

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2018.

Katarina Perić

906/PI

**NAPREDNE OKSIDACIJSKE
METODE U OBRADI OTPADNE
VODE IZ PROIZVODNJE
MASLINOVOG ULJA**

Rad je izrađen u Laboratoriju za procesno-prehrambeno inženjerstvo na Zavodu za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom dr.sc. Tomislave Vukušić, doc. Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te uz pomoć Gorana Smoljanića, mag.ing.mech., sa Zavoda za energetska postrojenja, energetiku i okoliš, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Dio istraživanja proveden je u Laboratoriju za biološku obradu otpadnih voda uz pomoć prof. dr. sc. Tibeke Landeke Dragičević na Zavodu za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo te u Laboratoriju za tehnologiju ulja i masti uz pomoć doc. dr. sc. Klare Kraljić na Zavodu za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

ZAHVALA

Srdačno zahvaljujem svojoj mentorici, doc. dr. sc. Tomislavi Vukušić na vodstvu, znanstveno-stručnim savjetima, strpljenju i posvećenom vremenu tijekom izrade ovog diplomskog rada. Također, zahvaljujem na pruženoj pomoći i susretljivosti tijekom eksperimentalne izvedbe prof. dr. sc. Tibeli Landeka Dragičević, doc.dr.sc. Klari Kraljić i Goranu Smoljaniću, mag.ing.mech.

Najveće hvala mojim roditeljima, bratu i sestri na bezuvjetnoj podršci kroz sve godine studiranja. Zahvaljujem Nikoli i svim prijateljima na zajedničkim trenucima koji su ovo studiranje učinili još ljepšim.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za procesno-prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

NAPREDNE OKSIDACIJSKE METODE U OBRADI OTPADNE VODE IZ PROIZVODNJE MASLINOVOG ULJA

Katarina Perić, 906/PI

Sažetak: Nove i inovativne napredne oksidacijske metode obrade otpadne vode su u fazi razvoja i procjene uspješne implementacije u industriji te trenutno predmet istraživanja brojnih znanstvenika. Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj tretmana hladnom plazmom, ultrazvukom i UV zračenjem u kombinaciji s katalizatorima H_2O_2 , TiO_2 , $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ na degradaciju kompleksnih organskih spojeva otpadne vode iz proizvodnje maslinovog ulja. Uzorci su tretirani hladnom plazmom u trajanju od 30 minuta pri frekvencijama: 60 i 120 Hz te uz upuhivanje plinova: kisika, dušika i zraka, UV zračenjem tijekom 30 minuta te 10 minutnim tretmanima ultrazvukom visokog intenziteta. Određivani su fizikalno-kemijski pokazatelji kakvoće, boja i ukupni otopljeni ugljik. Rezultati pokazuju kako je do promjene boje i ukupnog otopljenog ugljika došlo u svim tretiranim uzorcima i to najviše uz dodatak $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Tretman UV zračenjem i ultrazvukom pokazao se kao najefikasnija metoda obrade rezultirajući redukcijom organskog opterećenja nakon 10 minutnog tretmana u pojedinim uzorcima i do 50%.

Ključne riječi: otpadna voda, plazma, ultrazvuk, UV zračenje

Rad sadrži: 50 stranica, 21 slika, 12 tablica, 86 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku (pdf format) pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: doc. dr. sc. *Tomislava Vukušić*

Pomoć pri izradi: doc.dr.sc. *Klara Kraljić, Goran Smoljanić*, mag.ing.mech.

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. prof.dr.sc. *Zoran Herceg*
2. doc.dr.sc. *Tomislava Vukušić*
3. prof.dr.sc. *Tibela Landeka Dragičević*
4. doc.dr.sc. *Klara Kraljić* (zamjena)

Datum obrane: 28. rujna 2018.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Food Engineering
Laboratory for Food Processes Engineering

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

ADVANCED OXIDATION METHODS FOR THE TREATMENT OF OLIVE MILL WASTEWATER

Katarina Perić, 906/PI

Abstract: New and innovative advanced oxidative wastewater treatment processes are currently in the focus of scientific research and development for possible industrial implantation. The main aim of this study was to investigate the effect of cold plasma treatment, high intensity ultrasound and UV radiation with addition of H_2O_2 , TiO_2 , $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ on degradation and removal of complex organic compounds from olive mill wastewater. The samples were treated with under process conditions as follows: 30 minutes with cold plasma at frequencies of 60 and 120 Hz using gases: oxygen, nitrogen and air; 30 minutes of UV radiation and respectively 10 minutes by high intensity ultrasound. Physicochemical indicators of quality, color and total dissolved carbon were determined. Results showed that reduction of color and total dissolved carbon comes in all treated samples, most with the addition of $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Treatment with UV radiation and ultrasound proved to be the most efficient method of treatment resulting in the 50 % reduction of organic compounds after 10-minute treatment.

Keywords: *wastewater, cold plasma, ultrasound, UV radiation*

Thesis contains: 50 pages, 21 figures, 12 tables, 86 references

Original in: Croatian

Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) version is deposited in: Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: *Tomislava Vukušić*, PhD

Technical support and assistance: Ph. D. *Klara Kraljić*, Assistant professor, *Goran Smoljanić*, MSc

Reviewers:

1. Ph. D. *Zoran Herceg*, Full professor
2. Ph. D. *Tomislava Vukušić*, Assistant professor
3. Ph. D. *Tibela Landeka Dragičević*, Full professor
4. Ph. D. *Klara Kraljić*, Assistant professor (substitute)

Thesis defended: 28. September 2018

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. PORIJEKLO OTPADNIH VODA I NJIHOVE KARAKTERISTIKE.....	3
2.2. PROIZVODNJA MASLINOVOG ULJA	4
2.3. OTPADNA VODA IZ PROIZVODNJE MASLINOVOG ULJA	7
2.4. NAPREDNE OKSIDACIJSKE METODE U OBRADI OTPADNE VODE	9
2.4.1. HLADNA PLAZMA	10
2.4.2. ULTRAZVUK.....	11
2.4.3. UV ZRAČENJE	13
2.4.4. FENTON METODA.....	14
2.4.5. VODIKOV PEROKSID I TITANIJEV DIOKSID	15
3. MATERIJALI I METODE	16
3.1. CILJ STRAŽIVANJA	16
3.2. MATERIJALI	16
3.2.1. OTPADNA VODA IZ PROIZVODNJE MASLINOVOG ULJA	16
3.2.2. DIZAJN EKSPERIMENTA – UREĐAJI (REAKTORI), PRIPREMA UZORAKA, INSTRUMENTI I PRIBOR	17
3.3. ANALITIČKE METODE.....	22
3.3.1. ODREĐIVANJE pH-VRIJEDNOSTI	22
3.3.2. ODREĐIVANJE ZASIĆENOSTI KISIKOM.....	22
3.3.3. ODREĐIVANJE ELEKTRIČNE VODLJIVOSTI	22
3.3.4. ODREĐIVANJE KOLORIMETRIJSKIH KARAKTERISTIKA.....	23
3.3.5. ODREĐIVANJE OTOPLJENOG I UKUPNOG ORGANSKOG UGLJIKA	24
4. REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1. UTJECAJ NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH METODA NA FIZIKALNO-KEMIJSKE KARAKTERISTIKE OTPADNE VODE PRIJE I NAKON TRETMANA PRI ODABRANIM PROCESNIM ČIMBENCIMA	26
4.2. ODREĐIVANJE INTENZITETA OBOJENJA OTPADNE VODE IZ PROIZVODNJE MASLINOVOG ULJA PRIJE I NAKON ODABRANOG TRETMANA PRIMJENOM KOLORIMETRIJSKE METODE	31
4.3. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE UKUPNOG OTOPLJENOG UGLJIKA U OTPADNOJ VODI NAKON TRETMANA	36
5. ZAKLJUČCI	39
6. LITERATURA	41

1. UVOD

Prehrambena industrija je poznata kao veliki potrošač vode, ali i kao generator velikih količina onečišćenih otpadnih voda. Prema Zakonu o vodama (NN 153/09), tehnološke otpadne vode su sve otpadne vode koje se ispuštaju iz prostora korištenih za obavljanje bilo kakve trgovačke ili industrijske djelatnosti osim sanitarnih otpadnih voda i oborinskih onečišćenih voda. Obrada otpadnih voda od velikog je značaja posebice za mediteranske zemlje koje generiraju najveće količine otpadne vode tijekom proizvodnje maslinovog ulja. Prema navodima Međunarodnog savjeta za maslinovo ulje proizvodnja maslinovog ulja na Mediteranu zauzima 98% ukupne svjetske proizvodnje. Također, navode kako će globalna proizvodnja maslinovog ulja dosegnuti 2,953 milijuna tona za tekuću poljoprivrednu godinu (rujan 2017. - kolovoz 2018.), prema preliminarnim procjenama Međunarodnog vijeća za masline to je porast od 4 % u odnosu na prošlu godinu (IOOC, 2018).

Iako je znanstveno dokazano kako maslinovo ulje pokazuje brojne blagodati za ljudsko zdravlje, otpadna voda iz procesa proizvodnje prema dosadašnjim istraživanjima pokazuje vrlo toksične učinke na ekosustav, te ju je prije ispuštanja u okoliš potrebno obraditi (Justino i sur., 2012). Otpadna voda iz proizvodnje maslinovog ulja (engl. *Olive mill wastewater* - OMW) svrstava se u skupinu industrijskih otpadnih voda s teško biorazgradljivim sastojcima. Sastoji se od otpadne vode pranja maslina, vegetativne vode, mekog tkiva ploda masline i vode za pranje opreme i čišćenje sustava za preradu. Nadalje, sadrži i ostatke čvrstog tkiva maslina, sluzi, pektina i ulja što rezultira time da je ovakva voda kompleksnog sastava i karakterizirana izrazito visokim organskim i/ili anorganskim opterećenjem, visokom koncentracijom fenola i provodljivosti te intenzivno tamno smeđe do ljubičaste boje, jakog mirisa i kiselog karaktera sa pH-vrijednostima između 4 do 5,5 (Azbar i sur., 2004).

Zbog velike proizvodnje OMW-a nastali su ozbiljni ekološki problemi koju su potaknuli mnoge zemlje da ograniče njihovo nekontrolirano ispuštanje te potaknu istraživanja. Postoje različiti fizikalni, kemijski i biološki postupci obrade otpadne vode sa svojim prednostima i nedostacima (Glancer-Šoljan i sur., 2001), no upravo zbog različitosti potencijalnih kontaminanata u OMW-u i problema njihovog uklanjanja, istraživanja se usmjeravaju prema razvoju novih tehnologija. Naglasak trenutnih istraživanja je u smanjenju štetnosti i toksičnosti naprednim elektrokemijskim i oksidacijskim procesima (engl. *Advanced oxidation proceses*, AOPs) koji su pokazali iznimno visoke performanse za uklanjanje teško razgradivih spojeva.

U ovom radu istražiti će se utjecaj naprednih oksidacijskih metoda u obradi otpadne vode koji oksidacijom dovode do konačnih produkata CO_2 i H_2O ili služe kao predobrada biološkim metodama povećavajući biorazgradivost organskih tvari. Obzirom na kompleksan sastav korišteni su sljedeći postupci: hibridni plazma reaktor sa ili bez dodatka željezovog (III) klorid heksahidrata ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) te UV zračenje i ultrazvuk i njihova kombinacija uz dodatak vodikovog peroksida (H_2O_2), titanijevog (IV) oksida (TiO_2) i željezovog (III) klorid heksahidrata ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. PORIJEKLO OTPADNIH VODA I NJIHOVE KARAKTERISTIKE

Kemijsko onečišćenje postalo je glavna prijetnja kakvoći vode naglim razvojem industrije i urbanizacije. Svijest o obradi i zbrinjavanju otpadne vode potaknula je mnoge zemlje da ulože u istraživanje metoda što jeftinijeg i efikasnijeg njihovog zbrinjavanja. Pod pojmom industrijskih otpadnih voda podrazumijevaju se sve otpadne vode, osim sanitarnih otpadnih voda i oborinskih voda, koje se ispuštaju iz prostora korištenih za obavljanje trgovine ili industrijske djelatnosti (NN, 46/18). Ispuštanje u prirodne vodotoke bez prethodne obrade nije dozvoljeno te u suprotnom dovodi do akumulacije efluenta kompleksnog sastava najvećim dijelom organskog podrijetla (Tablica 1.). Otpadne vode mogu biti porijeklom iz domaćinstava, industrije, stočnih uzgajališta i odlagališta smeća, a u nekim slučajevima koncentracije industrijskih otpadnih voda mogu biti i do deset puta više nego iz domaćinstava (Gretić, 2008).

Industrijske otpadne vode se ne mogu međusobno usporediti jer nemaju iste pokazatelje kakvoće te se zbog toga dijele u dvije osnovne skupine: otpadne vode u kojima su prisutni biološki lako razgradljivi sastojci i otpadne vode u kojima su prisutni teško biorazgradljivi sastojci.

Kako bi spriječili onečišćenje, prije ispuštanja u okoliš, otpadnu vodu potrebno je prethodno obraditi. Obzirom na kvalitativne i kvantitativne parametre, za pročišćavanja otpadne vode mogu se primijeniti fizikalni, fizikalno-kemijski i biološki postupci obrade (Glancer-Šoljan i sur., 2001).

Tablica 1. Popratne pojave izazvane prisustvom različitih onečistila u otpadnoj vodi (Glancer-Šoljan i sur., 2001)

KEMIJSKA ONEČISTILA	POP RATNE POJAVE
1. Razgradljivi organski sastojci (bjelančevine, ugljikohidrati, masti)	smanjenje koncentracije otopljenog kisika
2. Hranjivi sastojci (dušik i fosfor)	eutrofikacija i pojava cvjetanja algi
3. Opasna onečistila (kemijski spojevi vrlo složenih struktura)	rak i promjena genetičkog sustava
4. Teško biorazgradivi organski sastojci	djeluju kao otrovi i inhibitori za većinu mikroorganizama u aktivnom mulju ili drugom prirodnom staništu

5. Metali	koče rast i aktivnost mikroorganizama
6. Plivajuće čestice (ulja i suspendirane čestice)	zamućenje otpadne vode, loš izgled pročišćene vode, sprječavaju otapanje kisika
7. Topljivi anorganski sastojci s Ca^{2+} , Na^{2+} , SO_4^{2-} i drugim ionima	taloženje na površinu stanica mikroorganizama
BIOLOŠKA ONEČISTILA	POP RATNE POJAVE
1. Patogeni mikroorganizmi i virusi	bolesti ljudi i životinja

2.2. PROIZVODNJA MASLINOVOG ULJA

Maslina (*Olea europaea* L.) je višegodišnja zimzelena biljka, botanički pripada porodici *Oleaceae* (Slika 1.). Njena kultivacija datira još iz biblijskih vremena. Uzgoj maslina i proizvodnja maslinovog ulja vrlo je važan dio Mediteranske poljoprivrede, gdje pokrivaju 8 milijuna ha. Poznato je više od 30 vrsta maslina, no jedino je *Olea europaea* L. jestiva (Pereira i sur., 2007).



Slika 1. Plod masline (*Olea europaea* L.) (Anonymus, 2018.)

Osnovni uvjet za dobivanje vrhunskog djevičanskog maslinovog ulja je kvalitetna sirovina odnosno svjež i zreo plod masline. Plod masline je određen genetičkim karakteristikama sorte, ali i klimatskim uvjetima, tipu tla, regiji i sustavu uzgoja te je stoga i kemijski sastav vrlo različit. Prosječna vrijednost mase ploda se kreće od 0,5 do 20 g i sadrži 40-70% vode, 6-25% ulja i 24-35% ostalih sastojaka (biljna vlakna, mineralne tvari, šećeri, organske kiseline, bjelančevine) (Koprivnjak, 2006).

Proizvodnja djevičanskog maslinovog ulja (Slika 2.) uključuje:

- Pripremu ploda za procese separacije ulja
- Izdvajanje ulja iz maslinovog tijesta
- Odvajanje ulja od vegetativne vode
- Bistrenje
- Skladištenje

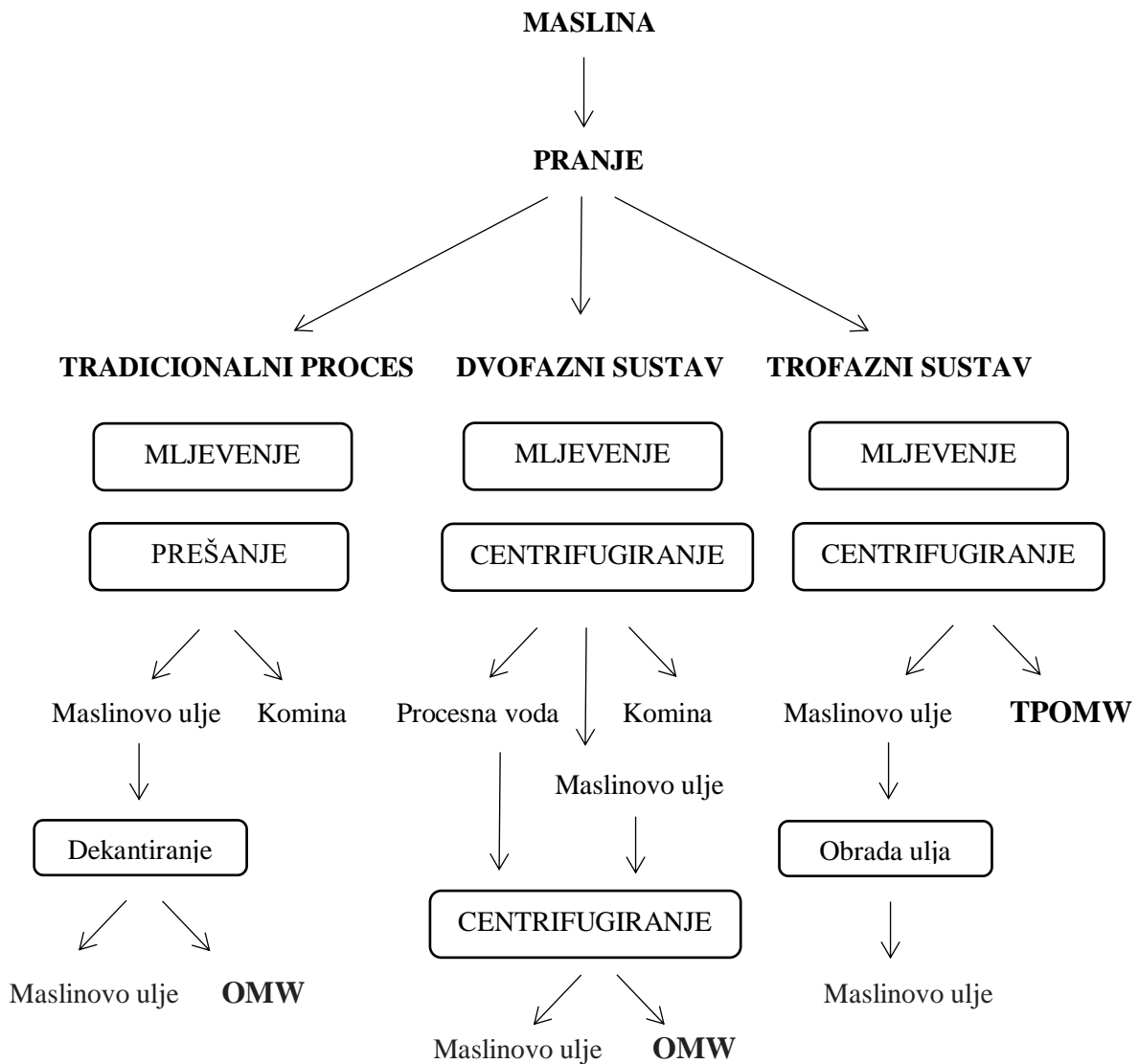


Slika 2. Proizvodnja maslinovog ulja, uljara u Dalmaciji (vlastita fotografija)

Nakon branja, masline se dovoze u sanducima do uljare na preradu, zatim slijedi vaganje, vizualno pregledavanje i čišćenje. Pokretnim elevatorom plodovi se dovode do ventilatora za uklanjanje lišće i zatim pokretnim pužem do mlina čekićara gdje se melju. Dobiveno maslinovo tijesto se mijesi 45 minuta čime se poboljšava ekstrakcija ulja.

Tradicionalni sustav prešanjem generira manje količine otpadne vode (50% OMW u odnosu na početnu težinu maslina), ali veći je sadržaj toksičnih spojeva i krutih tvari pa je zamijenjen sustavom centrifugiranja u dvije odnosno tri faze. No ipak, kontinuiranim procesom centrifugiranja generira se 80-110% OMW zbog kontinuiranog pranja maslinovog tijesta s toplom vodom prije odvajanja ulja (Tsagaraki i sur., 2007). Tijekom obrade maslina proizvodi se 20% ulja, 50% otpadne vode i 30% krutog otpada (Slika 3.). Za provođenje postupka centrifugiranja potrebne su velike količine vode (1,25 do 1,75 puta više u odnosu na prešanje) čime se generiraju i velike količine otpadnih voda (1200 L/t masline). Kontinuiranim procesom ekstrakcije u modernim mlinovima iz 100 kg maslina proizvede se

do 50 L otpadne vode što je rezultiralo podatkom da se u svjetskoj proizvodnji godišnje dobije više od 30 milijuna m³ otpadne vode (Borja i sur., 1997).



Slika 3. Dijagram neprekidnog procesa ekstrahiranja maslinovog ulja (vlastita shema)

2.3. OTPADNA VODA IZ PROIZVODNJE MASLINOVOG ULJA

Otpadne vode iz proizvodnje maslinovog ulja, OMW, prepoznate su kao kritičan problem Mediteranskih zemalja jer se njen sadržaj ne može tretirati konvencionalnim metodama zbog visoke kemijske stabilnosti organskih spojeva i/ili niske biorazgradivosti (Ayed i sur., 2017). Većinom se OMW izravno ispušta u rijeke ili rasprostire po tlu, što za posljedicu ima onečišćenje površinskih voda i vodenih tokova te uzrokuje toksičnost vodenih organizama i bakterija (Greco i sur., 1999; Fiorentino i sur., 2004).

Otpadne vode industrije obrade maslina i proizvodnje maslinovog ulja ubrajaju se među najopterećenije i najsloženije agroindustrijske otpadne vode (1 m³ OMW je ekvivalent za 100-200 m³ otpadne vode domaćinstva) i stoga je ispuštanje potrebno svesti na najnižu mjeru (Tsagaraki i sur., 2007). Ekstrakcijom maslinovog ulja nastaje velika količina vegetativne vode koja ima negativan utjecaj na okoliš (Slika 4.).

Fizikalno-kemijske karakteristike OMW-a su poprilično varijabilne i to ovisno o klimatskim uvjetima, sorti maslina, stupanju sazrijevanja plodova, vremenu skladištenja i procesu ekstrakcije. Kompleksan sastav OMW-a ovisi i o načinu proizvodnje maslinovog ulja te predstavlja značajan ekonomski i tehnički problem za njeno uspješno skladištenje i obradu. Problemi vezani uz OMW ovise o njihovoj visokoj potražnji za kemijskim kisikom (KPK) (80-200 gL⁻¹), biološkoj potrebi za kisikom (BPK) (50-100 gL⁻¹), niskom pH (4-5) i drugim organskim spojevima, kao što su topljivi fenoli (hidroksitrosol, tirozol, katehol, metilkatehol, kafeinska kiselina, vanilinska kiselina, p-kumarna kiselina itd.), polifenoli, polialkoholi, šećeri, tanini, lipidi i pektini podrijetlom iz maslina (Tablica 2.) (Tsagariki i sur., 2007). Količina tih spojeva jako je promjenjiva.

Nadalje, nekoliko je studija pokazalo kako su fenolni spojevi odgovorni za fitotoksičnost OMW-a (Quarantino i sur., 2007). Tijekom pranja maslina dolazi do hidrolize složenih fenola koji su toksični za žive mikroorganizme i uzrokuju gubitak prehrambene vrijednosti maslina (Garrido i sur., 1997). U skupinu teško biorazgradivih i toksičnih sastojaka za mikroorganizme spadaju sastojci strukture polifenola i dugo lančanih masnih kiselina, primjerice okta i heksa-dekanska kiselina (Niaounakis i Halvadakis, 2006). Prisutni organski spojevi mogu se klasificirati u tri grupe spojeva: derivati cimetine kiseline (p-kumarna, kafeinska i ferulna kiselina), derivati benzojeve kiseline (hidroksibenzojeva, galna, vanilna kiselina) te spojevi na bazi tirozola. Izvor prirodnih antioksidansa su antocijani, tanini, flavonoidi, oleinska kiselina, hidroksitirozol i tirozol. Upravo su ti spojevi su od velike važnosti za farmaceutsku i prehrambenu industriju (Lesage-Meesen i sur., 2001). Fenoli zbog

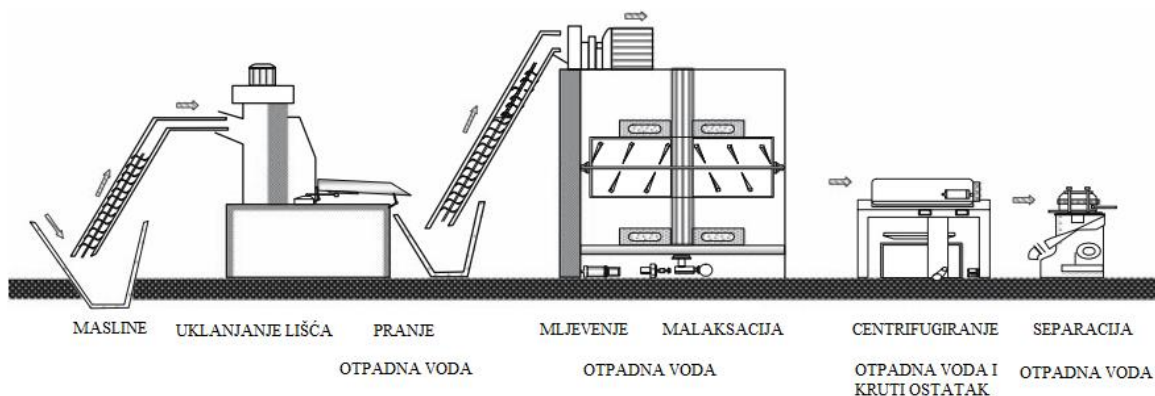
nestabilnosti u OMW-u tijekom određenog vremena polimeriziraju prilikom čega nastaju teško razgradivi polimeri velikih molekulskih masa koji daju vodi tamno crvenu do crnu boju, ovisno o dobi i postupku ekstrakcije (Crognale i sur., 2006).

Tablica 2. Udio organskih sastojaka u otpadnoj vodi iz proizvodnje maslinovog ulja
(Kapellakis i sur., 2008)

Organski sastojci	Udio (%)
Šećeri	0,5 - 2,6
Dušični spojevi	0,1 - 0,3
Organske kiseline	0,2 - 0,4
Polialkoholi	0,3 - 0,5
Pentoze; Tanini	0,2 - 0,5
Polifenoli	0,3 - 0,8
Lipidi	0,5 - 2,3

Iako toksičnost fenolnih spojeva nije tako visoka kao kod teških metala ili pesticida, njihove visoke koncentracije (do nekoliko grama po litra) često inhibiraju ili krajnje eliminiraju bakteriološke učinke u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda. Utvrđeno je da organsko opterećenje, osobito fenolni spojevi, inhibiraju učinkovitost anaerobne digestije te se upravo stoga u nekim slučajevima, napredne oksidacijske metode smatraju izvanrednom alternativom. Uglavnom se takve metode primjenjuju da bi reducirali koncentraciju fenola i tako omogućile daljnji biološki tretman OMW-a (Kallel i sur., 2009).

Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (Pravilnik, NN 80/13) nije definirana stroga zakonska regulativa kao ni propisi o obaveznom zbrinjavanju OMW-a, već se ističe primjena fizikalnih ili fizikalno-kemijskih postupaka prethodnog čišćenja tehnoloških otpadnih voda prije ispuštanja u sustav javne odvodnje te uklanjanje svih krutih tvari iz otpadnih voda i njihovo pravilno odlaganje. Stoga je najčešća praksa u zemljama EU slobodno ispuštanje u prirodne vodotoke ili sustav javne odvodnje, koncentriranje u otvorenim bazenima i korištenje kao prirodno gnojivo na poljoprivrednim površinama.



Slika 4. Shematski prikaz nastanka otpadne vode pri proizvodnji (Kapellakis, 2008)

2.4. NAPREDNE OKSIDACIJSKE METODE U OBRADI OTPADNE VODE

Napredne oksidacijske metode (eng., *Advanced oxidation processes* – AOP) u obradi otpadne vode sve su češće predmet istraživanja jer su prepoznate kao poželjan tretman za smanjenje toksičnosti i vrlo učinkovit način degradacije organskih tvari. Iako je biološka obrada ekološki najprihvatljivija i najjeftinija, ponekad ovakva metoda ne daje zadovoljavajuće rezultate te se stoga javila potreba za učinkovitim dostupnom alternativom za obradu otpadnih voda iz proizvodnje maslinovog ulja (Ayed i sur., 2017).

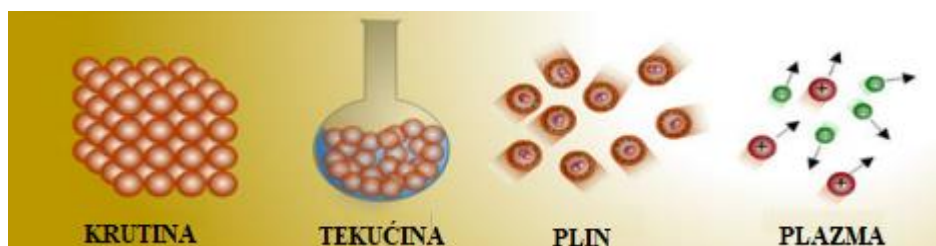
Napredni oksidacijski procesi su definirani kao procesi koji se temelje na stvaranju različitih oksidacijskih tvari u dovoljnoj količini za potpuno mineraliziranje organskih tvari. Glavni mehanizam AOP-a je generiranje visoko reaktivnih slobodnih radikala koji učinkovito reagiraju sa ugljik - ugljik dvostrukim vezama i napadaju aromatsku jezgru (Zaviska i sur., 2009). AOP uključuje: kemijske procese (O_3 , O_3/H_2O_2 , Fe^{3+}/H_2O_2) (Nesheiwat i Swanson, 2000), mehaničke procese (kavitacija generirana ultrazvučnim zračenjem ili korištenjem suženja kao što su ventili ili otvori u hidrauličkim uređajima) (Adewuyi, 2001), fotokemijske odnosno fotokatalitičke procese (pomoću ultraljubičastog zračenja u prisutnosti oksidansa ili katalizatora) (Bhatkhande i sur., 2002) i električne procese („corona“ pražnjenje ili „glow“ pražnjenje). Hidroksilni radikali su snažni oksidacijski reagensi s oksidacijskim potencijalom od 2,33 V i pokazuju vrlo brze reakcije oksidacije u usporedbi s uobičajenih korištenim oksidansima poput vodikovog peroksida ili $KMnO$ (Gogate i sur., 2002).

Konvencionalni biološki procesi ne pružaju uvijek zadovoljavajuće rezultate prilikom obrade industrijskih otpadnih voda te se kao jedina moguća opcija nameće upotreba naprednih oksidacijskih metoda (Neyens i Baeyens, 2002; Sarria i sur., 2004). Kombinacija UV zračenja i dodatka vodikovog peroksida je komercijalizirana zbog visok stupanj razvoja. Ipak,

nedostaci naprednih oksidacijskih procesa su i dalje visoka cijena, reaktivne kemikalije i izvori energije. Potrebno je naglasiti kako učinkovitost i konvencionalnih metoda i naprednih oksidacijskih metoda ovisi o razini toksičnosti odnosno pravilno odrađenoj fazi predtretmana.

2.4.1. HLADNA PLAZMA

Plazma je ionizirani plin i često se naziva četvrtim agregatnim stanjem (Slika 5.). Sastoji se od pozitivnih i negativnih iona, slobodnih radikala, plinskih atoma, molekula, elektrona i neutralnih čestica (Roya i Hosseini, 2014). Naziv je dobila od grčke riječi plásma, što u prijevodu znači samooblikovanje materijala. Pojam „Plazma“ Irving Langmuir je 1928. godine prvi put upotrijebio kako bi definirao četvrto stanje tvari uz djelomično ili potpuno ionizirano stanje plina. Promjena faza čvrstog, tekućeg i plinovitog stanja nastaje povećanjem unosa energije te isto tako daljnje povećavanje energije iznad određene razine u plinovitoj fazi uzrokuje ionizaciju molekula koje rezultiraju nastankom plazme (Thirumdas i sur., 2014).



Slika 5. Faze materije (Cheng i sur., 2007)

Plazma se može stvoriti podvrgavanjem plina električnom polju (između dvije elektrode) konstantne ili promijenjene amplitude visoke frekvencije. Primijenjena energija može biti iz različitih izvora (toplinska, električna, magnetna) uzrokujući povećanje kinetičke energije elektrona što rezultira povećavanjem sudara s neutralnim molekulama i nastanku plazme koja se dijeli na dvije glavne kategorije – termalna i ne-termalna plazma (Cheng i sur., 2007).

Razvijanje naprednih oksidacijskih metoda u obradi otpadne vode je velik izazov. Plazma generira oksidacijska sredstva $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}$, H_2O_2 koja imaju visok oksidacijski potencijal za oksidaciju organskih spojeva i pročišćavanje vode (Li i sur., 2006). Prilikom tretiranja otpadne vode, plazma se generira kao posljedica visoko naponskog pražnjenja koje stvara trenutačno električno i magnetsko polje. Elektromagnetno polje sterilizira otpadnu vodu te se stoga ova tehnologija pokazala kao vrlo učinkovita prilikom obrade otpadne vode (Cheng i sur., 2007). Plazma se može stvoriti izravno u tekućini, u zraku iznad tekućine, ili u slučaju

hibridnog reaktora, i u tekućini i u zraku. Istraživanja su usmjerena na korištenje ne-termalne plazme za oksidaciju fenola, boje, degradaciju farmaceutskih spojeva i pesticida. Ne-termalna plazma ima tendenciju prijenosa energije kroz vodeni medij koji se tretira.

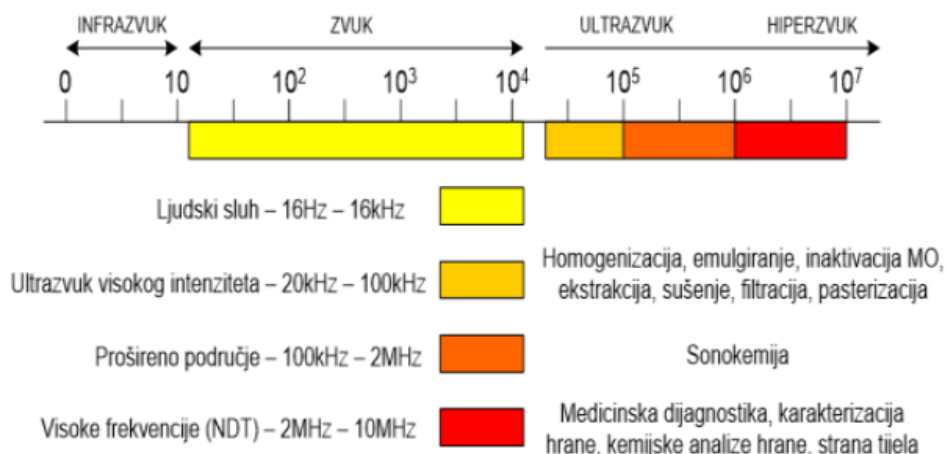
Plazma se većinom koristi za sterilizaciju osjetljivih materijala, no u današnje vrijeme proširuje se i na prehrambenu industriju kao nova tehnologija. Termalne metode nisu ponekad prikladne za mikrobiološku inaktivaciju svježih proizvoda osjetljivih namirnica kao što su voće ili povrće, budući da su često dugotrajne i uzrokuju nastanak toksičnih spojeva te promjene boje, okusa i hranjivih vrijednosti. Razvitkom tehnologije, primjena hladne plazme dobiva na svojoj važnosti. Kemijski proces plazme se može podijeliti na dva dijela: homogena reakcija plinovite faze i heterogena reakcija gdje plazma dolazi u dodir s krutim ili tekućim materijalom koji se tretira.

Boucher (1980) je u svom patentu objasnio učinak UV zračenja i plazme na mikrobiološkoj inaktivaciji. Dokazao je da UV foton može prodrijeti do jedan mikrometar dubine, ali u kombinaciji s plazmom uočeno je kako se dubina prodiranja povećava i do deset mikrometara čime se uspješno tretiraju bakterije.

2.4.2. ULTRAZVUK

Velika pažnja za istraživanje o korištenju ultrazvuka u zaštiti okoliša usmjerena je na iskorištavanje kavitacijskog učinka na uništavanje kemijskih i bioloških tvari u otpadnoj vodi kao primjer naprednog oksidacijskog procesa (AOP) (Manson i Tiehm, 2001).

Ultrazvuk je zvučni val s frekvencijom većom od gornje granice ljudskog sluha (20 kHz) (Slika 6.). Tri su frekvencijska područja ultrazvuka: relativno niski frekvencijski raspon (20-100 kHz), srednji frekvencijski raspon, koji koristi se za sonokemijske učinke (100-2000 kHz), i visoki frekvencijski raspon, koji se obično koristi za dijagnostičku sliku (2-10 MHz) (Babuponnusami i Muthukumar, 2013). Učinak tretmana ultrazvukom u osnovi je posljedica ultrazvučno inducirane kavitacije korištenjem zvučnih raspona u donjem području frekvencije. Primjena se vrši uglavnom u rasponu od 20-40 kHz, no postoji sve veći interes i za učinke viših frekvencija, ali ne iznad frekvencija MHz gdje je kavitaciju teško postići bez korištenja velike snage (Manson i Lorimer, 2002).



Slika 6. Zvučni spektar s primjenama (Mason i Lorimer, 2002)

Ultrazvučni valovi su mehaničke vibracije koje se rasprostiru kroz medij koji sadrži elastična svojstva kao što je čvrsto, tekuće ili plinovito stanje. Bez obzira na primjenu ultrazvuka, postoje dva osnovna sastojka, a to su tekući medij i izvor vibracije visoke energije. Ultrazvuk sve više ima potencijal za obradu otpadnih voda. Upotrebljava se sonokemijska oksidacija kojom nastaje kavitacija odnosno pojava formiranja, rasta i kasnijeg sloma mjehurića ili šupljina nastalih u iznimno malom intervalu vremena (mikrosekundi) i otpuštanju velike količine energije. Ultrazvučno zračenje učinkovito uništava kontaminante u vodi zbog lokaliziranih visokih koncentracija oksidacijskih vrsta kao što su hidroksilni radikali i vodikov peroksid (Mason i sur., 1993). Rast i implozija mjehurića su pod utjecajem fizikalnih svojstva plina i tekućine, veličine jezgri prisutnih u tekućini i ultrazvučnoj frekvenciji i intenzitetu. Nakon sloma mjehurića temperatura može dosegnuti do nekoliko tisuća Kelvina. Pod tim uvjetima, organski spojevi se razgrađuju direktno pirolitičkim cijepanjem. S druge strane, hidroksilni radikali koji nastaju pirolizom, također sudjeluju u razgradnji organskih tvari (Babuponnusami i Muthukumar, 2013). Dva najčešća korištena uređaja za stvaranje kavitacije u laboratoriju su ultrazvučna kupelj i ultrazvučna sonda. Ovisno o sustavu u kojem se stvara, kavitacijski mjehurić ima različite učinke (Parag i Pandit, 2004).

Griffing (1950) je u svom radu istaknuo kako bi se disocijacija vode mogla pojaviti zbog toplinske reakcije koju izaziva posljednji korak urušavanja mjehurića kavitacije. Dolazi do stvaranja radikala nakon ultrazvučnog djelovanja i time promicanja oksidacijskih procesa. Ovu teoriju su potvrdili mnogi eksperimentalni radovi godinama kasnije. Oslobođanje energije u mjehuriću je dovoljno da disocira vodu na H i OH radikale, ali nije dovoljno za

disocijaciju molekularnog kisika. Stvaranje vodikovog peroksida može nastati samo iz reakcije između atoma vodika i molekularnog kisika (jednadžba 1-2) (Parsons, 2004).



Reakcijski put se odvija u dva koraka. U prvom koraku proizvode se radikali unutar mjehurića dok u drugom koraku oni migriraju na površinu mjehurića gdje vodikov peroksid reagira sa fenolnim supstratom. Mnogi autori predlažu kako su niže frekvencije učinkovitije za razgradnju molekula unutar mjehurića. Kako se povećava frekvencija tako se i razaranje mjehurića odvija brže i više će radikala izlaziti iz mjehurića. Ova metoda se pokazala kao vrlo učinkovita za pročišćavanje onečišćenih voda (Parsons, 2004).

2.4.3. UV ZRAČENJE

UV zračenje je dio elektromagnetskog zračenja valnih duljina 100-400 nm. Dijeli se na UV-A (dugovalno), UV-B (srednjevalno), UV-C (kratkovalno) i UV-V (vakuum) zračenje. Zbog oslobađanja velike količine energije učinkovito kida kemijske veze unutar molekula.

Fotokemijski procesi degradacije sve više dobivaju na važnosti u području otpadnih voda. Kemijske reakcije su karakterizirane nastankom slobodnih radikala koji se mogu lako proizvesti pomoću UV zračenja (Mazzarino i sur., 1999). Molekule apsorbiraju energiju UV zračenja i prelaze u pobuđeno stanje, no u takvom stanju se zadržavaju vrlo kratko te se vraćaju u osnovno stanje ili razgrađuju do radikala. Nastali radikali su reaktivni i reagiraju s organskim tvarima u reakcijama u kojima su krajnji produkti niske molekulske mase.

Pri valnoj duljini od 253,7 nm (UV-C), svjetlost efikasno razgrađuje industrijske kemikalije, ugljikovodike, gorivo i molekule boje i mirisa. Obrada tehnologijom ultraljubičastog zračenja pokazala se učinkovita kao predtretman ili u kombinaciji s drugim tehnologijama obrade, kao što je adsorpcija na aktivni ugljen, biorazgradnja, ionska izmjena i obrada membranskim bioreaktorom. Ova metoda dugo je korištena u vodoopskrbi i prehrambenoj industriji jer je brza, učinkovita i ekonomična.

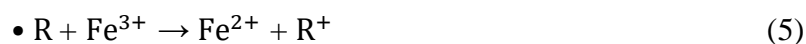
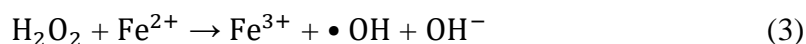
Postoji nekoliko istraživanja o mogućnosti primjene UV zračenja za uništavanje nepoželjnih tvari u otpadnoj vodi. Fotokemijska razgradnja se provodi uz prisutnost fotoaktivnog materijala kao što je TiO_2 gdje adsorpcija supstrata na UV aktiviranu površinu inicira kemijsku reakciju, na primjer oksidaciju sulfida u sulfone i sulfide (Sierka i Amy,

1985). Ova tehnologija je od posebnog značaja za zaštitu okoliša jer je pogodna za uništavanje poliklorbifenila (PCB) u otpadnim vodama. Također, fotooksidacijom u prisutnosti H_2O_2 postiže se visok stupanj uklanjanja boje iz OMW-a. U sedmodnevnoj fotooksidaciji uz dodatak vapna i H_2O_2 uklonjeno je 99 % boje i 99,5 % ukupnih fenola (Ugurlu i Kula, 2007.). Također, izvršeno je ispitivanje učinaka zajedničkog djelovanja UV zračenja (15 W) i ultrazvučne sonde (22 kHz). Eksperiment je uključivao uporabu 2,4,6-triklorfenola i TiO_2 ($0,1 \text{ gL}^{-1}$) te je dokazano kako se brzina degradacije.

2.4.4. FENTON METODA

Fenton metoda je jedna od najučinkovitijih metoda za oksidaciju i razgradnju organskih spojeva u otpadnoj vodi različitih industrija. Proces je temeljen na formiranju reaktivnih oksidacijskih tvari reakcijom vodikovog peroksida s ionima željeza. Soli željeza odgovorne su za razgradnju vodikovog peroksida u hidroksilni radikal koji oksidira i mineralizira organske tvari. Stoga je ova metoda pronašla primjenu u mnogim industrijama poput prehrambene, tekstilne, farmaceutske, industrije boja i lakova i dr. H.J.H Fenton izvijestio je da se H_2O_2 može aktivirati željezom (Fe^{2+}) za oksidaciju vinske kiseline (Babuponnusami i Muthukumar, 2013).

Fentonov reagens je vrlo agresivan i korozivan i njegova efikasnost ovisi o opterećenju otpadne vode koja se tretira. Proces je efikasan kod obrade teško biorazgradljivih i toksičnih voda. Oksidacijom organskih tvari nastaju radikali $\bullet R$ koji oksidiraju Fe^{3+} u Fe^{2+} i produkt. Daljnje razlaganje organske supstance je na vodu i ugljikov dioksid (jednadžbe 3-6). Upravo iz tog razloga, budući da se stvaraju velike količine H_2O_2 prilikom tretmana hladnom plazmom, korisno je dodati soli željeza kako bi se formirali $\bullet OH$ radikali i pojačali uklanjanje nepoželjnih tvari iz otpadne vode. Dodatak Fe^{3+} pokazuje katalitički učinak na degradaciju boje, fenola i drugih organskih zagađivača (jednadžbe 3-6).

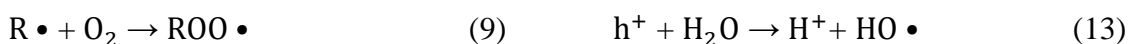


Nasr i sur. (2004) su u svom radu dokazali primjenu Fentonovog reagensa u uklanjanju 86% KPK iz OMW-a početne koncentracije 125 gL⁻¹. Prednost metode se očituje u visokoj učinkovitosti na niskim pH vrijednostima karakterističnim za OMW, dok je nedostatak metode niski stupanj uklanjanja boje, dugo reakcijsko vrijeme i potrebno dodavanje velike količine vodikovog peroksida (Oreščanin, 2015). Bolji rezultati uklanjanja boje postižu se dodatkom elementarnog željeza. Nakon 3 h oksidacije pomoću Fe⁰/H₂O₂ pri uvjetima pH 2-4, uklonjeno je 100 % boje te 50 % ukupnih polifenola iz OMW-a (Kallel i sur., 2009).

2.4.5. VODIKOV PEROKSID I TITANIJEV DIOKSID

Vodikov peroksid i titanijev dioksid su jaki oksidansi koji se koriste za pročišćavanje otpadnih voda. Brojnim istraživanjima utvrđeno je kako H₂O₂ i TiO₂ učinkovito degradiraju većinu nepoželjnih spojeva u bezopasne spojeve H₂O i CO₂, ali uglavnom se kombiniraju s UV zračenjem i ultrazvukom (Parag i Pandit, 2004).

U svom istraživanju Sugiarto i Sato (2001) su dokazali sinergistički učinak hladne plazme i dodatka vodikovog peroksida u degradaciji fenolnih spojeva. Kada je u vodu dodan H₂O₂ u koncentracijama od 0,1 i 1 gL⁻¹, koncentracija •OH radikala se povećala čime se i ubrzala reakcija uništavanja fenolnih spojeva. Proces razgradnje događa se zbog reakcije nastanka •OH radikala formiranih u H₂O₂ tijekom električnog pražnjenja plazme (Sun i sur., 2000). Za otpadne vode primjenjuje se 50 %-tni vodikov peroksid, dok 70 %-tni reagira s većinom organskih spojeva. Uz prisustvo UV zračenja, TiO₂ i H₂O₂ apsorbiraju UV svjetlo i generiraju hidroksilne radikale koji degradiraju organske tvari prema reakcijama 8 – 14 (Crittenden i sur., 2005; Kestioglou i sue., 2005):



3. MATERIJALI I METODE

3.1. CILJ STRAŽIVANJA

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj hladne plazme, ultrazvuka i ultraljubičastog zračenja kao naprednih oksidacijskih metoda u obradi otpadne vode iz proizvodnje maslinovog ulja.

Obzirom na vrlo kompleksan sastav OMW-a, najčešće korištena obrada uključuje kombinacije različitih metoda. Uzorak otpadne vode volumena 200 mL analiziran je prije i nakon tretmana pri definiranim procesnim uvjetima.

Na uzorcima otpadne vode provedene su sljedeće analize:

- Određivanje fizikalno-kemijskih pokazatelja kakvoće: pH, zasićenost kisikom, električna vodljivost, temperatura
- Određivanje boje
- Određivanje otopljenog organskog ugljika

3.2. MATERIJALI

3.2.1. OTPADNA VODA IZ PROIZVODNJE MASLINOVOG ULJA

Otpadna voda iz proizvodnje maslinovog ulja (OMW) dopremljena je u studenom 2017. godine direktno iz uljare područja sjeverne Dalmacije te pohranjena u plastičnim posudama u laboratoriju na -18 °C. Dva dana prije analize, radi odmrzavanja, uzorci su premješteni u hladnjak na +4 °C. Neposredno prije analiziranja kakvoće sirove otpadne vode i provođenja ciljanih pokusa, OMW je temperirana na sobnu temperaturu i filtrirana kroz filter papir veličine pora 0,45 µm (Tablica 3.).

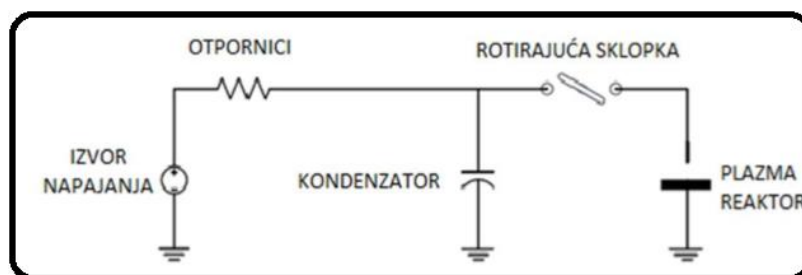
Tablica 3. Fizikalno-kemijske karakteristike otpadne vode

uzorak	pH	O ₂ (% sat)	σ (µScm ⁻¹)
OMW/filtrirano	5,04	29,8	872

3.2.2. DIZAJN EKSPERIMENTA – UREĐAJI (REAKTORI), PRIPREMA UZORAKA, INSTRUMENTI I PRIBOR

- PLAZMA

Pulsni visokonaponski generator (Spellman, UK) korišten je za generiranje plazme izlazne snage 1200 W, spojen u strujni krug s otpornicima 9,5 M Ω i kondenzatorom kapaciteta (0,75 nF), (Slika 7.). Napon je izmjeren naponskom sondom Tektronix P6015A spojenom na osciloskop (Hantek DS05202BM, Kina).



Slika 7. Shema strujnog kruga s pulsirajućim izvorom

Primjenom hladne plazme filtrirani uzorci OMW-a volumena 200 mL tretirani su pri frekvencijama 60 i 120 Hz u hibridnom plazma reaktoru s gumenim čepom i otvorima za elektrode. Visokonaponska elektroda (igla od nehrđajućeg čelika Microlance TM 3,81 cm), postavljena je s donje strane hibridnog plazma reaktora, a elektroda za uzemljenje s gornje strane reaktora s razmakom od 1,5 cm. Upuhivani su plinovi N₂ (protok 4 Lmin⁻¹), O₂ (protok 6 Lmin⁻¹) i zrak (protok 6 Lmin⁻¹), s ili bez dodatka FeCl₃·6H₂O tijekom 30 minuta u hibridnom reaktoru ukupnog volumena 500 mL, odnosno radnog volumena 200 mL (Slika 8.). Temperatura uzorka prije i nakon obrade hladnom plazmom je očitana pomoću infracrvenog termometra PCE-777 (PCE Instruments, Njemačka). Svi uzorci tretirani su na temperaturi 18°C ± 2 °C, dok se ovisno o frekvenciji i primijenjenom plinu, temperatura različito povisivala tijekom obrade. Nakon tretmana, određeni su fizikalno-kemijski pokazatelji kakvoće, boja i otopljeni organski ugljik.

Tablica 4. Uzorci tretirani hladnom plazmom

Uzorak	Tretman		t (min)
A.	netretirano		0
B.	60 Hz	N ₂	30
C.		zrak	30
D.		O ₂	30
E.	120 Hz	N ₂	30
F.		zrak	30
G.		O ₂	30
H.	netretirano + FeCl ₃ x 6H ₂ O		30
I.	60 Hz	N ₂ + FeCl ₃ x 6H ₂ O	30
J.		zrak + FeCl ₃ x 6H ₂ O	30
K.		O ₂ + FeCl ₃ x 6H ₂ O	30
L.	120 Hz	N ₂ + FeCl ₃ x 6H ₂ O	30
M.		zrak + FeCl ₃ x 6H ₂ O	30
N.		O ₂ + FeCl ₃ x 6H ₂ O	30



Slika 8. Tretman otpadne vode hladnom plazmom (vlastita fotografija)

- UV TRETMAN

UV-C lampa (Spa Dealers - Lux Style, Finska) od nehrđajućeg čelika snage 16 W korištena je kao izvor ultraljubičastog zračenja (Slika 9.). Peristaltičkom pumpom (SP 311 VELP Scientifica, Italija) omogućeno je konstantno cirkuliranje otpadne vode iz laboratorijske staklene čaše kroz UV lampu.

Kako bi daljnja obrada otpadne vode bila što efikasnija odnosno potreba za kemikalijama smanjila do 70% (Slika 9.), uzorci OMW-a volumena 200 mL tretirani su 30 minuta uz prethodni dodatak:

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ gL}^{-1} \rightarrow V = 51,5 \text{ }\mu\text{L}$$

$$c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ gL}^{-1} \rightarrow m = 0,2 \text{ g}$$

$$c(\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ molL}^{-1} \rightarrow V = 33 \text{ }\mu\text{L}$$



Slika 9. UV lampa i peristaltička pumpa

Tablica 5. Uzorci tretirani UV zračenjem

Uzorak	Tretman	t (min)
1.	H_2O_2 / UV	30
2.	TiO_2 / UV	30
3.	$\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ / UV	30
4.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ / UV	30

- UZV TRETMAN

Ultrazvučni procesor - Misonix Sonicators S-4000 (Connecticut, SAD) korišten je generiranje ultrazvuka visokog intenziteta (Slika 10.). Uređaj ima maksimalnu snagu od 600 W, 120 - 240 V strujnog napona i frekvenciju ultrazvuka od 20 kHz. Također, ima širok raspon sondi različitih intenziteta, oblika i veličina te na zaslonu može prikazivati vrijednosti snage, temperature i utrošene energije. Termočlanak (model: HI 9063, Hanna Instruments Ltd., Leighton Buzzard LU7 4AD, UK) koji priključen na ultrazvučni procesor, u svakom trenutku na zaslonu prikazuje temperaturu i mora biti tijekom cijelog tretmana uronjen u staklenu času sa uzorkom. U istraživanju je korištena je ultrazvučna sonda promjera 12,7 mm.

Gubitak ultrazvučne snage događa se prolaskom kroz medij uslijed razvoja topline. Promatrajući promjenu topline nastalim prije navedenim događajem, proizlazi jednadžba akustične snage (1):

$$P = m \cdot c \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right)_{t=0} \quad (1)$$

gdje je: m - masa tekućine tretirane ultrazvukom (g), c - specifična toplina tekućine pri konstantnom tlaku (J/gK), $\frac{dT}{dt}$ - nagib krivulje ($t = 0$)

Uzorci OMW-a volumena 200 mL tretirani su tijekom 10 minuta uz prethodni dodatak:

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ gL}^{-1} \rightarrow V = 51,5 \mu\text{L}$$

$$c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ gL}^{-1} \rightarrow m = 0,2 \text{ g}$$

$$c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ molL}^{-1} \rightarrow V = 33 \mu\text{L}$$



Slika 10. Ultrazvučni procesor – Misonix Sonicator

Tablica 6. Uzorci tretirani ultrazvukom

Uzorak	Tretman	t (min)
5.	H ₂ O ₂ / UZV	10
6.	TiO ₂ / UZV	10
7.	FeCl ₃ x 6H ₂ O / UZV	10
8.	H ₂ O ₂ + FeCl ₃ x 6H ₂ O / UZV	10

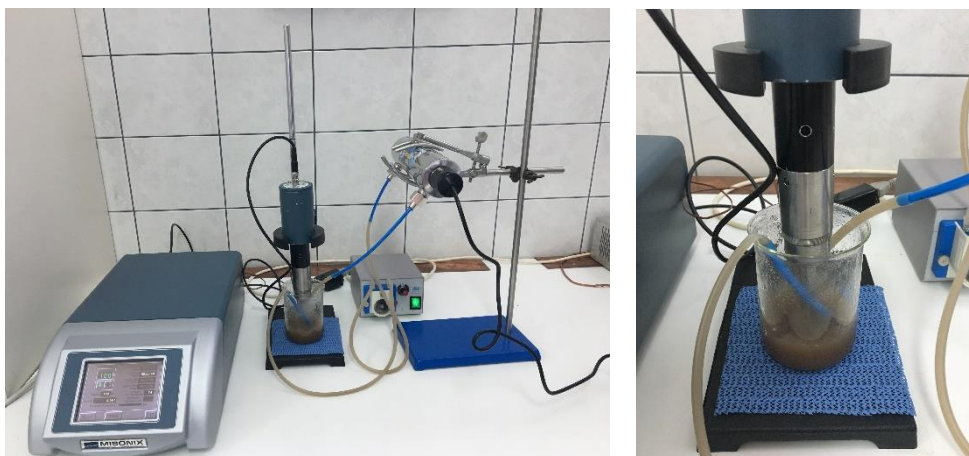
- **KOMBINACIJA UZV/UV**

Uz pomoć peristaltičke pumpe (SP 311 VELP Scientifica, Italija) izvršio se eksperiment kombinacijom UV lampe (Spa Dealers - Lux Style, Finska) i ultrazvuka visokog intenziteta (Misonix Sonicators S-4000). U uzorak otpadne vode 200 mL u laboratorijskoj čaši, uronjena je sonda frekvencije 20 kHz. Sustavom cijevi pumpe, otpadna voda se prenosi u UV lampu te ponovno vraća u čašu sa sondom (Slika 11.). Proveden je eksperiment u trajanju od 10 minuta uz prethodni dodatak:

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ gL}^{-1} \rightarrow V = 51,5 \text{ }\mu\text{L}$$

$$c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ gL}^{-1} \rightarrow m = 0,2 \text{ g}$$

$$c(\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ molL}^{-1} \rightarrow V = 33 \text{ }\mu\text{L}$$



Slika 11. Tretman otpadne vode kombinacijom UZV i UV zračenja (vlastita fotografija)

Tablica 7. Uzorci tretirani kombinacijom ultrazvuka i UV zračenja

Uzorak	Tretman	t (min)
9.	H_2O_2 / UZV + UV	10
10.	TiO_2 / UZV + UV	10
11.	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ / UZV + UV	10
12.	$H_2O_2 + FeCl_3 \cdot 6H_2O$ / UZV + UV	10

3.3. ANALITIČKE METODE

Analitičko motrenje kakvoće otpadne vode iz proizvodnje maslinovog ulja je provedeno u nefiltriranom uzorku otpadne vode kao i nakon svakog provedenog ciljanog pokusa u uzorcima filtriranim kroz filter papir veličine pora 0,45 μm .

3.3.1. ODREĐIVANJE pH-VRIJEDNOSTI

Mjerenje se provodilo na digitalnom pH metru uranjanjem elektrode u ispitivani uzorak te se konačna vrijednost očitavala nakon stabilizacije pH-vrijednosti na zaslonu uređaja (HANNA instruments, Woonsocket, SAD, elektroda - HI11310).

3.3.2. ODREĐIVANJE ZASIĆENOSTI KISIKOM

Zasićenosti kisika određivana je digitalnim mjeračem (HANNA instruments, Woonsocket, SAD, elektroda – HI764080). Mjerenje je izvršeno uranjanjem digitalne elektrode u uzorak i očitavanjem ustaljene vrijednosti na zaslonu uređaja.

3.3.3. ODREĐIVANJE ELEKTRIČNE VODLJIVOSTI

Određivanje električne vodljivosti određeno je digitalnim konduktometrom (HANNA instruments, Woonsocket, RI, SAD, elektroda HI763100) uranjanjem elektrode u uzorak te očitavanjem konačne stabilizirane vrijednosti na zaslonu uređaja.

3.3.4. ODREĐIVANJE KOLORIMETRIJSKIH KARAKTERISTIKA

Određivanje boje uzoraka ispitano je na Specord 50 Plus spektrofotometru (AnalytikJena, Jena, Njemačka) pri čemu se mjere L^* , a^* i b^* vrijednosti na maski otvora 10 mm. Koordinate CIE Lab sustava boja se temelji na Heringovoj teoriji suprotnih parova boja koje predstavljaju i osi sustava. Kromatografske karakteristike otpadne vode prema prema CIE sustavu opisuju sljedeći parametri: akromatska os L^* (lightness) označava svjetlinu u rasponu od 0 % do 100%, pri čemu je 0% crna, a 100% bijela; os a^* predstavlja raspon boja crveno-zeleno; os b^* raspon boja žuto-plavo (Slika 12.) (Mohammadi i sur., 2008; Sharma i Rodríguez-Pardo, 2012; de Mendonça i sur., 2016). Sva mjerenja su provedena u SCI (Specular Component Included) modu.

Uzorci su prije određivanja boje odmrznuti i skladišteni na sobnoj temperaturi. Mjerenje transmisije je provedeno u plastičnim kivetama pri valnoj duljini od 380 do 780 nm, svakih 5 nm, uz D65 iluminant i kut promatrača 10° nasuprot destiliranoj vodi kao slijepoj probi. Ispitivanom uzorku L^* , a , b , C i h vrijednosti su izračunate s automatskom obradom podataka pomoću CIELab softverske podrške. Na osnovu izmjerenih parametara L^* , a^* i b^* vrijednosti izračunata je ukupna promjena boje ΔE prema formuli (2):

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_{ref}^*)^2 + (a^* - a_{ref}^*)^2 + (b^* - b_{ref}^*)^2} \quad (2)$$

L^* - svjetlina boje ispitivanog uzorka u $L^*a^*b^*$ sustavu

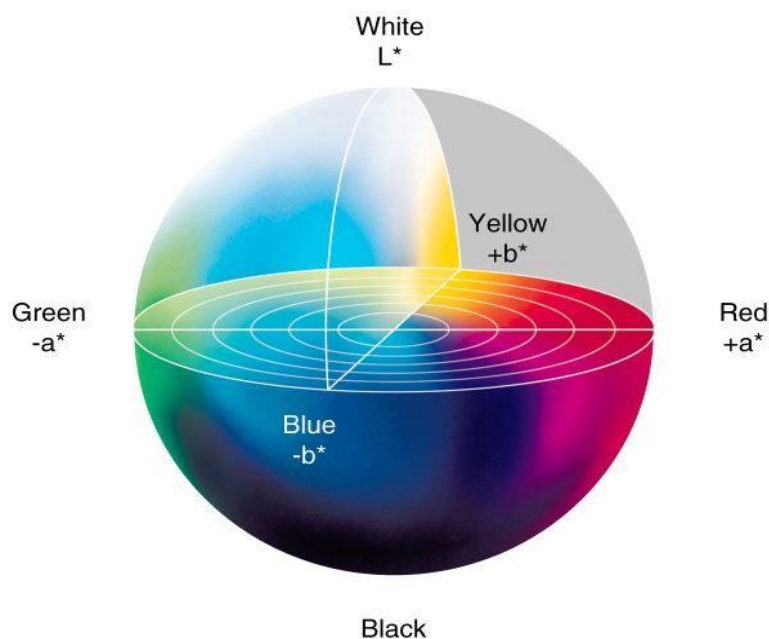
a^* - parametar boje ispitivanog uzorka

b^* - parametar boje ispitivanog uzorka

L_{ref}^* - svjetlina boje referentnog uzorka

a_{ref}^* - parametar boje referentnog uzorka

b_{ref}^* - parametar boje referentnog uzorka

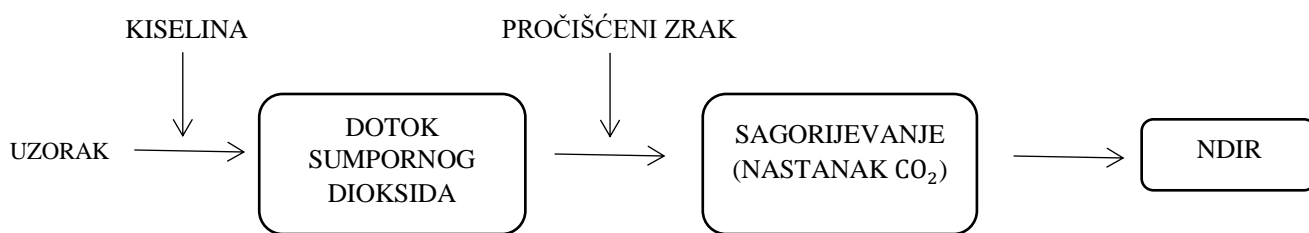


Slika 12. CIE Lab (Anonymus, 2018)

Značenje dobivenih vrijednosti ukupne promjene boje: ($+\Delta L$) uzorak je svjetliji od standarda, ($-\Delta L$) uzorak je tamniji od standarda, ($+\Delta a$) uzorak je crveniji od standarda, ($-\Delta a$) uzorak je više zelene nijanse od standarda, ($+\Delta b$) uzorak je više žute nijanse od standarda i ($-\Delta b$) uzorak je više plave nijanse od standarda.

3.3.5. ODREĐIVANJE OTOPLJENOG I UKUPNOG ORGANSKOG UGLJIKA

Otopljeni organski ugljik (DOC) mjereno je na TOC analizatoru (TOC-VCPH, Shimadzu, Japan) NPOC mjernom metodom (engl. non-purgeable organic carbon). Metoda katalitičke oksidacije sagorijevanja od 680 °C postiže ukupno izgaranje uzoraka u okruženju bogatom kisikom unutar cijevi za izgaranje TC napunjenih platinskim katalizatorom. Budući da se koriste jednostavna načela oksidacije kroz zagrijavanje i izgaranje, pred-tretman i post-tretman nije potreban. Ugljični dioksid koji nastaje oksidacijom detektira se pomoću infracrvenog analizatora plina (NDIR). Usvajanjem novo dizajniranog, visoko osjetljivog NDIR, TOC-L serija postiže visoku osjetljivost detekcije, s ograničenjem detekcije od $4\mu\text{g L}^{-1}$, najvišom razinom za metodu katalitičke oksidacije izgaranja.



Slika 13. Shematski dijagram NPOC mjernom metodom (vlastita fotografija)

U otpadnoj vodi i ostalim uzorcima u kojima je komponenta anorganskog i ukupnog ugljika ekstremno visoka, mogu se pojaviti značajne pogreške ako se gore navedena metoda koristi za mjerenje TOC. Sukladno tome, organski ugljik u uzorku se obično mjeri putem NPOC mjerenja kao što je prikazano na slici 13. Ova metoda ista je kao i metode mjerenja TOC koje koriste acidifikaciju i raspršivanje (uklanjanje IC) kako je opisano u službenim mjerenjima (kao što je JIS i ASTM).

Metoda određivanja DOC i TOC zahtijeva uklanjanje svih anorganskih ugljika iz uzorka prije nego što se uzorak analizira za organski sadržaj ugljika. Ako se anorganski ugljik ne ukloni u potpunosti, doći će do značajne pogreške. Anorganska smetnja ugljika uklanja se prevođenjem anorganskog ugljika u CO_2 zakiseljavanjem uzorka na pH 2-3 i prosijavanjem inertnim plinom za uklanjanje generiranog CO_2 . Uzorak se nakon toga ubrizgava u instrumentalni sustav TOC, a organski ugljik oksidira se u CO_2 koji se oslobađa iz uzorka i detektira kao DOC ili TOC (Slika 14.) (Shimadzu, 2018).

Sadržaj DOC-a otpadnih voda jako ovisi o sirovini, klimatskim uvjetima i uvjetima rada postrojenja. Zbog prisutnosti suspendiranog materijala, TOC i DOC značajno se razlikuju i stoga se može očekivati visoka varijabilnost.



Slika 14. TOC-VCPH, Shimadzu (Anonymus, 2018)

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. FIZIKALNO-KEMIJSKE KARAKTERISTIKE OTPADNE VODE PRIJE I NAKON TRETMANA PRI ODABRANIM PROCESNIM ČIMBENCIMA

Učinak primjene hibridnog plazma reaktora u obradi otpadne vode iz proizvodnje maslinovog ulja pri odabranim čimbenicima procesa: frekvencija 60 Hz i 120 Hz, sa i bez dodatka $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ i vrijeme tretmana 30 min, uz odabrani plin N_2 , zrak i O_2 je određen motrenjem pH, električne vodljivosti, zasićenja sa kisikom i razlike temperature (porast temperature tijekom procesa u odnosu na početnu vrijednost). Netretirani uzorak je predstavljao slijepu probu (referentnu vrijednost).

Rezultati obrade otpadne vode iz proizvodnje maslinovog ulja u hibridnom plazma reaktoru uz odabrane procesne veličine i bez dodatka $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ prikazani su u Tablici 8., a uz dodatak $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ Tablici 9.

Tablica 8. Fizikalno-kemijske karakteristike obrade otpadne vode u hibridnom plazma reaktoru bez dodatka $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$

Uzorak	Tretman	t (min)	pH	σ (μScm^{-1})	O_2 (% sat)	ΔT	
A. filtr.	netretirano	0	5,04	872	29,8	-	
B. filtr.	60 Hz	N_2	30	4,18	1101	10,5	11,9
C. filtr.		zrak	30	4,12	938	75,1	21,5
D. filtr.		O_2	30	4,59	915	278,9	22,9
E. filtr.	120 Hz	N_2	30	4,11	1108	11,2	15,1
F. filtr.		zrak	30	4,50	947	62,8	26,5
G. filtr.		O_2	30	4,63	908	236,8	25,3

Tablica 9. Fizikalno-kemijske karakteristike obrade otpadne vode hibridnim plazma reaktorom sa dodatkom $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$

Uzorak	Tretman	t (min)	pH	σ (μScm^{-1})	O_2 (% sat)	ΔT	
H. filtr.	netretirano + $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0	4,19	952	89,1	-	
I. filtr.	60 Hz	$\text{N}_2 + \text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	30	3,65	1182	22,4	13,5
J. filtr.		zrak + $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	30	3,29	1179	50,8	18,1
K. filtr.		$\text{O}_2 + \text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	30	3,95	1137	231,1	21,4
L. filtr.	120 Hz	$\text{N}_2 + \text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	30	3,78	1169	15,2	24,5
M. filtr.		zrak + $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	30	3,69	1119	40,3	23,6
N. filtr.		$\text{O}_2 + \text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	30	3,88	1235	235,5	26,8

Rezultati obrade otpadne vode iz proizvodnje maslinovog ulja primjenom UV zračenja i/ili ultrazvuka sa ili bez dodatka jakog oksidansa, katalizatora i Fentonovog reagensa, u različitim kombinacijama tretmana (Tablice 5.-7.) prikazani su u Tablici 10.

Tablica 10. Fizikalno-kemijske karakteristike obrade otpadne vode sa UV, UZV i UZV/UV

Uzorak	Tretman	t (min)	pH	σ (μScm^{-1})	T ($^{\circ}\text{C}$)
A.	netretirano	0	5,04	872	-
1.	H_2O_2 / UV	30	5,28	754	17,2
2.	TiO_2 / UV	30	5,29	758	16,0
3.	$\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ / UV	30	5,27	710	16,0
4.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ / UV	30	5,26	842	17,4
5.	H_2O_2 /UZV	10	5,11	1110	47,7
6.	TiO_2 / UZV	10	5,09	1026	63,3
7.	$\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ / UZV	10	5,02	1058	20
8.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ / UZV	10	5,01	1041	68,3
9.	H_2O_2 / UZV + UV	10	5,31	705	38
10.	TiO_2 / UZV + UV	10	5,19	782	40
11.	$\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ / UZV + UV	10	5,20	810	42
12.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ / UZV + UV	10	5,76	854	47

- pH vrijednost

Nakon tretmana hladnom plazmom pH vrijednost uzoraka smanjila se u svim tretiranim uzorcima. Kod netretiranog uzorka pH vrijednost je iznosila 5,04, a najveći pad (4,11) je zabilježen nakon tretmana pri frekvenciji od 120 Hz uz upuhivanje dušika (Tablica 8.). U svom radu, Pinart i sur. (1996) su istraživali učinke različitih čimbenika (temperatura, plin, električna vodljivost) na djelotvornost hladne plazme protoka 5 L/min u vremenu 20 do 250 minuta te zaključuju kako dušik pri izlaganju električnom pražnjenju disocira na dušikove radikale. U prisutnosti kisika nastaju reaktivni radikali $N\bullet$, $O\bullet$, $H\bullet$ i $OH\bullet$, određeni tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti, koji dalje reagiraju s N_2 , O_2 , H_2O formirajući produkte NO_2 , HNO_2 i HNO_3 . Nastali nitrati i dušični spojevi otapaju se u vodi uzrokujući smanjenje pH i povećanje električne vodljivosti. Također, pad pH vrijednosti uočen je i u svim uzorcima uz dodatak $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Fentonov reagens snažno ovisi o pH otopine zbog međusobne interakcije H_2O_2 i željeza. Optimalan pH za Fentonovu reakciju je u području 2,8 do 3,5 bez obzira na ciljani supstrat. Djelovanje Fentonovog reagensa se smanjuje povišenjem pH vrijednosti i u takvim uvjetima nastaje manje hidroksilnih radikala. Pri pH vrijednostima većim od 4, Fe^{2+} ioni su vrlo nestabilni i lako prelaze u Fe^{3+} oblik formirajući komplekse s hidroksilom. Stoga je važno održavati optimalnu pH vrijednost (Babuponnusami i Muthukumar, 2013).

Tretman ultrazvukom nije dao značajnije promjene pH vrijednosti u odnosu na početnu vrijednost. Vrijednosti se kreću u rasponu od 5,01 kod netretiranog uzorka do 5,11 kod uzorka H_2O_2 /UZV. Zbog gubitka oksidativne snage H_2O_2 i njegovog raspada u alkalnim uvjetima na vodu i kisik, nužno je pH održavati u kiselom području.

Nadalje, tretman UV zračenjem rezultirao je povišenjem pH s vrijednosti 5,04 na 5,29 kod uzorka tretiranim s TiO_2 /UV. Izmjerene pH vrijednosti imaju složen učinak na fotokatalitičke oksidacije pri korištenju UV svjetla u obradi otpadne vode. Za slabo kisele otopine, reakcija se ubrzava pri nižem pH vrijednostima koje ovise o pKa komponenti unutar otopine (Andreozzi i sur., 2000). Prisutnost različitih iona utječe na apsorpciju UV svjetla i reakciju nepoželjnih tvari s hidroksilnim radikalima. Također, UV zračenje uz tretman $H_2O_2 + FeCl_3 \cdot 6H_2O$ /UZV + UV dao je nešto veći iznos pH u usporedbi sa svim ostalim tretmanima i iznosi 5,76.

- Temperatura

Prema vrijednostima navedenima u Tablici 8., vidljivo je povećanje temperature u svim tretiranim uzorcima hladnom plazmom. Najveće povećanje temperature od 26,5 °C dogodilo

se pri frekvenciji od 120 Hz uz zrak, dok je najmanje povećanje od 11,9 °C bilo pri frekvenciji od 60 Hz uz upuhivanje dušika. Nadalje, u uzorcima otpadne vode uz dodatak $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ prikazanim u Tablici 9., povećanje temperature od 23,6 °C do 26,8 °C bilo je kod primijenjene frekvencije od 120 Hz. Najmanje povećanje temperature od 13,2 °C također je, kao i bez dodatka $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, bilo pri frekvenciji od 60 Hz uz upuhivanje dušika. Studije koje prikazuju učinak temperature na stupanj degradacije otpadne vode su ograničene. Rivas i sur. (2001) su u svom radu dokazali da na učinkovitost degradacije ne utječe čak ni kada se temperatura povećava od 10 do 40 °C. Daljnji porast temperature iznad 40 °C uzrokuje raspad vodikovog peroksida na vodu i kisik.

Promjena temperature s ultrazvukom i UV zračenjem prikazana je u Tablici 10. Primijećeno je značajno povećanje temperature u usporedbi s tretmanom hladne plazme. Temperatura otpadne vode nakon obrade UV zračenjem bila je u rasponu od 16 °C do 17,4 °C, a najveći porast se dogodio nakon obrade ultrazvukom i to u rasponu od 20 °C do 68,3 °C. Ultrazvuk dovodi do formiranja, rasta i sloma mjehurića koje je praćeno generiranjem vrlo visoke lokalne temperature. U rasponu od 20 do 80 °C slaba je ovisnost degradacije o temperaturi, no ipak za temperature više od 80 °C preporučuje se hlađenje zbog drastičnog smanjenja aktivnosti i brzine reakcije (Herrmann, 1999).

- Električna vodljivost

Električna vodljivost je važan parametar na koji direktno utječe električno pražnjenje. U svim tretiranim uzorcima hladnom plazmom vrijednost se povećala (Tablica 8. i 9.). Najznačajnije povećanje dogodilo pri korištenju dušika kao plina za upuhivanje. Vrijednosti električne vodljivosti nakon obrade otpadne vode bez dodatka $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ su u rasponu od $872 \mu\text{Scm}^{-1}$ do $1108 \mu\text{Scm}^{-1}$ dok su nakon dodatka znatno više i u rasponu su od $952 \mu\text{Scm}^{-1}$ do $1235 \mu\text{Scm}^{-1}$ kod tretmana $\text{O}_2 + \text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ pri 120 Hz. Dušični produkti uzrokuju višu električnu vodljivost koja rezultira formiranjem intenzivnijeg UV svjetla i više temperature (Locke i sur., 2006).

U Tablici 10. prikazane su vrijednosti električne vodljivosti nakon obrade otpadne vode UZV i/ili UV zračenjem. Uzorci tretirani UV zračenjem i kombinacijom UZV i UV zračenja pokazali su smanjenje električne vodljivosti. Najviša izmjerena vrijednost iznosila je $842 \mu\text{Scm}^{-1}$ kod uzorka $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ /UV odnosno $854 \mu\text{Scm}^{-1}$ pri tretmanu $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ / UZV + UV u usporedbi s netretiranim uzorkom ($872 \mu\text{Scm}^{-1}$). Do

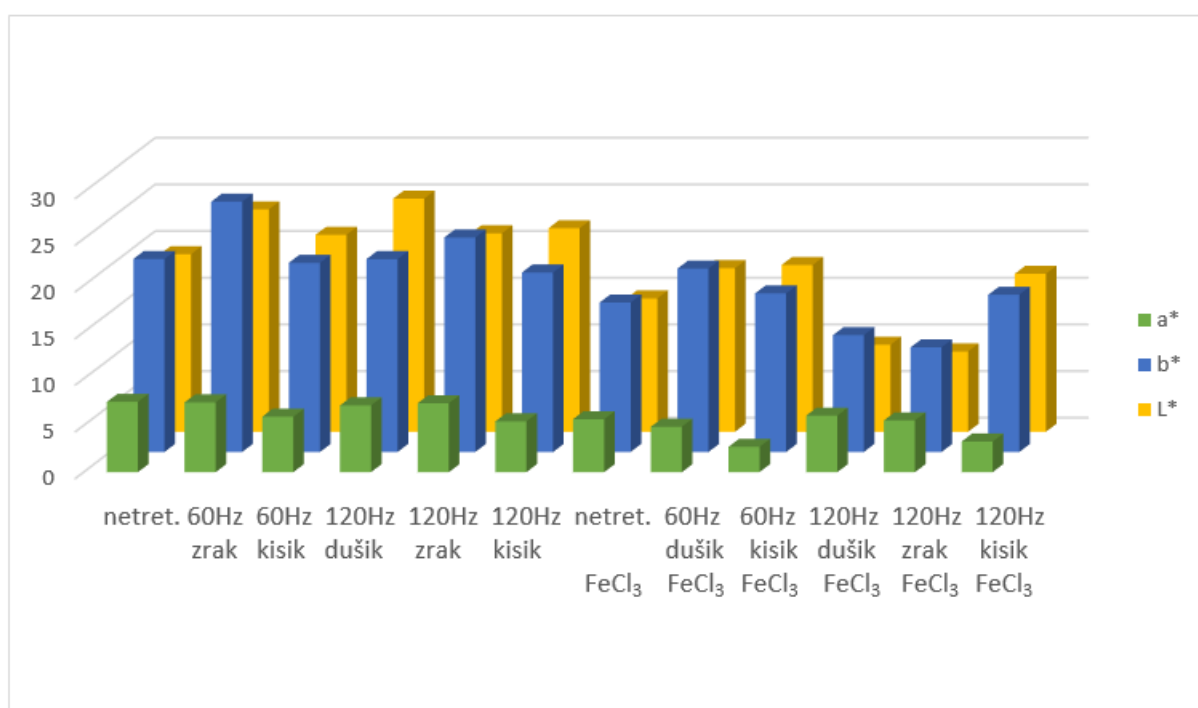
povećanja električne vodljivosti dogodilo se pri tretmanom UZV gdje su vrijednosti između $1026 \mu\text{Scm}^{-1}$ i $1110 \mu\text{Scm}^{-1}$ kod dodatka H_2O_2 .

- Zasićenost kisikom

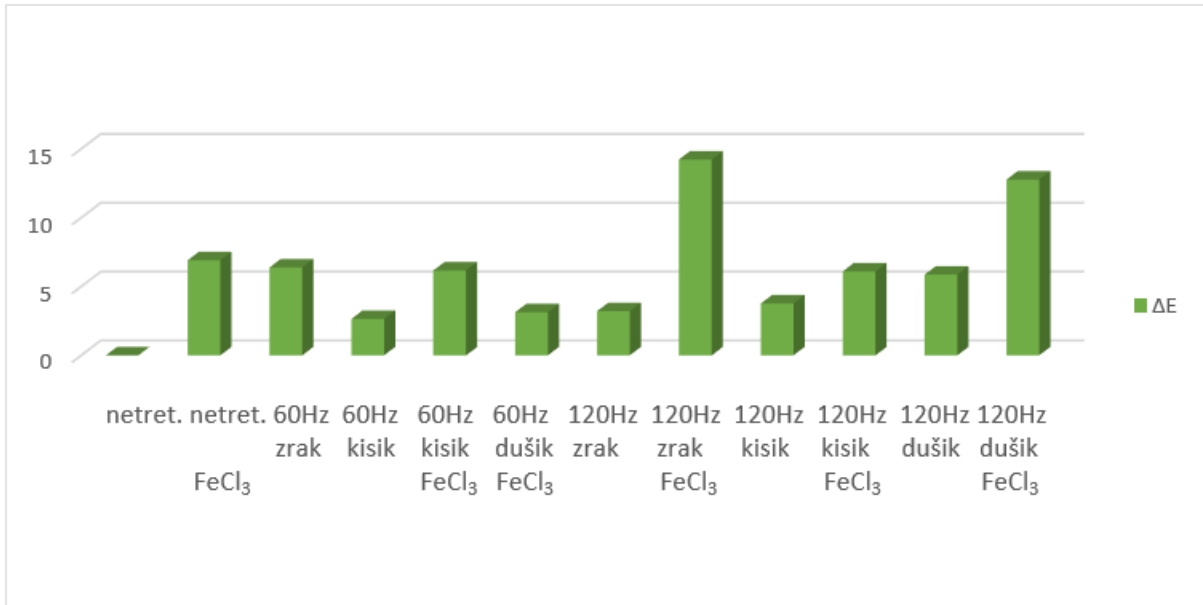
Zasićenost kisikom porasla je u svim uzorcima u kojima je upuhivan kisik i zrak (Tablica 8. i 9.). Početna vrijednost iznosila je 29,8 % sat, dok su vrijednosti nakon upuhivanja kisika bile između 231,1 do 278,9 % sat pri 60 Hz. Pad zasićenosti kisika zabilježen je nakon tretmana dušikom (10,5 % sat) pri svim primijenjenim frekvencijama.

4.2. ODREĐIVANJE INTENZITETA OBOJENJA OTPADNE VODE IZ PROIZVODNJE MASLINOVOG ULJA PRIJE I NAKON ODABRANOG TRETMANA PRIMJENOM KOLORIMETRIJSKE METODE

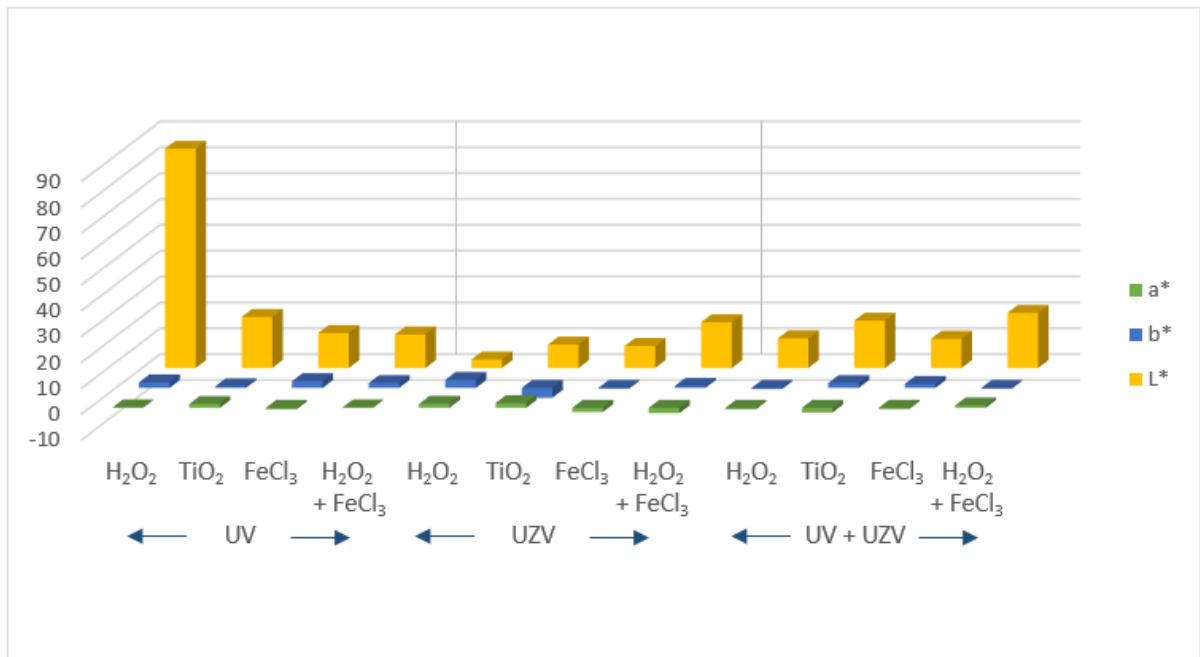
Intenzitet obojenja otpadne vode iz proizvodnje maslinovog ulja prije i nakon obrade primjenom hibridnog plazma reaktora uz odabrane procesne veličine (Tablica 4.) i primjenom UV i/ili UZV uz odabrane procesne veličine (Tablice 5.-7.) primjenom kolorimetrijske metode prikazan je slikama 15.-18.



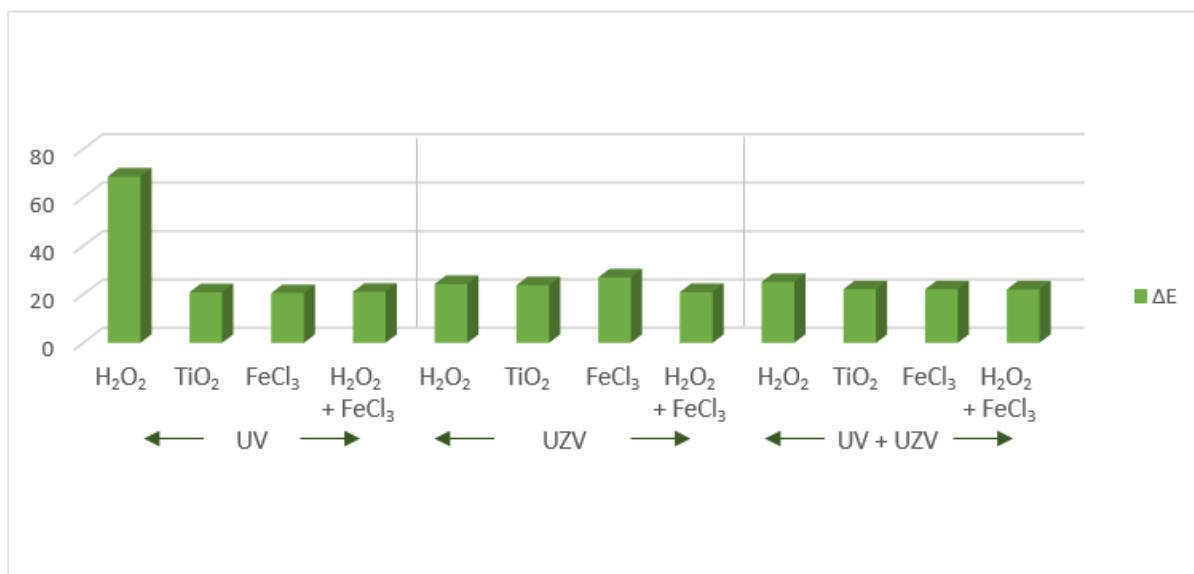
Slika 15. Vrijednosti L*, a* i b* u uzorcima tretiranim hladnim plazmom



Slika 16. Promjena boje u uzorcima tretiranim hladnom plazmom



Slika 17. Vrijednosti L*, a* i b* u uzorcima tretiranim UZV i/ili UV zračenjem

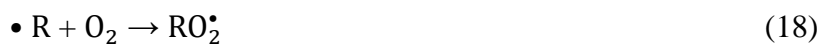


Slika 18. Promjena boje u uzorcima tretiranim UZV i/ili UV zračenjem

Na osnovu dobivenih rezultata možemo zaključiti kako se najznačajnija promjena boje dogodila u uzorcima tretiranim hladnom plazmom uz dušik i zrak pri frekvenciji od 120 Hz uz dodatak $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dok je promjena boje u uzorcima tretiranim UZV i/ili UV zračenjem najizraženija u uzorcima u kojima je dodan H_2O_2 . Korištenje Fentonove metode za obradu otpadnih voda iz proizvodnje maslinovog ulja može rezultirati uklanjanju boje više od 90% (Ferreira i sur., 2008). Na efikasnost Fentonovog procesa utječe: količina dodanog željeznog iona, koncentracija H_2O_2 , koncentracija onečišćenih tvari i pH. Na vrijednostima pH iznad 4, Fe^{2+} ioni su vrlo nestabilni te lako prelaze u stabilniji Fe^{3+} ion koji stvara komplekse s hidroksilnim ionom (Niaounakis i Halvadakis, 2006). Upravo iz tog razloga, promjena boje je vidljivo veća kod uzoraka tretiranih hladnom plazmom gdje su vrijednosti pH između 3,34 i 5,05 dok su kod uzoraka tretiranih UZV i/ili UV zračenjem između 5,01 i 5,76. Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda iz objekata i postrojenja (Pravilnik, NN 80/13), otpadna voda za ispust mora biti bez boje.

Proces obezbojenja otpadne vode vrlo je složen postupak. Rezultati istraživanja koje su proveli Sugiarto i sur. (2003) pokazali su kako hidroksilni radikali i ultraljubičasto zračenje dominiraju prilikom tretiranja otpadne vode hladnom plazmom. Postupak je sličan fotooksidaciji kombinacijom ultraljubičastog zračenja i vodikovog peroksida. Shematski mehanizam obezbojenja naveden je u nastavku jednadžbama 15-18.





Izravna fotooksidacija može dovesti do uklanjanja boje, no to je vrlo ograničeno. Stoga se ultraljubičasto svjetlo koristi u kombinaciji s jakim oksidansom kao što je H_2O_2 ili katalizatorom TiO_2 . UV zračenje uz dodatak H_2O_2 i TiO_2 postao je naširoko primjenjivan postupak u uklanjanju boje otpadnih voda (Daneshvar i sur., 2008). Prema rezultatima istraživanja Rezaee i sur. (2008), pod optimalnom dozom H_2O_2 ($2,5 \text{ mmolL}^{-1}$) i UV zračenjem (55 W) za manje od 30 minuta otopina se u potpunosti obezbojila. Postotak dekolorizacije linearno se povećava UV zračenjem, a nelinearno s povećavanjem početne koncentracije H_2O_2 .

Nadalje, kombinacija UV zračenja i UZV uz dodatkom H_2O_2 bila je predmet istraživanja mnogih znanstvenika. Kombinacija UV/UZV/ H_2O_2 pokazala se kao najučinkovitiji proces degradacije malahitno zelenog s povišenjem temperature (294 do 307 K) i snage (0,049 do 1,163 W/mL) (Behnajady i sur., 2008). Ugurlu i Kula (2007) istražili su učinak doziranja H_2O_2 , pH, UV zračenja i sunčeve svjetlosti na dekolorizaciju i uklanjanje organskog ugljika iz otpadnih voda maslinovog ulja. U uzorcima koji su bili izloženi sunčevoj svjetlosti gotovo 90% boje je uklonjeno prema omjeru H_2O_2 : otpadna voda = 3 mL : 100 mL. U svom istraživanju, Tang i Chen (1996) proučavali su učinak željeznog praha i H_2O_2 na razgradnju azo boja i fenolnih spojeva. Pri $pH < 2,5$ utvrđeno je da je uklanjanje boje najčešće adsorpcijom dok je pri višim pH vrijednostima ona bila zanemariva. Navode kako se dodavanjem H_2O_2 udvostručilo uklanjanje boje i više od 90%.

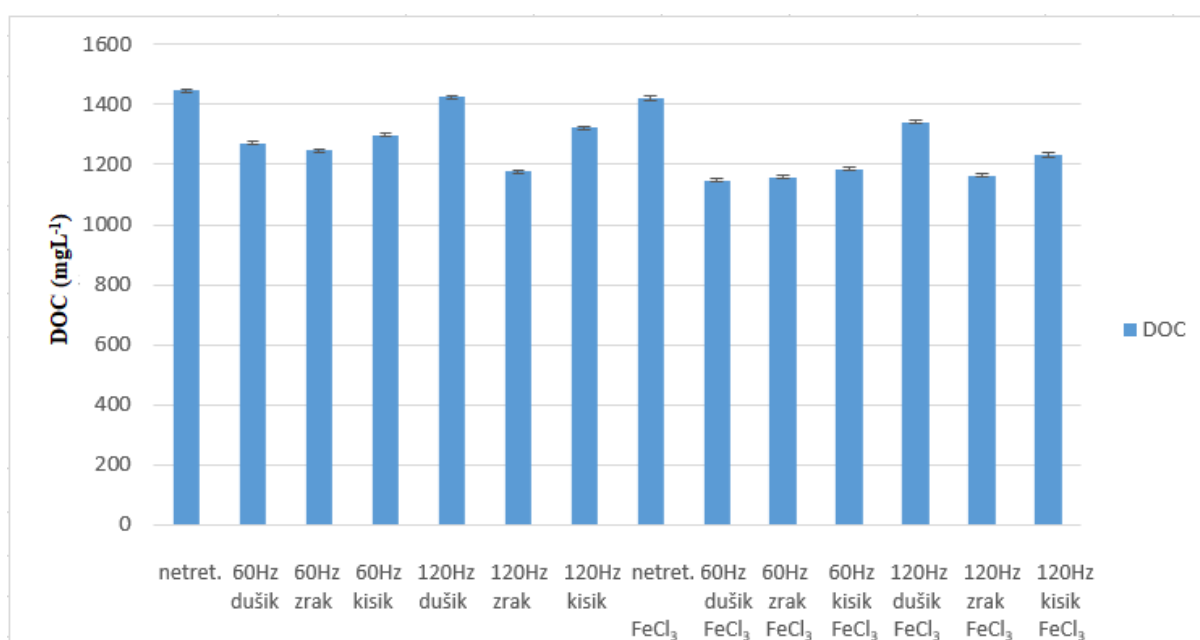


Slika 19. Otpadna vode prije i nakon dodatka TiO_2 (vlastita fotografija)

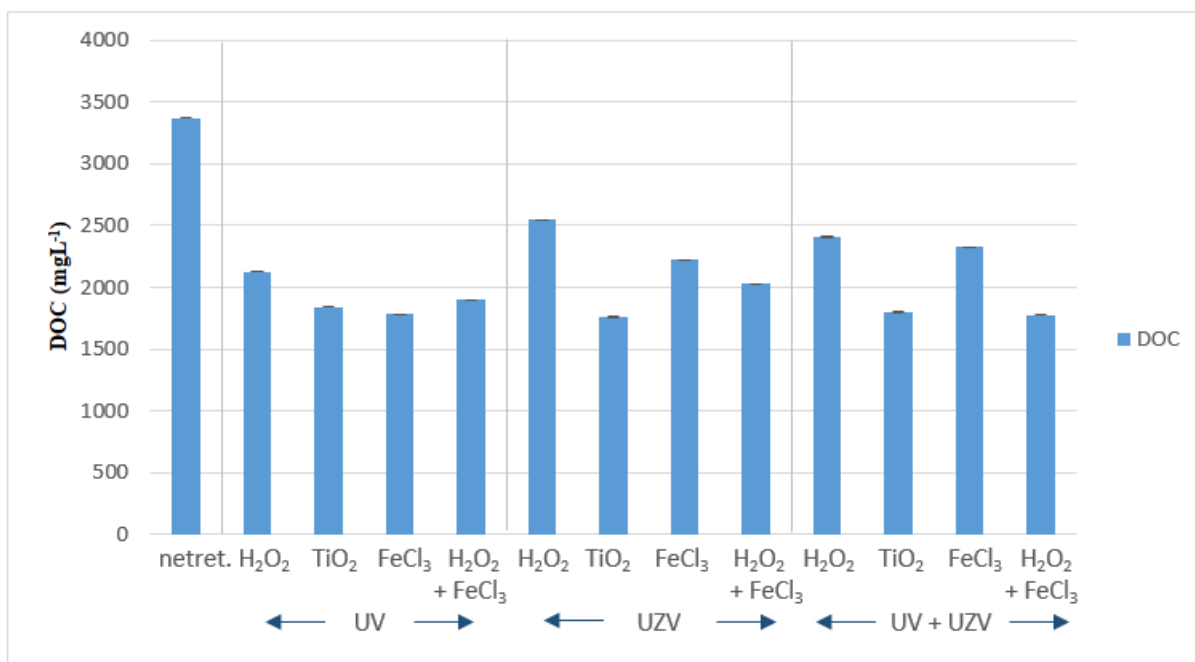
Istraživanja djelovanja UV zračenja i TiO_2 su također pokazala pozitivne rezultate degradacije organskog onečišćenja u otpadnoj vodi (Slika 19.). Gotovo 90 % početne koncentracije fenola je uklonjeno nakon 4 sata zračenja povećanjem intenziteta svjetlosti od 15 W na 400 W odnosno koncentracije TiO_2 od $0,1 \text{ gL}^{-1}$ na 1 gL^{-1} (Laoufi i sur., 2008). Vaishnave i sur. (2012) proveli su istraživanje o razgradnji azure-B boje kombinacijom UZV i UV zračenja uz dodatak Fenton reagensa. Utvrđeno je da brzina degradacije ovisi o: početnom pH, početnoj koncentraciji koncentracije azure-B, Fe^{3+} ionima, koncentraciji H_2O_2 i intenzitetu zračenja. Postavljeni uvjeti su bili pH 2,1, $\text{Fe}^{3+} 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, ultrazvučne frekvencije 40 kHz i intenziteta svjetlosti $75,5 \text{ mW/cm}^2$. Dobiveni rezultati pokazali da se boja potpuno oksidirala u CO_2 i H_2O .

4.3. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE UKUPNOG OTOPLJENOG UGLJIKA U OTPADNOJ VODI NAKON TRETMANA

Koncentracija ukupnog otopljenog ugljika u otpadnoj vodi nakon primjene hibridnog plazma reaktora uz odabrane procesne uvjete (Tablica 4.) i primjenom ultrazvuka i/ili UV zračenja uz prethodni dodatak H_2O_2 , TiO_2 i $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ uz odabrane procesne uvjete (Tablice 5.-7.) korištenjem NPOC mjernom metodom prikazane su na slikama 20. i 21.



Slika 20. Grafički prikaz DOC vrijednosti u uzorcima tretiranim hladnom plazmom



Slika 21. Grafički prikaz DOC vrijednosti u uzorcima tretiranim UZV i/ili UV

U odnosu na početni netretirani uzorak, na slici 20. prikazane su vrijednosti dobivene nakon tretmana hladnom plazmom te iz njih možemo zaključiti kako je DOC najmanji u uzorku tretiranom pri frekvenciji od 60 Hz uz dušik i dodatak $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dok je najveći u netretiranom uzorku te iznosi 1446 mgL^{-1} . Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (Pravilnik, NN 80/13) dozvoljena granična vrijednost ukupnog organskog ugljika (DOC) iznosi 30 mgL^{-1} .

Slika 21. daje prikaz rezultata DOC vrijednosti otpadne vode nakon tretmana ultrazvukom i/ili UV zračenjem uz prethodni dodatak H_2O_2 , TiO_2 i $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Najveća vrijednost ukupnog otopljenog ugljika dobivena je tretmanom ultrazvukom i UV zračenjem uz prethodni dodatak 30 %-tnog H_2O_2 u volumenu od $51 \mu\text{L}$ i iznosi 2546 mgL^{-1} . Nedostatak ove kombinacije je što H_2O_2 ima nižu apsorpciju UV zračenja i većina apsorbiranog svjetla u otpadnoj vodi će biti uzaludna (Crittenden i sur., 2005).

Kombinacija H_2O_2 i UV zračenja s Fenton reagensom se pokazala kao vrlo efikasna u smanjenju DOC vrijednosti na 1897 mgL^{-1} . U usporedbi sa samim Fenton reagensom, ova kombinacija proizvodi više hidroksilnih radikala, a samim time se i povećava brzina degradacije organskog onečišćenja. Potrebna količina dodane željezne soli za tretman znatno je niža u kombinaciji UZV/UV u usporedbi sa samom Fenton metodom gdje se željezni ioni moraju dodavati u redovitim razmacima kako bi reakcija tekla. Također, UZV i UV zračenje u kombinaciji smanjuju količinu željeznih iona prisutnih u tretiranoj vodi što je vrlo bitno sa

industrijskog gledišta (Babuponnusami i Muthukumar, 2013). Segura i sur. (2009) su istraživali zajedničku primjenu UZV i UV zračenja s dodatkom Fenton reagensa za razgradnju fenola. Krajnji rezultat degradacije TOC-a iznosio je 45% odnosno 30% i 40% uz odvojeno korištenje UZV i UV zračenja.

Nadalje, dodatkom 0,2 g TiO_2 uz tretmane ultrazvukom i UV zračenjem primijećene su najznačajnije promjene DOC vrijednosti. Tretman otpadne vode s TiO_2 i UV zračenjem je postao intenzivno korišten pri obradi otpadnih voda, budući da je TiO_2 jeftina i vrlo dostupna kemikalija, biološki inertna i stabilna, sposobna za oksidaciju organskih spojeva u bezopasne spojeve kao što su H_2O i CO_2 . U svom istraživanju El Hajjouji i sur. (2008) ispitivali su utjecaj 1 g L^{-1} TiO_2 i UV zračenja na otpadnu vodu iz proizvodnje maslinovog ulja. Nakon 24 sata uklonjeno je 22% KPK i 94% fenola. Gotovo 30% DOC-a bilo je uklonjeno u prisutnosti 0,5 i 1 g L^{-1} TiO_2 u vremenskom periodu od 50-60 minuta. Mendez-Arriga i sur. (2009) proučavali su degradaciju farmaceutskih mikro zagađivača pomoću UZV i UV zračenja uz dodatak TiO_2 i Fe^{2+} . Prisutnost UZV i UV zračenja poboljšala je katalitičku aktivnost željeza i degradaciju zagađivača, a ukupno uklanjanje otopljenog organskog ugljika bilo je više od 50 % uz dodani katalizator TiO_2 .

Na slikama 20. i 21. se vidi značajna razlika u vrijednostima ukupnog otopljenog ugljika. Tretmanom hladnom plazmom vrijednosti se kreću od 1148 mg L^{-1} do 1421 mg L^{-1} , ne uzimajući u obzir početni netretirani uzorak, dok su vrijednosti uz prethodni tretman ultrazvukom i UV zračenjem u rasponu od 1761 mg L^{-1} do 2409 mg L^{-1} .

Prema navedenom istraživanju, možemo zaključiti kako je važno razviti efikasnu zaštitu površinskih i podzemnih voda zbog nedostataka vodenih resursa širom svijeta i onečišćujućih tvari kao nusproduktata industrije i poljoprivrede. Ogromne količine toksičnih i organskih ksenobiotika u otpadnim vodama koji trajno onečišćuju prirodne vodotokove zahtjevaju obradu, kako sa tehnološkog tako i sa ekološkog stajališta, prije ispusta u prirodni okoliš. Razvijanje učinkovitih, ekoloških te jednostavnih i jeftinih tehnologija za obradu otpadnih voda je izazov, a nadasve i zadatak koji se prikazao u ovom radu. Većina prikazanih tehnologija je još u fazi razvoja i postoji veliki nedostatak procjene troškova ovakvog načina obrade

5. ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata i rasprave istraživanja, utjecaj korištenja hladne plazme uz procesne uvjete: vrijeme procesa 30 minuta; frekvencija od 60 i 120 Hz; plinovi: kisik, dušik i zrak, s ili bez dodatka Fentonovog reagensa, može se zaključiti sljedeće:

1. pH vrijednost svih tretiranih uzoraka, u odnosu na sirovu otpadnu vodu, se smanjila. Početna pH vrijednost iznosila je 5,04, dok je najniža izmjerena vrijednost zabilježena nakon tretmana otpadne vode frekvencijom 60 Hz uz dodatak $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ te je iznosila 3,29.
2. Do povećanja temperature dogodilo se u svim tretiranim uzorcima zbog prijenosa vibracijsko translacijske energije tekućinom. Interval izmjerene temperature bio je u rasponu od početnih 18 °C do 45 °C nakon tretmana frekvencijom 120 Hz uz dodatak $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$.
3. Vrijednost zasićenosti kisikom porasla je približno 9 puta uz upuhivanje kisika, dok je s upuhivanjem dušika vrijednost bila niža od početne.
4. Promjena boje u uzorcima tretiranim hladnom plazmom najviša je u uzorcima u kojima je dodan Fentonov reagens. Ipak, promjena boje koja se dogodila nije dovoljna za ispušt u okoliš koji, prema Pravilniku, zahtjeva da voda iz postrojenja i objekata bude obezbojena (Pravilnik, NN 80/13).
5. Ukupni otopljeni ugljik se najviše smanjio uz dodatak $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, no ipak nedovoljno da bi se tretirana voda ispuštala u prirodni okoliš (Pravilnik, NN 80/13).

Prema dobivenim rezultatima tretmana otpadne vode iz proizvodnje maslinovog ulja ultrazvukom i ultraljubičastim zračenjem uz procesne uvjete: vrijeme procesa 30 minuta za ultraljubičasto zračenje odnosno 10 minuta za ultrazvuk i kombinaciju UZV i UV zračenja, s ili bez dodatka jakog oksidansa, katalizatora i Fentonovog reagensa, nameću se zaključci:

6. pH vrijednost uzoraka tretiranih ultrazvukom se povećala s početne vrijednosti 5,04 na 5,11, dok su nešto više vrijednosti zapažene ultraljubičastim zračenjem i to u rasponu od 5,26 do 5,28.
7. Temperatura nakon ultraljubičastog zračenja se nije značajnije promijenila u odnosu na početnu vrijednost, dok je najveće povišenje temperature zabilježeno

zbog ultrazvučno inducirane kavitacije unutar tekućine. Stoga je najveći porast temperature iznosio 68,3 °C nakon tretmana ultrazvukom uz dodatak $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

8. U usporedbi sa netretiranim uzorkom, vrijednost električne vodljivosti je neznatno niža nakon tretmana ultraljubičastim zračenjem i kombinacijom ultraljubičastog zračenja i ultrazvuka. Viša vrijednost od početne zapažena je nakon samostalnog tretmana ultrazvukom gdje je do najvećeg porasta došlo uz dodatak H_2O_2 i iznosi $1110 \mu\text{Scm}^{-1}$.
9. Najveća promjena boje dogodila se kombinacijom ultraljubičastog zračenja uz jaki oksidans i katalizator H_2O_2 .
10. Ukupni otopljeni ugljik se smanjio gotovo dvostruko ultrazvučnim tretmanom uz dodatak katalizatora TiO_2 u odnosu na netretirani uzorak, ali je otpadna voda i dalje neprikladna za slobodan ispust u prirodni okoliš.

6. LITERATURA

Adewuyi, Y.G. (2001) Sonochemistry: environmental science and engineering applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 4681.

Amaral, C., Lucas, M.S., Sampaio, A., Peres, J.A., Dias, A.A., Peixoto, F., Anjos, M., Pais, C. (2012) Bio- degradation of Olive Mill Wastewaters by a Wild Isolate of *Candida oleophila*. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **68** (3), 45-50.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Longo, G., Tufano, V. (2000) Photocatalytic oxidation of 4- nitrophenol in aqueous TiO₂ slurries: an experimental validation of literature kinetic models. *J. Chem. Tech. Biotech.* **75**, 131-136.

Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F., and Ozer, A. (2004) A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **34**, 209.

Babuponnusami, A., Muthukumar, K. (2013) A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 557-572.

Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Shokri, M., Vahid, B. (2008) Investigation of the effect of ultrasonic waves on the enhancement of efficiency of direct photolysis and photooxidation processes on the removal of a model contaminant from textile industry. *Global NEST Journal*, **10**, 8-15.

Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V.G., Beenackers, A.A.C.M., (2002) Photocatalytic degradation for environmental applications: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77** (1), 102.

Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R. (2001) Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochim. Acta, Part A.* **57**, 609-658.

Borja, R., Alba, J., & Banks, C. J. (1997) Impact of the main phenolic compounds of olive mill wastewaters (OMW) on the kinetics of acetoclastic methanogenesis. *Process Biochem.* **32**, 121–133.

Boucher, R.. R. (1980) Seeded gas plasma sterilization method. US Patent 4,207,286.

Brnčić, M. (2017) Ultrazvuk u prehrambenom inženjerstvu. Interna skripta, 55 str.

Casa, R., D'Annibale, A., Pieruccetti, F., Stazi, S.R., Sermani, G., Lo Cascio, B. (2003) Reduction of the phenolic components in olive-mill wastewaters by an enzymatic treatment and its impact on durum wheat (*Triticum durum* Desf.) germinability. *Chemosphere.* **50**, 959–966

Cheng, H., Chen, S., Wo, Y., Ho, D. (2007) Non-thermal plasma technology for degradation of organic compounds in wastewater control: a critical review. *J. Environ. Eng. Manage.* **17** (6), 427-433

Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G. (2005) *Water treatment: Principles and Design*, 2 ed., Wiley, New Jersey.

Crognale, S., D'Annibale, A., Federici, F., Fenice, M., Quaratino, D., Petruccioli, M. (2006) Olive oil mill wastewater valorisation by fungi. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **81**, 1547–1555.

D'Annibale, A., Quaratino, D., Federici, F., Cereti, C.F., Rossini, F., Fenice, M. (2007) Enzyme and fungal treatments and a combination thereof reduce olive mill wastewater phytotoxicity on *Zea mays* L. seeds. *Chemosphere.* **66**, 1627–1633

Daneshvar, N., Aber, S., Hosseinzadeh F. (2008) Study of C.I. acid orange 7 removal in contaminated water by photo oxidation processes. *Global NEST Journal*, **10**, 16-23.

de Mendonça, K.S., Corrêa, J.L.G, de Jesus Junqueira, J.R., Cirillo, M.R., Figueira, F.V., Nunes Carvalho, E.E. (2017) Influences of convective and vacuum drying on the quality attributes of osmo-dried pequi. *Food Chem.* **224**, 212-218.

Dignac, M.-F., Ginestet, P., Rybacki, D., Bruched, A., Vrban, V., Scribe, P. (2000) Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: Nature of residual organic matter. *Water Res.* **34** (17), 4185-4194.

El-Hajjouji, H., Barje, F., Pinelli, E., Baily, J.R., Richard, C., Winterton, P., Revel, J.C., Hafidi, M. (2008) Photochemical UV/TiO₂ treatment of olive mill wastewater (OMW). *Bioresour. Technol.* **99**, 7264-7269.

Engwall, M.A., Pignatello, J.J., Grasso, D. (1999) Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction. *Water Res.* **33**, 1151.

Ferreira, F., Carvalho, L., Pereira, R., Antunes, S.C., Marques, S.M., Goncalves, F., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T.A.P., Freitas, A.C. (2008) Biological and photo-Fenton treatment of olive mill wastewater. *Global NEST Journal* (in press).

Fiorentino, A., Gentili, A., Isidori, M., Lavorgna, M., Parrella, A., Temussi, F. (2004) Olive Oil Mill Wastewater Treatment Using A Chemical And Biological Approach. *J. Agric. Food Chem.* **51**, 5151.

Garrido Fernandez, A., Fernandez Diez, M.J. (1997) Table olives, production and processing. Chapman & Hall, London

Glancer-Šoljan, M., Landeka Dragičević, T., Šoljan, V., Ban, S. (2001) Biološka obrada otpadnih voda. Interna skripta, 194 str., Kugler.d.o.o.

Gogate, P.R., Mujumdar, S., Pandit, A.B. (2002) A sonophotocatalytic reactor for the removal of formic acid from wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (14), 3370.

Gogate, P.R., Pandit, A.B. (2004) A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* **8**, 501–551, Elsevier publication.

Greco, G. J. R., Toscano, G., Cioffi, M., Gianfreda, L., Sannino, F. (1999) Dephenolisation of olive mill waste-waters by olive husk. *Water Res.* **33**, 3046–3050.

Gretić, M. (2008) *Obrada otpadne vode punionice voćnih sokova*. Diplomski rad. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Griffing, V. (1950) Theoretical explanation of the chemical effects of ultrasonics. *J. Chem. Phys.* **18**, 997-998.

IOOC (2018) *Market newsletter – December 2017*, International Olive Oil Council, Madrid, <<http://www.internationaloliveoil.org/news/view/698-year-2018-news/934-market-newsletter-december-2017>>. Pristupljeno 11. srpnja 2018.

Jiang, B., Zheng, J., Qui, S., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z., Xue, Q. (2014) Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chem. Eng. J.* **236**, 348-368.

Justino, C.I., Pereira, R., Freitas, A.C., Rocha-Santos, T.A., Panteleitchouk T.S., Duarte, A.C. (2012) Olive oil mill wastewaters before and after treatment: a critical review from the ecotoxicological point of view. *Ecotoxicology*. **21** (2), 615-629.

Kallel, M., Belaid, C., Boussahel, R., Ksibi, M., Montiel, A., Elleuch, B. (2009) Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *J. Hazard. Mater.* **163** (2-3), 550-554.

Kapellakis, I.E., Tsagarakis, K.P., Crowther, J.C. (2008) Olive oil history, production and by-product management. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **7**, 1–26.

Kestioglou, K., Yonar, T., Azbar, N. (2005) Feasibility of physicochemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochem.* **40**, 2409–2416.

Koprivnjak, O. (2006.) *Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola*, MIH, Poreč.

Kotsou, M., Kyriacou, A., Lasaridi, K., Pilidis, G. (2004) Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with Fenton's reagent for the processing of green table olive wastewater. *Process Biochem.* **39** (11), 1653–1660.

Kyriacou, A., Lasaridi, L., Kotsou, M., Balis, C., Pilidis, G. (2005) Combined bioremediation and advanced oxidation of green table olive processing wastewater. *Process Biochem.* **40** (3), 1401–1408

Laoufi, N.A., Tassalit, D., Bentahar, F. (2008) The degradation of phenol in water solution by TiO₂ photocatalysis in a helical reactor. *Global NEST Journal* (in press).

Leighton, T.G. (2007) What is ultrasound? *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **93**, 3-83

Lesage-Meesen, L., Navarro, D., Maunier, S., Sigoillot, J. C., Lorquin, J., Delattre, M., Simon, J-L., Asther, M., Labat, M. (2001) Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems. *Food Chem.* **75**, 501.

Li, J., Zhou, Z.G., Wang, H.J., Li, G.F., Wu, Y. (2007) Research on the decoloration of dye wastewater by combination of pulsed discharge plasma and TiO₂ nanogates. *Desalination.* **212** (1-3), 123-128

Locke, B.R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M.R., Chang, J.S. (2006) Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 882–905.

Mason, T. J., Phillip Lorimer, J. (2002) Applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing. Wiley-VCH.

Mason, T.J., Newman, A.P., Phull, S.S. (1993) Sonochemistry in water treatment, BHR Group Conf. Ser. Publ. 2nd International Conference on Advances in water and effluent treatment, 243.

Mason, T.J., Tiehm, A. (2001) Advances in Sonochemistry: Ultrasound in Environmental. JAI Press.

- Mazzarino, I., Piccinini, P., Spinelli, L. (1999) Degradation of organic pollutants by photochemical reactors. *Catal. Today*. **48**, 315.
- Mendez-Arriaga, F., Torres-Palma, R.A., Petrier, C., Esplugas, S., Gimenez, J., Pulgarin, C. (2009) Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes. *Water Res.* **43**, 3984–3991.
- Mesić, Ž., Lončar, H., Dolić, Z., Tomić, M. (2016) Analiza svjetskog i hrvatskog tržišta maslinovog ulja. *Agronomski glasnik*. **77**, 4-6; 227-240.
- Mohammadi, A., Rafiee, S., Emam-Djomeh Z., Keyhani A. (2008) Kinetic Models for Colour Changes in Kiwifruit Slices During Hot Air Drying. *World J. Agric. Sci.* **4** (3), 376-383.
- Nasr, B., Ahmed, B., Abdellatif, G. (2004) Fenton treatment of oliveoil mill wastewater-applicability of method and parameters effects on the degradation process. *J. Environ. Sci.* **16** (6), 942-944.
- Nehra, V., Kumar, A., Dwivedi, H.K. (2006) Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources. University of Science & Technology, Hisar-125001, India. **2**, 53-68.
- Nesheiwat, F.K., Swanson, A.G. (2000) Clean contaminated sites using Fenton's reagent. *Chem. Eng. Prog.* **96** (4), 61.
- Neyens, E., Baeyens, J. (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* **98**, 33–50.
- Niaounakis, M., Halvadakis, C.P. (2006) Olive processing waste management – Literature review and patent survey. 2nd ed., Elsevier, Amsterdam.
- Niemira, B.A. (2011) Cold Plasma Decontamination of Foods. *Food Sci. Technol.* **3**, 125-142.

Oreščanin, V. (2015) Otpadne vode od prerade maslina – porijeklo, kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja. Review paper.

Parsons, S. (2004) Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing.

Pereira, A.P., Ferreira, I. C., Marcelino, F., Valentao, P., Paula, B., Seabra, R., Estevinho, L., Bento, A., Pereira, J.A. (2007) Phenolic Compounds and Antimicrobial Activity of Olive (*Olea europaea* L. Cv. Cobrançosa) Leaves. *Molecules*. **12**, 1153–1162.

Pinart, J., Smirdec, M., Pinart, M.E., Aaron, J.J., Benmansour, Z., Goldman, M., Goldman, A. (1996) Quantitative study of the formation of inorganic chemical species following corona discharge-I. Production of HNO₂ and HNO₃ in a composition-controlled, humid atmosphere. *Atmos. Environ.* **30**, 129–132.

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (2013) *Narodne novine* **80**, Zagreb.

Rivas, F.J., Beltran, F., Gimeno, O., Carvalho, F. (2003) Fenton-like oxidation of landfill leachate, *J. Environ. Sci. Health A. Environ. Sci. Eng.* **38**, 371.

Rivas, F.J., Beltran, F.J., Frades, J., Buxeda, P. (2001) Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Res.* **35**, 387–396.

Roya, A., Hosseini, H. (2014) Non-thermal plasma as a new food preservation method, Its present and future prospect. *J. Paramed. Sci.* **5**, 1-5.

Sarria, V., Péringier, P., Cáceres, J., Blanco, J., Malato, S., Pulgarín, C. (2004) Solar degradation of 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone by TiO₂ and iron (III) catalyst with H₂O₂ and O₂ as electron acceptors. *Sol. Energy*. **29**, 853–60.

Scholtz, V., Pazlarová, J., Soušková, H., Khun, J., Julák, J. (2015) Nonthermal plasma – the tool for decontamination and disinfection. *Biotechnol. Adv.* **33**, 112-118.

Segura, Y., Molina, R., Martinez, F., Melero, J.A. (2009) Integrated heterogeneous sonophoto-Fenton processes for the degradation of phenolic aqueous solution, *Ultrason. Sonochem.* **16**, 417–424.

Sharma, G., Rodríguez-Pardo, C.E. (2012) The Dark Side of CIELAB <https://www.researchgate.net/publication/228518447_The_dark_side_of_CIELAB> Pristupljeno 05. kolovoza 2017.

Shimadzu (2018) *TOC (total organic carbon) Measurement.* <<https://www.shimadzu.com/an/toc/lab/toc-l4.html>>. Pristupljeno 19. srpnja 2018.

Sierka, R.A., Amy, G.L. (1985) Catalytic effects of ultraviolet light and/or ultrasound on the ozone oxidation of humic acid and trihalomethane precursors. *Ozone sci. Eng.* **7**, 47.

Skerratt, G., Ammar, E. (1999) The application of reedbed treatment technology to the treatment of effluents from olive oil mills. Centre for Environmental Technology. Staffordshire University, Stoke-on-Trent, pp 1–2

Sugiarto, A.T., Sato, M. (2001) Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous solution. *Thin Solid Films.* **386** (2), 295-299

Sugiarto, T.A., Shunsuke, I., Ohshima, T., Sato, M., Skalny, J.D. (2003) Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water. *J. Electrostat.* **58**, 135-145.

Sun, B., Sato, M., Clements, J.S. (2000) Oxidative processes occurring when pulsed high voltage discharges degrade phenol in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.*, **34** (3), 509-513.

Sun, Y., Pignatello, J.J. (1993) Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 304–310.

Tang, W.Z., Chen, R.Z. (1996) Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system. *Chemosphere* **32**, 947–958.

Thirumdas, R., Sarangapani, C., Annapure, U. S. (2014) Cold Plasma: A novel non-thermal technology for food processing. *Food Biopysics*. **10** (1), 1-11.

Tsagaraki, E., Harris, N., Lazarides Konstantinos, B., Petrotos (2007) Olive Mill Wastewater Treatment. In: Oreopoulou V., Russ W. (eds.) Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry. New York: Springer. 133-158.

Ugurlyu, M., Kula, I. (2007) Decolourization and removal of some organic compounds from olive mill wastewater by advanced oxidation processes and lime treatment. *Environ. Sci. Poll. Res.* **14**, 319-325.

Vaishnave, P., Kumar, A., Ameta, R., Punjabi, P.B., Ameta, S.C. (2012) Photo oxidative degradation of azure-B by sono-photo-Fenton and photo-Fenton reagents. *Arab. J. Chem.* **7**, 981- 985.

Vlyssides, A., Barampouti, E.M., Mai, S., Sotiria, M., Eleni, N. (2011) Degradation and Mineralization of Gallic Acid Using Fenton's Reagents. *Environ. Eng. Sci.*, **28**, 515–520.

Wang, X., Zhou, M., Jin, X. (2012) Application of glow discharge plasma for wastewater treatment. *Electrochim. Acta.* **83**, 501-512.

Yaseen Khan, M. D., Panchal, S., Vyas, N., Butani, A., Vimal, K. (2007) *Olea europaea*: A phyto- pharmacological review. *Phcog. Rev.* **1** (1), 114- 118.

Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o vodi (2018) *Narodne novine* **46**, Zagreb

Zakon o vodama (2009) *Narodne novine* **153**, Zagreb

Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J.F. (2009) Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: application à la dégradation des polluants réfractaires. *Rev. Sci. Eau.* **22** (4), 535–564.

IZJAVA O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Ime i prezime studenta