^{-3}$	0,013
$\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 27 \text{ mg/L}$					
$c(\text{Fe}^{3+}), \text{ mol/L}$	$4,83 \cdot 10^{-4}$				
$c(\text{H}_2\text{O}_2), \text{ mol/L}$	$2,42 \cdot 10^{-3}$	$4,83 \cdot 10^{-3}$	$9,67 \cdot 10^{-3}$	0,015	0,019
$\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 27 \text{ mg/L}$					
$c(\text{Fe}^{3+}), \text{ mol/L}$	$6,45 \cdot 10^{-4}$				
$c(\text{H}_2\text{O}_2), \text{ mol/L}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$	$6,45 \cdot 10^{-3}$	0,013	0,019	0,026

2.4.1. Ispitivanje utjecaja koncentracije vodikovog peroksida i Fe^{3+} iona

Ispitivanje utjecaja koncentracije vodikovog peroksida i Fe^{3+} iona provedeno je pri masenoj koncentraciji Fe^{3+} iona od 18 mg/L različitim omjerima množinskih koncentracija Fenton reagensa i pri $\text{pH} \approx 3$ korištenjem destilirane vode umjesto uzorka procjedne vode.

Postupak određivanja:

U čašu se doda 100 mL destilirane vode u koji se doda određena masa soli $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Zatim se prema množinskim koncentracijskim omjerima $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2$ mikropipetom doda određena količina vodikovog peroksida. Nakon toga se vršilo namještanje pH vrijednosti na $\text{pH} \approx 3$ dodatkom 0,1 mol/L ili 1 mol/L otopine KOH ili

otopine HNO₃. Čaša sa sadržajem stavi se miješati na magnetsku mješalicu 2 sata nakon čega se suspenziji odredi KPK vrijednost čiji su rezultati prikazani u *Tablici 3.5*.

2.4.2. Ispitivanje utjecaja koncentracije Fe³⁺ iona

Ispitivanje utjecaja koncentracije Fe³⁺ iona provedeno je pri masenoj koncentraciji Fe³⁺ iona od 9 mg/L i pri pH = 4 korištenjem destilirane vode umjesto uzorka procjedne vode bez korištenja vodikova peroksida.

Postupak određivanja:

U čašu se doda 100 mL destilirane vode u koji se doda određena masa soli Fe(NO₃)₃ · 9H₂O. Zatim se vršilo namještanje pH vrijednosti na pH ≈ 4 dodatkom 0,1 mol/L ili 1 mol/L otopine KOH ili otopine HNO₃. Čaša sa sadržajem stavi se miješati na magnetsku mješalicu 2 sata nakon čega se suspenziji odredi KPK vrijednost čiji su rezultati prikazani u *Tablici 3.6*.

2.5. Obrada eksperimetalnih podataka

Napredovanje reakcije procjenjuje se određivanjem KPK i BPK vrijednosti. U eksperimentu se računa stupanj učinkovitosti prema izrazu:

$$\alpha = \frac{KPK_0 - KPK_e}{KPK_0} \cdot 100 \quad (2-13)$$

gdje je :

KPK₀ – početna vrijednost KPK , mg O₂/L

KPK_e – KPK vrijednost nakon provedbe procesa, mg O₂/L

α – stupanj učinkovitosti , %

Izračunavanje stupnja učinkovitosti za BPK₅:

$$\alpha = \frac{BPK_0 - BPK_e}{BPK_0} \cdot 100 \quad (2-14)$$

gdje je :

BPK₀ – početna vrijednost BPK , mg O₂/L

BPK_e – BPK vrijednost nakon provedbe procesa, mg O₂/L

α – stupanj učinkovitosti , %

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Rezultati analize uzorka procjedne vode komine masline

Procjedna voda komine masline dobivena je u simuliranim uvjetima u laboratoriju pri čemu je provedena analiza pokazatelja kakvoće vode (pH vrijednost, mutnoća, električna provodnost, KPK, BPK, dušik po Kjeldahlu). U *Tablici 3.1.* su uspoređeni rezultati analize procjedne vode komine masline s graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama za ispušt u površinske vode ili sustave javne odvodnje koji su propisani Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [30].

Tablica 3.1. Karakterizacija početnog uzorka procjedne vode komine masline i usporedba sa zakonskim propisom za ispušt u površinske vode i sustav javne odvodnje.

Pokazatelji kakvoće vode		*MDK za ispušt u površinske vode	*MDK za ispušt u sustav javne odvodnje
pH	4,66	6,50 - 9,00	6,50 - 9,50
Mutnoća, NTU	21,50	-	-
Električna provodnost, $\mu\text{S}/\text{cm}$	191,20	-	-
BPK₅, mg O₂/L	280,74	25,00	250,00
KPK, mg O₂/L	505,75	125,00	700,00
Dušik po Kjeldahlu, mgN/L	2.80	15,00	50,00

*Prema pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [30]

Dobivena pH vrijednost je niža od propisanih vrijednosti što ukazuje na prisutnost kiselih spojeva. Otpadna voda je mutna međutim ne može se usporediti sa zakonskim propisima jer taj parametar nije određen kao i vrijednost za električnu provodnost. Vrijednost BPK₅ premašuje zakonski propisanu vrijednost za ispušt u sustav javne odvodnje, ali je gotovo 10 puta veća od maksimalne vrijednosti za ispušt u površinske vode što ukazuje na potrebu obrade vode. Vrijednost KPK također ne zadovoljava zakonske propise za ispušt u površinske vode, međutim može se ispuštiti u sustav javne odvodnje. Dušik po Kjeldahlu pokazuje značajno manje vrijednosti od onih propisanih pravilnikom. Uzimajući omjer vrijednosti KPK/BPK₅ možemo zaključiti da je procjedna voda komine masline biološki razgradljiva, jer je njihov odnos manji od 2. Na

temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da je procjednu vodu komine masline potrebno obraditi prije ispusta u površinske vode i u sustav javne odvodnje.

3.2. Rezultati analize uzorka procjedne vode komine masline nakon aeracije

Postupkom aeracije nije došlo do značajnijeg bistrenja suspenzije dok je na dnu posude nastala mala količina voluminoznog taloga. U *Tablici 3.2.* je prikazana usporedba pokazatelja kakvoće procjedne vode komine masline prije i nakon postupka aeracije.

Tablica 3.2. Usporedba pokazatelja kakvoće vode prije i nakon aeracije.

	Pokazatelji kakvoće prije aeracije	Pokazatelji kakvoće nakon aeracije	*MDK za ispušt u površinske vode	*MDK za ispušt u sustav javne odvodnje
pH	4,66	4,62	6,50 - 9,00	6,50 - 9,50
Mutnoća, NTU	21,50	25,70	-	-
Električna provodnost, μS/cm	191,20	199,80	-	-
BPK₅, mg O₂/L	280,74	157,15	25,00	250,00
KPK, mg O₂/L	505,75	440,37	125,00	700,00
Dušik po Kjeldahlu, mg N/L	2,80	3,49	15,00	50,00

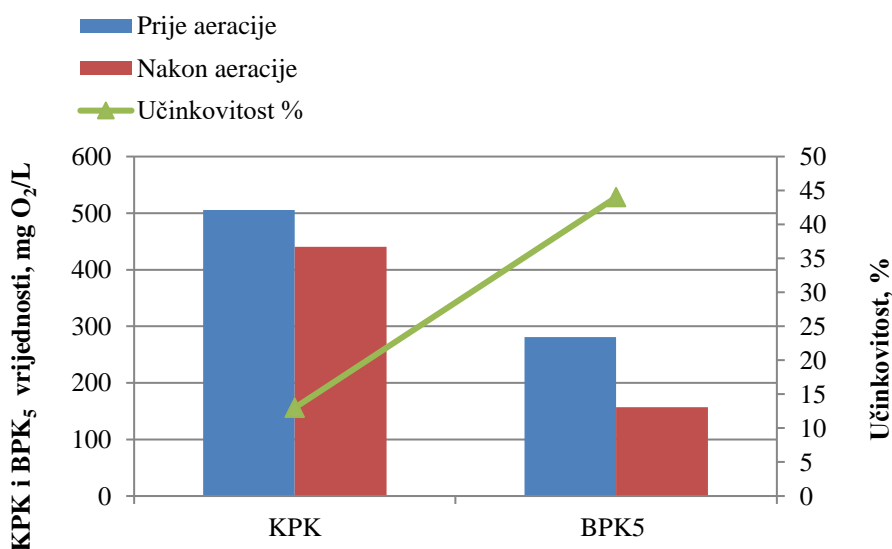
Usporedbom podataka pokazatelja kakvoće procjedne vode komine masline prije i nakon aeracije vidljivo je da su vrijednosti mutnoće, električne provodnosti i pH uglavnom nepromijenjene. Aeracijom je blago porasla koncentracija dušika po Kjeldahlu što se može pripisati pogrešci u eksperimentalnom radu. Vrijednosti KPK i BPK₅ su se smanjile čime se zaključilo da se procjedna voda komine masline nakon propuhivanja može ispuštati u sustav javne odvodnje jer se njihove vrijednosti nalaze unutar dopuštenih granica određenih Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, dok je potrebna njihova daljna obrada za ispuštanje u površinske vode [30].

U *Tablici 3.3.* je prikazana usporedba učinkovitosti smanjenja vrijednosti KPK i BPK₅ prije i nakon aeracije.

Tablica 3.3. Prikaz učinkovitosti procesa.

	KPK mg O ₂ /L	BPK ₅ mg O ₂ /L
Uzorak prije aeracije	505,75	280,74
Uzorak nakon aeracije	440,37	157,15
Učinkovitost %	13,00	44,00

Stupanj učinkovitosti smanjenja BPK₅ je znatno veći od KPK što znači da je aeracijom kisik razgradio biološki razgradljivu organsku tvar. Učinkovitost procesa je praćena preko smanjenja vrijednosti KPK zbog toga što BPK₅ vrijednost obuhvaća biološki razgradljive organske tvari koje se oksidiraju djelovanjem mikroorganizama dok se kod Fenton reagensa koriste jaka oksidacijska sredstva koja negativno utječu na razvoj mikroorganizama i kao takva vrijednost BPK₅ se ne uzima kao pokazatelj. Tijekom aeracije vrijednost BPK₅ se smanjuje za 44% pri čemu je stupanj učinkovitosti određen preko jednadžbe (2-14), dok se vrijednost KPK smanjuje za 13% što je određeno jednadžbom (2-13). *Slika 3.1.* prikazuje grafički prikaz *Tablice 3.3.*



Slika 3.1. Usporedba KPK i BPK₅ vrijednosti prije i nakon procesa aeracije sa prikazom učinkovitosti smanjenja KPK.

3.3. Rezultati provedbe Fenton sličnog procesa

Učinkovitost smanjenja KPK vrijednosti se ispivala pri različitim omjerima množinskih koncentracija Fenton sličnog reagensa (Fe^{3+} : H_2O_2), pH vrijednostima i koncentracijama Fe^{3+} iona. Rezultati su prikazani u *Tablici 3.4*.

Tablica 3.4. Rezultati provedbe Fenton sličnog procesa na vrijednost KPK pri različitim omjerima množinskih koncentracija Fenton sličnog reagensa (Fe^{3+} : H_2O_2), pH vrijednostima i koncentracijama Fe^{3+} iona uz prikaz učinkovitosti procesa.

$\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 9 \text{ mg/L}$				
$\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$	pH_0	pH_e	KPK mgO_2/L	α , %
1:05	4,04	5,40	526,90	-19,65
1:10	4,03	4,82	426,27	3,20
1:20	4,05	5,39	416,65	5,39
1:30	4,06	4,84	367,29	16,59
1:40	4,03	3,70	407,04	7,57
$\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 9 \text{ mg/L}$				
1:05	3,02	3,76	423,06	3,93
1:10	3,07	3,52	417,29	5,24
1:20	3,08	3,40	382,68	13,10
1:30	3,03	3,21	353,83	19,65
1:40	3,06	3,00	355,76	19,21
$\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 18 \text{ mg/L}$				
1:05	3,00	3,11	517,00	-17,40
1:10	3,01	3,04	489,79	-11,22
1:20	3,00	3,13	428,57	2,68
1:30	3,07	3,09	336,73	23,53
$\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 27 \text{ mg/L}$				
1:05	3,03	3,01	534,01	-21,26
1:10	3,04	3,05	520,40	-18,17
1:20	3,00	2,95	557,82	-26,67
1:30	3,05	2,91	472,78	-7,36

$\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 36 \text{ mg/L}$				
1:05	3,00	2,97	595,23	-35,17
1:10	3,04	2,94	499,99	-13,54
1:20	3,00	2,86	442,17	-0,41
1:30	3,00	2,76	385,70	12,41

3.3.1. Utjecaj pH vrijednosti

pH vrijednost utječe na generiranje slobodnih hidroksilnih radikala koji imaju sposobnost razgradnje fenola u otpadnim vodama. Za određivanje optimalne pH vrijednosti praćena je učinkovitost smanjenja KPK u rasponu pH vrijednosti od 3,0 do 4,06. Rezultati u *Tablici 3.4.* pri $\text{pH} \approx 4$ pokazuju niske vrijednosti učinkovitosti smanjenja KPK, dok je pri $\text{pH} = 4,04$ dobivena negativna vrijednost jer je dobiveni KPK nakon Fenton sličnog procesa viši nego početni KPK nakon propuhivanja. Ovaj rezultat se može objasniti utjecajem reagensa na povećanje KPK vrijednosti i ne može se uzeti za daljna razmatranja. U rasponu pH vrijednosti od 3,02 do 3,08 te pri najnižim koncentracijama Fe^{3+} iona vrijednosti učinkovitosti smanjenja KPK su pozitivne i kao takve se uzimaju za optimalne.

3.3.2. Utjecaj koncentracije vodikovog peroksida i Fe^{3+} iona

Koncentracija H_2O_2 je bitan parametar jer hidroksilni radikali koji nastaju ulaze u reakciju sa fenolima i samim time dodatak H_2O_2 pridonosi učinkovitosti procesa. Utjecaj koncentracije H_2O_2 i Fe^{3+} iona se ispitivao pri različitim koncentracijama Fe^{3+} iona od 9, 18, 27 i 36 mg/L, množinskim koncentracijskim omjerima Fenton sličnog reagensa od 1:05 do 1:40 i pH vrijednostima u rasponu od 3,0 do 4,06 što je prikazano u *Tablici 3.4.* Na temelju rezultata može se uočiti da porastom množinskog koncentracijskog omjera Fenton sličnog reagensa i samim time porastom koncentracije H_2O_2 dolazi do povećanja KPK vrijednosti što se pripisuje visokoj koncentraciji reagensa. Pri masenoj koncentraciji Fe^{3+} iona od 9 mg/L, množinskim koncentracijskim omjerima Fenton reagensa od 1:05 do 1:40 i pH vrijednostima od 3,02 do 3,08 dobivene su pozitivne vrijednosti učinkovitosti smanjenja KPK i na temelju toga te vrijednosti možemo smatrati optimalnim. Kako bi se ispitao utjecaj koncentracije reagensa na povećanje KPK proveden je eksperiment pri 18 mg/L Fe^{3+} iona pri

različitim omjerima množinskih koncentracija Fenton sličnog reagensa i pri $\text{pH} \approx 3$ korištenjem destilirane vode umjesto uzorka što je prikazano u *Tablici 3.5*.

Tablica 3.5. Utjecaj reagensa pri koncentraciji Fe^{3+} iona od 18 mg/L pri različitim množinskim koncentracijskim omjerima Fenton sličnog reagensa i pri $\text{pH} \approx 3$ korištenjem destilirane vode.

	V(slijepa proba), mL			V_{uzorka} , mL	V (Mohrova sol), mL			KPK, mgO_2/L
	V_I , mL	V_2 , mL	V_{sr} , mL		V_I , mL	V_2 , mL	V_{sr} , mL	
Fe^{3+}:								
H_2O_2								
1:05	30,20	30,20	30,20	5	29,40	29,50	29,450	30,61
1:10	30,20	30,20	30,20	5	29,10	29,20	29,150	42,85
1:20	30,20	30,20	30,20	5	28,40	28,60	28,50	69,38
1:30	30,20	30,20	30,20	5	27,50	27,50	27,50	110,20

Porastom množinskog koncentracijskog omjera Fenton sličnog reagensa i samim time porastom koncentracije H_2O_2 dolazi do povećanja KPK vrijednosti. Iz dobivenih vrijednosti prikazanih u *Tablici 3.5*. se uočava veliki utjecaj vodikova peroksida na utrošak reagensa.

3.3.3. Utjecaj koncentracije Fe^{3+} iona

Kako bi se ispitaio utjecaj koncentracije Fe^{3+} iona na utrošak oksidacijskog sredstva pri određivanju KPK vrijednosti izveden je eksperiment pri koncentraciji željeza od 9 mg/L Fe^{3+} i pri $\text{pH} \approx 4$ korištenjem destilirane vode bez peroksida što je prikazano u *Tablici 3.6*.

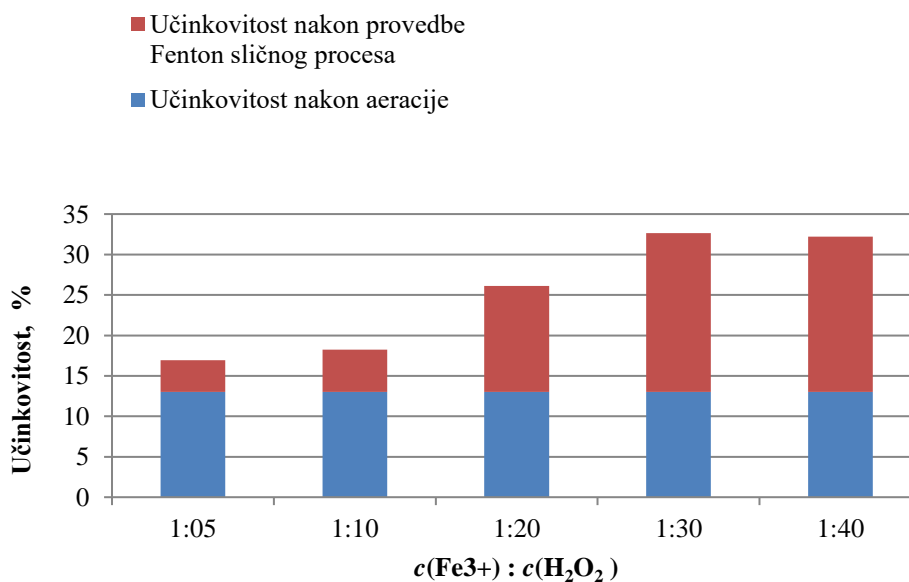
Tablica 3.6. Rezultati ispitivanja utjecaja koncentracije Fe^{3+} iona na vrijednost KPK.

$\gamma(\text{Fe}^{3+}) = 9$ mg/L	V(slijepa proba), mL				V _{uzorka} , mL	V(Mohrova sol), mL			KPK, mgO ₂ /L
	V ₁ , mL	V ₂ , mL	V ₃ , mL	V _{sr} , mL		V ₁ , mL	V ₂ , mL	V _{sr} , mL	
	30,30	30,20	30,90	30,46		3	29,80	30,60	

Temeljem vrijednosti KPK može se uočiti da je utjecaj željeza na vrijednost KPK minimalan jer se željezo nalazi u maksimalnom stupnju oksidacije.

3.3.4. Utjecaj aeracije i primjene Fenton sličnog reagensa na obradu procjedne vode komine masline

Slika 3.2. prikazuje usporedbu stupnja učinkovitosti smanjenja KPK primjenom aeracije i Fenton sličnog procesa pri različitim množinskim koncentracijskim omjerima Fenton sličnog reagensa.



Slika 3.2. Usporedba stupnja učinkovitosti smanjenja KPK nakon aeracije i Fenton sličnog procesa pri različitim množinskim koncentracijskim omjerima Fenton sličnog reagensa.

Postupkom aeracije postiže se učinak smanjenja KPK vrijednosti od 13%. Primjenom Fenton sličnog procesa najbolji postignuti učinak iznosi 19% smanjenja KPK u odnosu na vrijednost nakon aeracije. Ukupni učinak uklanjanja od 32% ne zadovoljava uvjete za ispušt u površinske vode, već u sustav javne odvodnje.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimenata može se zaključiti:

- Procjedna voda komine masline dobivena u simuliranim uvjetima u laboratoriju je mutna sa vidljivim raspršenim česticama koje se ne talože, svijetlo smeđeg obojenja i mirisa po travi. Analizom pokazatelja kakvoće vode (pH vrijednost, mutnoća, KPK, BPK, dušik po Kjeldahlu) utvrđeno je da se procjedna voda komine masline ne može ispustiti u površinske vode niti u sustav javne odvodnje.
- Postupkom aeracije pokazatelji kakvoće vode se smanjuju. Vrijednosti KPK i BPK₅ se smanjuju za 13% odnosno 46%, te se ovako obrađena voda može ispustiti u sustav javne odvodnje, ali ne u površinske vode.
- Primjenom Fenton sličnog procesa pri različitim omjerima množinskih koncentracija Fe^{3+} : H_2O_2 , različitim pH vrijednostima i koncentracijama Fe^{3+} iona možemo zaključiti da se najbolji učinci postižu pri početnoj koncentraciji Fe^{3+} iona od 9 mg/L za raspon pH vrijednosti od 3,02 do 3,08 i za omjere koncentracija Fe^{3+} : H_2O_2 od 1:05 do 1:40. Pri navedenim uvjetima najbolji postignuti učinak iznosi 19% za smanjenje KPK u odnosu na vrijednost nakon aeracije.
- Ispitivanjem utjecaja reagensa odnosno omjera Fe^{3+} : H_2O_2 na vrijednost KPK utvrđeno je da porastom sadržaja peroksida raste KPK odnosno moguća je pogreška prilikom primjene Fenton sličnog reagensa koja se očituje u višim vrijednostima od realno dobivenih.
- Ispitivanjem utjecaja koncentracije Fe^{3+} na dobivene vrijednosti KPK utvrđen je vrlo mali efekt povećanja KPK te se može smatrati da Fe^{3+} nema značajan utjecaj kod primjene Fenton sličnog reagensa.
- Primjenom aeracije i Fenton sličnog procesa za obradu procjedne vode komine masline može se zaključiti da je najbolji postignuti učinak uklanjanja od 32% čime vrijednost KPK ne zadovoljava uvjete za ispust u površinske vode.

5. LITERATURA

1. *V. Oreščanin*, Otpadne vode od prerade maslina-porijeklo, kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja , Hrvatske vode **23** (2015) 111-122.
2. URL:<https://www.radiodalmacija.hr/manifestacija-maslina-2018-splitu/#prettyPhoto/0/> (17. 06. 2020.)
3. URL:<http://traulin.hr/maslinova-ulja-kako-se-rade-i-koja-je-razlika/> (17.06.2020).
4. *B. Škarica, I. Žužić, M. Bonifačić*, Maslina i maslinovo ulje visoke kakvoće u Hrvatskoj, Tipograf d.d. Rijeka, (1997).
5. *I. Miljković, Lj. Gašparec-Skočić, V. Milat*, Maslina i maslinovo ulje: Božji dar u Hrvata, Mavi, Zagreb, (2011).
6. *T. Brlek, N. Voća, T. Kričak, V. Jurišić*, Komina masline kao izvor energije, Glasnik zaštite bilja **3** (2009) 13-18.
7. *M. Oplanić, I. Palčić, M. Černe, N. Major*, Mogućnosti korištenja kanalizacijskog mulja i komine masline u poljoprivredi, Institut za poljoprivredu i turizam, Poreč (2019) 2-4 .
8. *E. Frankel, A. Bakhouch, J. Lozano-Sanchez, A. Segura Carretero, A. Fernandez-Gutierrez*, Literature Review on Production Process To Obtain Extra Virgin Olive Oil Enriched in Bioactive Compounds. Potential Use of Byproducts as Alternative Sources of Polyphenols. J. Agric. Food Chem. **61**, (2013), 5179–5188.
9. *M. Trgo, I. Nuić, M. Ugrina*, Vježbe iz industrije i okoliša (interna skripta), Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet (2014).
10. *S. Zrnčević*, Valorizacija otpadnih voda prerade maslina, Hrvatske vode **26** (2018) 75-90.
11. URL: <http://cookingwitholiveoil.blogspot.com/2012/03/olive-pomace-what-it-is-and-why-to.html> (05. 09.2020.)
12. *D. Kučić Grgić, M. Gavran, K. Miškić, A. Škunca, V. Ocelić Bulatović*, Utjecaj komine masline na okoliš, Kem. Ind. **69** (3-4) (2020) 153–162.
13. *E. Enrique Pérez Ramírez, M. de la Luz Asunción, V. Saucedo Rivalcoba, A. L. Martínez Hernández, C. Velasco Santos*, Removal of Phenolic Compounds from Water by Adsorption and Photocatalysis, InTeachOpen, (2017).
14. *I. V. Babich, J. A. Moulijn*, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, Fuel **82** (2003) 607–631.

15. *S. Zrnčević*, Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije. *Hrvatske vode* **24** (2016) 119-136.
16. *K. Košutić*, Membranske tehnologije obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, (2007).
17. *D. Dolar*, Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membranama njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2009).
18. *K. Sunil, K. Jayant*, Adsorption for phenol removal - A review, *Int. J. Sci. Eng. Res.* **1** (2013) 2347-3878.
19. *L. N. Lončar*, Uklanjanje fenola i boja iz otpadne vode prirodnim i rekombinantnim oksidativnim enzimima, Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Sveučilište u Beogradu (2012).
20. *V. Todorević*, Acute phenol poisoning, *Med. Pregl.* **56** (2003) 37-41.
21. *S. Zrnčević*, Pročišćavanje otpadnih voda industrije prerade riba, *Hrvatske vode* **27** (2019), 99-118.
22. *O. Wittine, K. Maduna Valkaj, S. Zrnčević*, Obrada fenolne otpadne vode katalitičkim oksidacijskim procesima, *Hrvatske vode* **22** (2014) 287 – 296.
23. *M. A. Tarr*, Fenton and modified Fenton methods for pollutant degradation. in: *M. A. Tarr (Ed.), Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants - Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker Inc., New York, (2003), pp. 165-200.
24. *A. Babuponnusami, K. Muthukumar*, A review on Fenton and improvements to the Fenton proces for wastewater treatment, *J. Environm. Chem. Eng.* **2** (2014) 557-572.
25. *S. Parsons*, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, (2004).
26. *K. Wu, Y. Xie, J. Zhao, H. Hidaka*, Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **144**, (1999), 77-84.
27. *T. V. Gerven, G. Mul, G. Moulijn, G. Stankiewicz*, A review of intensification of photocatalytic processes, *Chem. Engine. Process.* **46** (2007) 781-789.
28. *I. Abbas, S. Zaheer*, Advanced oxidation process for wastewater treatment: A review. *American International Journal of Research in Science, Techn. Eng. Mat.* **7** (2014) 189-191.

29. *J. Perić, N. Vukojević Medvidović, I. Nuić, Priručnik za laboratorijske vježbe, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-Tehnološki fakultet, (2012).*
30. URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1681.html (17. 07. 2020.)