

Prirodne organske tvari u površinskim vodama

Burić, Branimir

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:495356>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International](#)/[Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-03**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Biotehnologija

Branimir Burić

7551/BT

**PRIRODNE ORGANSKE TVARI U POVRŠINSKIM
VODAMA
ZAVRŠNI RAD**

Predmet: Tehnologija vode

Mentor: doc. dr. sc. Josip Ćurko

Zagreb, 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski sveučilišni studij Biotehnologija**

**Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnologiju vode**

**Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Biotehnologija**

PRIRODNE ORGANSKE TVARI U POVRŠINSKIM VODAMA

Branimir Burić, 0058212369

Sažetak: Voda se koristi za piće, u kućanstvu, u industriji, za navodnjavanje itd. Neobrađena voda sadrži nečistoće i veliku količinu organskih tvari. Prirodne organske tvari se uglavnom sastoje od humusne tvari i uzrok su zamućenja vode te neugodnog mirisa i okusa. Također, imaju toksičan i kancerogen učinak, smetaju pri procesima obrade, mogu biti prekursori štetnih nusproizvoda dezinfekcije i uzrokuju začepljenje membrana. Iz vode se mogu izolirati i koncentrirati reverznom osmozom, vakuum destilacijom i sušenjem zamrzavanjem. Karakteriziraju se spektrometrijskim metodama (UV-Vis, SUVA, spektrometrija fluorescencije, infracrvena spektroskopija Fourierovom transformacijom, NMR), frakcioniranjem (smolom ili membranom) i kromatografskim metodama (tekućinska ili plinska kromatografija). Iz vode se uklanjaju koagulacijom pomoću različitih koagulanata (npr. koagulanti na bazi aluminijske ili željezne soli, organski polielektroliti...), elektrokemijskim metodama (elektrooksidacija i elektrokoagulacija), membranama (reverzna osmoza, nanofiltracija, ultrafiltracija mikrofiltracija), naprednim oksidacijskim procesima (ozon, UV/H₂O₂, fotokatalitička oksidacija, Fentonov proces), adsorpcijom pomoću različitih adsorbensa (aktivni ugljen, metalni oksidi/hidroksidi, nanoadsorbensi) i ionskom izmjenom. Budući da metode uklanjanja nisu savršene, najbolje je koristiti više metoda zajedno čime se povećava učinkovitost i ekonomska isplativost.

Ključne riječi: površinske vode, prirodne organske tvari, karakterizacija organskih tvari, uklanjanje organskih tvari

Rad sadrži: 33 stranice, 2 slike, 86 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: doc. dr. sc. Josip Čurko

Pomoć pri izradi:

Datum obrane: 1.7.2021.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Biotechnology

Department of food technology engineering
Laboratory for water technology

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Biotechnology

NATURAL ORGANIC MATTER IN SURFACE WATER

Branimir Burić, 0058212369

Abstract: Water is used for drinking, industrial, domestic, irrigation, etc. Raw water may contain pollutants and a large amount of natural organic matter. Natural organic substances mostly consist of humic substances, which can be the cause of water turbidity and unpleasant taste. They also have: toxic and carcinogenic effects, interfere with treatment methods, can be precursors to harmful disinfection by-products, and cause membrane fouling. They can be isolated and concentrated by reverse osmosis, vacuum distillation and freeze drying. They are characterized by spectrometric methods (UV-Vis, SUVA, fluorescence spectroscopy, Fourier transform infrared), fractionation (resin or membrane) and chromatographic methods (liquid or gas chromatography). They are extracted from water by coagulation with different coagulants (e.g., aluminum or iron based coagulants, organic polyelectrolytes), electrochemical methods (electrocoagulation and electrooxidation), membranes (reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration), advanced oxidation methods (ozone, UV/H₂O₂, photocatalytic oxidation, Fenton process), adsorption with different adsorbents (activated carbon, metal oxides/hydroxides, nanoadsorbents) and ion exchange. Since the removal methods are not perfect, it is best to use these methods together, which increases efficiency and economy.

Keywords: surface water, natural organic matter, organic matter characterization, organic matter removal

Thesis contains: 33 pages, 2 figures, 86 references

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: PhD. Josip Ćurko, Assistant professor

Technical support and assistance:

Defence date: 1.7.2021.

SADRŽAJ

1 UVOD.....	1
2 TEORIJSKI DIO	2
2.1. Prirodne organske tvari u vodi.....	2
2.2. Metode analize organskih tvari u vodi	2
2.2.1. Ukupni organski ugljik, otopljeni organski ugljik i biorazgradiva organska tvar	2
2.2.2. Izolacija i koncentriranje.....	3
2.2.3. Spektrometrijska analiza	4
2.2.3.1. UV-Vis.....	4
2.2.3.2. Specifična UV-apsorbancija (SUVA).....	5
2.2.3.3. Spektrometrija fluorescencije	5
2.2.3.4. Infracrvena spektroskopija Fourierovom transformacijom	5
2.2.3.5. Nuklearna magnetska rezonancija	6
2.2.4. Frakcioniranje	7
2.2.4.1. Frakcioniranje smolom.....	7
2.2.4.2. Frakcioniranje membranama	8
2.2.5. Kromatografske metode.....	9
2.2.5.1. Tekućinska kromatografija	9
2.2.5.1.1. Kromatografija isključenjem po veličini.....	9
2.2.5.1.2. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti na obrnutim fazama	10
2.2.5.2. Plinska kromatografija	10
2.2.5.2.1. Piroliza-plinska kromatografija-masena spektrometrija.....	10
2.2. Metode uklanjanja organskih tvari iz vode	10
2.2.1. Koagulacija.....	10
2.2.1.1. Koagulant na osnovi aluminija	11
2.2.1.2. Koagulant na osnovi željeza	11
2.2.1.3. Anorganski polimerni koagulant	12
2.2.1.4. Organski polielektroliti	12
2.2.1.4. Kompozitni koagulant	13
2.2.2. Elektrokemijske metode.....	14
2.2.2.1. Elektrokoagulacija	14

2.2.2.2. Elektrooksidacija	15
2.2.3. Membranski procesi	16
2.2.3.1. Reverzna osmoza.....	17
2.2.3.2. Nanofiltracija	17
2.2.3.3. Ultrafiltracija.....	17
2.2.3.4. Mikrofiltracija.....	18
2.2.4. Napredni oksidacijski procesi.....	18
2.2.4.1. Proces na osnovi ozona	18
2.2.4.2. UV-zračenje/vodikov peroksid (UV/ H ₂ O ₂)	20
2.2.4.3. Fotokatalitička oksidacija	20
2.2.4.4. Fentonov proces	21
2.2.5. Adsorpcija	21
2.2.5.1. Aktivni ugljen	22
2.2.5.2. Adsorbensi na osnovi metalnih oksida i hidroksida	22
2.2.5.3. Nanoadsorbensi	23
2.2.6. Ionska izmjena	23
3. ZAKLJUČAK.....	24
4. POPIS LITERATURE.....	26

1 UVOD

Voda je neophodna za održavanje života na zemlji. Osim za piće, čovjek vodu koristi za navodnjavanje poljoprivrednih površina, u kućanstvu, u industriji itd. Voda za piće se dobavlja iz podzemnih resursa, a kada ni to nije dovoljno dobavlja se iz površinskih resursa. Takva, neobrađena voda, puna je nečistoća. Također, sadrži i povećanu količinu organskih tvari koje su uzrok neugodnog mirisa i okusa te zamućenja vode. Osim toga, organske tvari mogu smetati pri procesima obrade, imati toksičan ili kancerogen učinak, uzrokovati začepljenje membrana i mogu biti prekursori štetnih nusproizvoda dezinfekcije klorom. S obzirom na navedeno, organske tvari je potrebno ukloniti iz vode, tj. pročistiti vodu. Međutim, kako bi se pristupilo najučinkovitijoj metodi obrade potrebno je prvenstveno analizirati i okarakterizirati spojeve prisutne u vodi. U ovome radu će se prodiskutirati razne tehnike koje se koriste za određivanje prirodnih organskih tvari u vodama. Također, opisat će se razne metode obrade voda u svrhu dobivanja vode za ljudsku potrošnju tijekom koje se koriste razni procesi obrade za uklanjanje prirodnih organskih tvari.

2 TEORIJSKI DIO

2.1. Prirodne organske tvari u vodi

Organske tvari su tvari nastale raspadanjem biljaka i životinja te tvari nastale kao nusproizvodi bakterija, algi i biljaka. Sastoje se od organskih spojeva različitih fizikalno-kemijskih svojstava kao što su naboj (pozitivni ili negativni), hidrofobnost, hidrofilnost, molekulska masa i struktura. S obzirom na podrijetlo postoje autohtoni spojevi, koji nastaju u vodi i alohtoni spojevi, koji potječu iz tla ili iz uzvodnog dijela vode. Većinu organske tvari čine hidrofobne kiseline, tj. humusne tvari koje se sastoje od huminske i fulvinske kiseline; one su glavni uzrok замуćenja voda (Parson i sur., 2004). Huminske kiseline predstavljaju kisele sastojke humusne tvari koje su topljive u bazama, a talože se u kiselinama. Za razliku od njih, fulvinske kiseline predstavljaju sastojke humusne tvari topljive i u bazama i kiselinama (Mijatović i Matošić, 2007). Otopljene organske tvari mogu imati pozitivan ili negativan utjecaj na ekološki sustav te su tako važan izvor energije i hranjivih sastojaka za heterotrofne i autotrofne vodene organizme. Također, ponašaju se kao zaštita prigušujući štetno ultraljubičasto zračenje i fotosintetski aktivno zračenje Sunca. Nasuprot korisnim utjecajima, organske tvari su uzročni čimbenik štetnog cvjetanja algi jer omogućuju hranjive sastojke štetnim algama. Također, tijekom obrade vode organske tvari reagiraju s klorom i ozonom prilikom dezinfekcije vode tvoreći štetne nusproizvode poput štetnih trihalometana i halooctene kiseline (Minor i sur., 2014).

2.2. Metode analize organskih tvari u vodi

2.2.1. Ukupni organski ugljik, otopljeni organski ugljik i biorazgradiva organska tvar

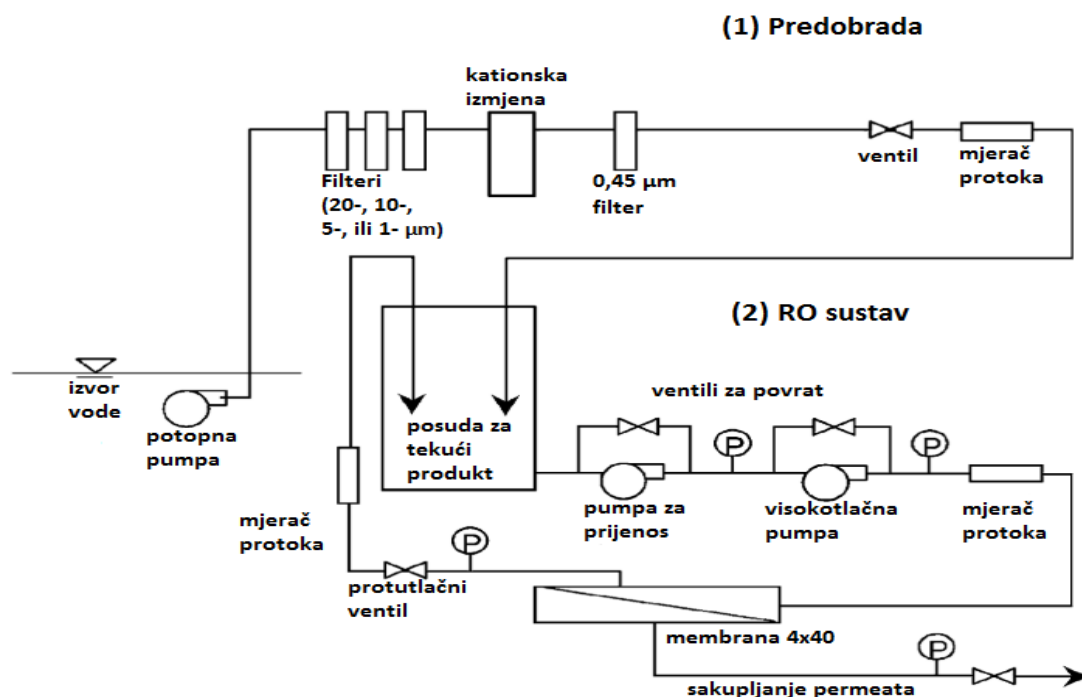
Organske tvari najčešće se karakteriziraju mjerenjem ukupnog organskog ugljika (engl. *total organic carbon*, TOC), otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon*, DOC) i biorazgradive organske tvari (engl. *biodegradable organic matter*, BOM). Ukupni organski ugljik je često sinonim za prirodnu organsku tvar (engl. *natural organic matter*, NOM). Podijeljen je na suspendirani organski ugljik i otopljeni organski ugljik. Suspendirani organski ugljik se definira kao onaj koji se zadržava na poroznoj membrani čije su pore promjera 0,45 µm. Njegova koncentracija ovisi o više čimbenika, a smatra se da suspendirani organski ugljik čini 10%, a otopljeni 90% ukupnog organskog ugljika (Leenheer i Croué, 2003). Koncentracija otopljenog organskog ugljika ovisi o vrsti površinske vode, godišnjem dobu te unosu suspendiranog organskog ugljika otjecanjem voda ili cvjetanjem algi. Biorazgradiva organska tvar se može mjeriti na osnovu biorazgradnje u određenom vremenu. BOM se izražava kao

biorazgradivi otopljeni organski ugljik (engl. *biodegradable dissolved organic carbon*, BDOC) i asimilirani organski ugljik (engl. *assimilable organic carbon*, AOC) (Leenheer i Croué, 2003). Biorazgradivi otopljeni organski ugljik je otopljeni organski ugljik kojeg heterotrofni biljni organizmi mineraliziraju i asimiliraju, a određuje se kao razlika početne koncentracije DOC-a i minimalne koncentracije DOC-a zabilježene tijekom inkubacije. Odnosno, metoda određivanja BDOC-a temelji se na sposobnosti raznolike mikroflore da organski ugljik prevede u ugljični dioksid ili novu biomasu. Asimilirani organski ugljik je najlakše razgrađujuća frakcija biorazgradive organske tvari, a odnosi se na dio ukupnog organskog ugljika koji pojedini sojevi ili određene smjese bakterija koriste za povećanje biomase. Mjerenje koncentracije asimiliranog organskog ugljika se temelji na činjenici da je rast testnog mikroorganizma povezan s povećanjem koncentracije biorazgradive organske tvari (Escobar i Randall, 2001).

2.2.2. Izolacija i koncentriranje

Postoji dosta različitih metoda za izolaciju i koncentriranje organskih tvari, ali najčešće korištene su: reverzna osmoza (RO), sušenje zamrzavanjem te vakuum destilacija, tj. isparavanje pri sniženom tlaku (Sillanpää, 2015). Prilikom provođenja ovih metoda, uz organske tvari dolazi do koncentriranja soli prisutnih u vodi. Stoga se navedene metode mogu koristiti za karakterizaciju voda sa malom koncentracijom otopljenih soli, ali ne i za karakterizaciju većine prirodnih voda koje sadrže popriličnu količinu otopljenih soli (Croué, 2004).

Reverzna osmoza je membranska metoda kojom se nespecifično izoliraju otopljene organske tvari. Prije same RO voda se obrađuje predtretmanima kako bi se uklonile velike čestice i kationi koji uzrokuju začepljenje membrane. Kako je s RO u relativno kratkom vremenu moguće obraditi velike količine vode s visokim udjelom DOM-a, uz male gubitke, a da se pritom ne koriste kemikalije, to je najpoželjnija metoda izolacije organskih tvari. Učinkovitost izolacije otopljenih organskih tvari ovisi o uvjetima izolacije i karakteristikama vode. Na primjer, pri nižoj pH-vrijednosti kisele funkcionalne grupe su protonirane, čime je smanjena negativna gustoća naboja unutar molekula DOM-a, što uzrokuje smanjene intramolekulske elektrostatske odbojnosti. Posljedično, dolazi do redukcije veličine molekula organskih tvari čime se povećava vjerojatnost prolaska molekula kroz membranu i gubitka DOM-a (Song i sur., 2009).



Slika 1. Shematski prikaz sustava za reverznu osmozu (prilagođeno s engleskog, izvor: Song i sur., 2009)

Sušenje zamrzavanjem ili liofilizacija je najbolja metoda za proizvodnju suhih izolata prirodne organske tvari koji imaju minimalne promjene u odnosu na sastav u otopljenom obliku. Osim toga, dobiveni suhi izolati imaju fizikalna svojstva koja su pogodna za daljnje rukovanje uzorcima (Leenheer i sur., 2000).

Isparavanje pri sniženom tlaku se često koristi kao početni korak u koncentriranju prirodnih organskih tvari, a koristi se i u velikoj mjeri prije sušenja zamrzavanjem za uklanjanje otopljenih organskih tvari. Jedino se pomoću ove metode učinkovito izoliraju frakcije hidrofilne i ultrahidrofilne prirodne organske tvari. Nedostatak isparavanja pri sniženom tlaku je da zahtjeva značajno ulaganje vremena i truda te da se pomoću nje izolira ograničena količina prirodne organske tvari (Leenheer i sur., 2000).

2.2.3. Spektrometrijska analiza

2.2.3.1. UV-Vis

Za analizu organskih tvari koristi se spektrometrija u ultraljubičastom i vidljivom (UV-Vis) dijelu spektra i to tako da se prolaskom svjetlosnog snopa kroz uzorak mjeri apsorbancija (logaritam omjera intenziteta upadnog zračenja i propuštenog zračenja) uzorka. Koncentracija uzorka se računa pomoću Beer-Lambertovog zakona (Matilainen i sur., 2011):

$$A = \varepsilon * b * c \quad (1)$$

U navedenoj formuli ε označava apsorpcijski koeficijent ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), b je duljina puta svjetlosti kroz uzorak (cm), a c je koncentracija tvari u uzorku (mol L^{-1}). S obzirom na to da postoji mnogo različitih vrsta organskih spojeva, a samim time i kromofora koji nemaju jasno prepoznatljiv spektar, UV-Vis područje prirodnih organskih tvari je široko i bez osobina. Međutim, za grubo određivanje koncentracije prirodnih otopljenih tvari najčešće se koristi ultraljubičasta svjetlost valne duljine 254 nm (Leenheer i Croué, 2003).

2.2.3.2. Specifična UV-apsorbancija (SUVA)

Apsorbancija uzorka pri 254 nm podijeljena s koncentracijom otopljenog organskog ugljika naziva se specifična UV apsorbcija (SUVA ili $SUVA_{254}$) i izražava se u $\text{m}^{-1}\text{L}/\text{mg C}$, a služi za opisivanje svojstva hidrofobnosti ili hidrofilnosti prirodnih organskih tvari. Hidrofobne prirodne organske tvari, poput humusne kiseline karakterizira veća vrijednost SUVA i to ona iznad 4, dok hidrofilne karakterizira niža vrijednost SUVA, ona ispod 3 (Parson i sur., 2004). Posljedično, SUVA se može koristiti za određivanje aromatskih spojeva u otopljenom organskom ugljiku i kemijskih svojstava otopljenog organskog ugljika. Također, zbog jake povezanosti SUVA i potencijala nastajanja trihalometana (THMFP), koristi se u industriji za praćenje prekursora štetnih nusproizvoda dezinfekcije (Leenheer i Croué, 2003).

2.2.3.3. Spektrometrija fluorescencije

U spektrometrijske metode spada i fluorescencija, tj. pobuđivanje molekula analita zračenjem pri određenoj valnoj duljini dok se emitirano zračenje mjeri na različitim valnim duljinama. Specifične valne duljine pobude karakteriziraju pojedine molekulske konformacije koje se nazivaju fluorofori i pomažu u opisivanju strukture humusnih tvari. Kako je otkriveno da postoji jaka povezanost između fluorescencije i vrijednosti biološke potrebe za kisikom, može se koristiti i u procjeni prisutnosti biorazgradivih prirodnih organskih tvari. Spektar neobrađene vode može sadržavati dva glavna pika; jedan se odnosi na fluorofor nalik humusnoj tvari, a drugi na fluorofor nalik proteinu. Može sadržavati i tri pika; jedan se odnosi na fluorofor nalik huminsku kiselinu, drugi na fluorofor nalik fulvinsku kiselinu, a treći na fluorofor nalik triptofanu. Fluorescencija je osjetljivija i selektivnija metoda u usporedbi s tradicionalnim spektrofotometrijskim metodama kao što je UV-Vis spektrofotometrija (Matilainen i sur., 2011).

2.2.3.4. Infracrvena spektroskopija Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija Fourierovom transformacijom ili FTIR (engl. *Fourier transform infrared*) je široko upotrijebljena metoda za karakterizaciju i tumačenje strukture

humusnih tvari. Uzorci izloženi infracrvenoj svjetlosti apsorbiraju energiju koja odgovara energiji vibracije atomskih veza, a dobiveni apsorpcijski spektar predstavlja jedinstveni „*otisak prsta*“ spojeva. FTIR omogućava identifikaciju organskih i anorganskih funkcionalnih skupina te njihov elementarni sastav (Kanokkantapong i sur., 2006). Funkcionalne skupine uglavnom daju oštre apsorpcijske vrpce, ali zbog heterogenosti prirodnih voda na apsorpcijskom spektru vrpce su široke te se preklapaju što otežava identificiranje specifičnih funkcionalnih skupina. Ipak, nekoliko karakterističnih apsorpcijskih vrpca se pojavljuje u spektru vodene humusne tvari i to vrpce oko: 3000 do 3400 cm^{-1} (hidroksil), 2900 cm^{-1} (alifatski ugljik), 1725 cm^{-1} (karboksilne kiseline), 1600 do 1660 cm^{-1} (karboksilat, karbonil ili amid I), 1550 cm^{-1} (amid II) i 1400 cm^{-1} (karboksilat) (Howe i sur., 2002).

2.2.3.5. Nuklearna magnetska rezonancija

Kada su jezgre atoma poput ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P u prisutnosti magnetnog polja podvrgnute zračenju određene frekvencije, može doći do prijelaza između spinskih stanja atoma. Frekvencija ovisi o jačini magnetnog polja, pojedinoj jezgri i kemijskom okruženju atoma (Minor i sur., 2014). Stoga se NMR koristi za određivanje unutarnje (kemijske) strukture organskih tvari, a može se upotrijebiti na uzorku čvrstog ili tekućeg stanja (Deshmukh i sur., 2007).

Upotreba NMR-a za karakterizaciju NOM-a ima dugu tradiciju, a više od 20 godina se upotrebljava ^{13}C NMR u čvrstom stanju (Peuravuori i sur., 2003). ^{13}C NMR CP/MAS (engl. *cross polarization magic angle spinning*, CP/MAS) u čvrstom stanju omogućuje identifikaciju funkcionalnih skupina u makromolekulama i daje informacije o njihovoj globalnoj strukturi. Stoga se u velikoj mjeri koristi za karakterizaciju prirodnih organskih tvari iz različitih izvora te za procjenu podrijetla makromolekularnih sastojaka (Templier i sur., 2005). Iako ova metoda može dati dobre rezultate što se tiče kemijskog sastava, teško je pomoću nje identificirati specifične spojeve. Postoje mnogi čimbenici koji utječu na kvantifikaciju, kao na primjer prisutnost paramagnetskih i feromagnetskih vrsta koje uzrokuju gubitak signala, tj. gubitak homogenosti polja. Ovaj nedostatak može se izbjeći opreznom predobradom uzorka (Peuravuori i sur., 2003).

^1H NMR daje informacije o nepromjenjivim strukturnim raspodjelama protona u organskim tvarima (Sillanpää, 2015). Također, omogućuje procjenu aromatične strukture u huminskim frakcijama. Ruggiero i suradnici smatraju da je ^1H NMR korisniji od ^{13}C NMR spektroskopije kada je u pitanju određivanje uloge aromatskih struktura u humusnim tvarima, ali pri određivanju strukture jedna drugu nadopunjuju (Ruggiero i sur., 1979).

S obzirom da pri spektroskopiji jednodimenzionalnim NMR tehnikama može doći do preklapanja rezultata i nemogućnosti razlikovanja funkcionalnih skupina, koriste se multidimenzionalne NMR tehnike kako bi se izbjegao taj problem. Neke od tehnika su: ukupna korelacijska spektroskopija, heteronuklearna višestruka kvantna koherencija, heteronuklearna jednostruka koherencija te heteronuklearna korelacija višestrukih veza (Deshmukh i sur., 2007).

2.2.4. Frakcioniranje

Frakcioniranje je u početku bila metoda za klasificiranje otopljene organske tvari na temelju polarnosti (hidrofobne/hidrofilne), svojstva klase spojeva, specifičnih svojstava spojeva, baznih/kiselih/neutralnih svojstava i svojstava složenih spojeva. Međutim, frakcioniranje se može koristiti kao preparativna metoda u kojoj se otopljene organske tvari mogu kvantitativno izolirati i naknadno karakterizirati (Leenheer i Croué, 2003).

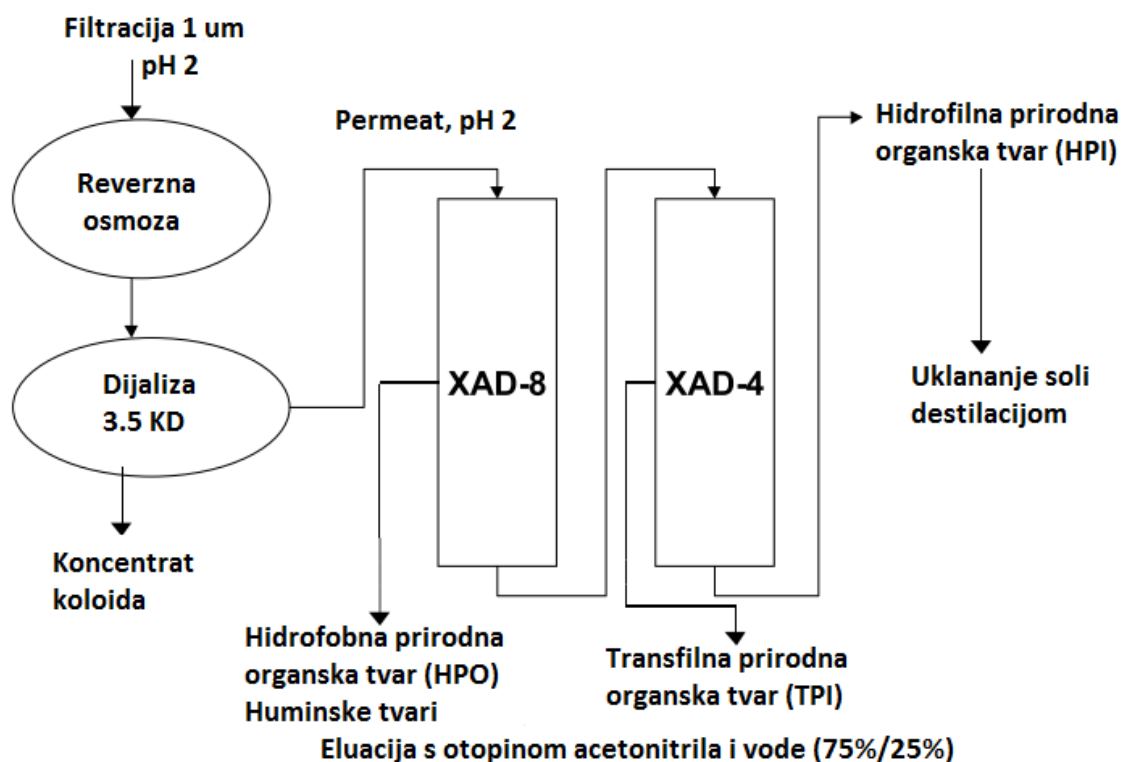
2.2.4.1. Frakcioniranje smolom

XAD frakcioniranje se temelji na kemijskim svojstvima otopljene organske tvari, tj. temelji se na različitoj učinkovitosti njene sorpcije na smolu u kiselim ili lužnatim uvjetima. Ovom metodom se DOM frakcionira u tri frakcije: hidrofobna (engl. hydrophobic, HPO), transfilna (engl. transphilic, TPH) i hidrofilna (engl. hydrophilic, HPI). Hidrofobne frakcije mogu biti izdvojene pomoću kolone smole Amberlite XAD-8. Filtrirani uzorak se propušta kroz kolonu i HPO se sorbira na smolu XAD-8 pri pH-vrijednosti 2 i faktora kapaciteta (k') 50. Faktor kapaciteta k' opisuje brzinu kretanja analita u koloni, a predstavlja omjer vremena u kojem se otopljena tvar nalazi u stacionarnoj fazi i vremena u kojem se otopljena tvar nalazi u mobilnoj fazi. Hidrofobna frakcija također se naziva i huminska frakcija (Chow i sur., 2005).

Koristeći smole XAD-8 i XAD-4 u kombinaciji moguće je frakcionirati DOM u sve tri prethodno navedene frakcije. Nakon obrade uzorka na smoli XAD-8 u efluentu se nalazi nehuminska frakcija koja se nije vezala na istu smolu. Transfilna frakcija je ona koja se pri $\text{pH}=2$ i $k'=50$ sorbira na smolu XAD-4. Hidrofilna frakcija prolazi kroz kolonu s XAD-8 i s XAD-4, ne sorbirajući se ni na jednu. Frakcije vezane na smole (HPO i TPH) se eluiraju sa istih pri $\text{pH}=13$ (Aiken i sur., 1992).

Postoji brza metoda karakterizacije frakcioniranjem koja omogućuje brzo reagiranje na promjenu kakvoće sirove vode tijekom njezine obrade. Takvom metodom se dobiju četiri frakcije: jako hidrofobne kiseline (engl. *very hydrophobic acids*, VHA), blago hidrofobne kiseline (engl. *slightly hydrophobic acids*, SHA), nabijeni hidrofilni (engl. *hydrophilic charged*, CHA) i neutralni hidrofilni (engl. *hydrophilic neutral*, NEU) (Chow i sur. 2004).

Jedna od prednosti frakcioniranja jest da se može koristiti originalan uzorak; prije provođenja metode nije ga potrebno razrjeđivati. Unatoč prednostima i činjenici da je frakcioniranje kao jedna od metoda karakterizacije organskih tvari prihvaćena i raširena, ona ima nekoliko nedostataka. Na primjer, svojstva frakcija izoliranih pomoću smola XAD-8 i XAD-4 ne predstavljaju u potpunosti stvarna kemijska svojstva organskih tvari jer upotrebom jakih kiselina i lužina može doći do promjene kemijskih svojstava otopljenih organskih tvari. Također jedan od nedostataka je da priprema uzoraka, metode skladištenja i vrste filtera mogu utjecati na razdvajanje frakcija (Chow i sur., 2005)



Slika 2. Sveobuhvatni protokol izolacije prirodnih organskih tvari iz vode: protokol RO/XAD smola (prilagođeno s engleskog, izvor: Croué, 2004)

2.2.4.2. Frakcioniranje membranama

Najčešće korištena metoda frakcioniranja membranskim procesom je ultrafiltracija (engl. *ultrafiltration*, UF). Ultrafiltracija je postupak odvajanja molekula iz tekuće faze na temelju veličine molekula. Migracija molekula kroz membranu se uglavnom postiže kombinacijom fluidnog toka i difuzijom molekula. Tok otopljenih tvari ovisi o površini membrane, temperaturi, koncentracijskom gradijentu i difuziji molekula (Amy i sur., 1987). UF se koristi i za određivanje raspodjele molekulske mase humusnih tvari, a raspodjela otopljenih

tvari ovisi i o konformaciji molekule, a ne samo o veličini molekule. Eksperimentalni uvjeti poput načina filtriranja, početne koncentracije otopljenih tvari, pH i ionske jakosti otopine utječu na frakcioniranje organske tvari, zbog čega je potrebno održavati pH i ionsku jakost otopine kako bi razdvajanje bilo ujednačeno (Assemi i sur., 2004). Jedan od problema koji se mogu javiti prilikom ultrafiltracije je taloženje makromolekula na površinu membrane čime nastaje sloj gela koji stvara otpor protoku vode. Takva pojava naziva se koncentracijska polarizacija (Amy i sur., 1987).

2.2.5. Kromatografske metode

2.2.5.1. Tekućinska kromatografija

2.2.5.1.1. Kromatografija isključenjem po veličini

SEC (engl. *size-exclusion chromatography*) je metoda određivanja raspodjele molekulske mase na temelju razlike u veličini molekula. Manje molekule prodiru u pore stacionarne faze te tako prelaze duži put, a samim time se povećava i vrijeme zadržavanja molekula u gelu. Nasuprot tome, veće molekule prelaze kraći put jer ne mogu prodrijeti u pore stacionarne faze i zbog toga u kraćem vremenu stižu na kraj kolone (Janoš, 2003). Na veličinu molekula organskih tvari utječe nekoliko čimbenika, a među njima i elektrostatička sila koja se javlja između susjednih negativno nabijenih funkcionalnih grupa, a ovisi o uvjetima kao što su ionska jakost, prisutnost kationa i sl. Dakle, takva elektrostatička odbojnost može uzrokovati istežanje, tj. odmatanje molekule, što dovodi do toga da ista molekula može imati dvije različite veličine ovisno o mediju u kojem se nalazi (Janoš i Tokarová, 2002).

Kako bi se poboljšala, SEC metoda je primijenjena na tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti (engl. *high-performance liquid chromatography*, HPLC) čime je nastala kromatografija visoke djelotvornosti isključenjem po veličini (engl. *high performance size-exclusion chromatography*, HPSEC). Zbog brzine analize, razdvajanja po veličini, jednostavne pripreme uzorka i dostupnosti HPLC sustava HPSEC je postala široko upotrebljavana metoda. Uzorak (mobilna faza) se nanosi na kolonu koja sadrži sloj poroznih kuglica u rasponu 1-3 μm (stacionarna faza). Načelo razdvajanja je isto kao i kod kromatografije isključenjem po veličini. Pomoću detektora se prepoznaju molekule, razlikujući velike molekule koje se eluiraju brže, a zatim manje molekule koje se eluiraju sporije (Brezinski i sur., 2019). Neki od detektora koji se koriste su UV₂₅₄-detektor, DOC-specifični detektori i detektori fluorescencije. UV-detektori su osjetljivi samo na UV apsorbirajuće spojeve, uključujući i većinu organskih spojeva, ali apsorbancija ne ovisi o molekulskoj masi nego o strukturi molekule stoga detekcija nije kvantitativna za organski ugljik. Za razliku od UV detektora, signal DOC-specifičnih detektora je proporcionalan koncentraciji organskog ugljika. Metoda detekcije DOC-specifičnim

detektorom se može koristiti u kombinaciji s metodama kao što su UV detekcija i detekcija fluorescencije (Allpike i sur., 2005).

2.2.5.1.2. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti na obrnutim fazama

RPHPLC (engl. *Reversed-phase high-performance liquid chromatography*) je vrsta HPLC-a, koristi se za razdvajanje prirodne organske tvari s obzirom na polarnost čime se dobiju dvije frakcije: hidrofobna i hidrofilna. Smanjenje ukupne površine se dobro podudara s učinkovitošću uklanjanja otopljenog organskog ugljika i UV apsorbancije. Pomoću RPHPLC-a se može predvidjeti učinkovitost uklanjanja otopljenog organskog ugljika (Xing i sur., 2012). Za razliku od HPLC-a, stacionarna faza kod RPHPLC-a je nepolarna, a mobilna faza polarna.

2.2.5.2. Plinska kromatografija

2.2.5.2.1. Piroliza-plinska kromatografija-masena spektrometrija

Piroliza u kombinaciji s GC/MS (engl. *Gas chromatography-mass spectrometry*, GC/MS) je jedna od važnijih metoda za proučavanje sastava složenih organskih molekula. Brzim zagrijavanjem na visoku temperaturu (pirolizom) prirodni i sintetički biopolimeri se razgrađuju u spojeve niske molekule mase (Leenheer i Croué, 2003), plinskom kromatografijom se razdvajaju na fragmente, a zatim se masenom spektrometrijom detektiraju (Sillanpää, 2015).

2.2. Metode uklanjanja organskih tvari iz vode

2.2.1. Koagulacija

Koagulacija je široko korištena metoda za pročišćavanje gradskih i industrijskih voda jer je ekonomična, učinkovito uklanja koloidne čestice i jednostavna je za rukovanje. Njome se, smanjenjem odbojnosti slično nabijenih čestica, male koloidne čestice destabiliziraju pri čemu nastaju koagulirane čestice. One mogu tvoriti mikroflokule, a koagulirane čestice i mikroflokule se flokulacijom spajaju u veće makroskopske flokule (Loganathan i sur., 2020).

Svojstva prirodnih organskih tvari značajno utječu na količinu koagulanta koju je potrebno dodati. NOM visoke molekulske mase se iz vode uklanja manjom količinom koagulanta jer se uklanja uglavnom mehanizmom neutralizacije naboja. Organske tvari niske molekulske mase se uklanjaju mehanizmom adsorpcije na površinu metalnog hidroksida, stoga je potrebna veća količina koagulanta. Koagulacijom se uspješnije uklanjaju hidrofobne od hidrofilnih frakcija prirodne organske tvari (Matilainen i sur., 2010)

Vrlo česti koagulanti su hidrolizirajuće soli aluminijske i željezne; imaju važnu ulogu u uklanjanju mnogih nečistoća iz vode kao što su glina, mikroorganizmi i otopljene prirodne organske tvari. Najčešće se koriste aluminijev sulfat, željezov(III) klorid i željezov(III) sulfat.

Osim navedenih, koriste se i ostali proizvodi na osnovi prethodno hidroliziranih metala u što spadaju i materijali poznati kao polialuminijev kloridi. Mnogi proizvodi hidrolize su kationi koji pri određenom pH i uvjetima doziranja mogu utjecati na negativne koloide destabilizirajući ih zbog čega nastaju flokule. Viškom doziranja može doći do preokreta naboja i restabilizacije koloida (Duan i Gregory, 2003)

2.2.1.1. Koagulanti na osnovi aluminijske soli

Najčešće korišten koagulant na osnovi aluminijske soli jest aluminijev sulfat ($Al_2(SO_4)_3$), ali se koriste i drugi koagulanti kao na primjer aluminijev klorid ($AlCl_3$), natrijev aluminat i razni komercijalni proizvodi poput aluminijskih klorohidrata i polialuminijev klorid (Budd i sur., 2004). Uklanjanje aluminijskim sulfatom se temelji na adsorpciji na kruti talog i uklanjanju čestica „zapetljavanjem“ ili „zarobljavanjem“ u kruti talog. Dok je ovaj mehanizam učinkovit za uklanjanje huminske kiseline veće molekulske mase, mehanizam neutralizacije naboja je bolji za uklanjanje otopljene fulvinske kiseline. Budući da operativni uvjeti nisu isti za različite mehanizme, kontrolom uvjeta mehanizama može se povećati učinkovitost uklanjanja zamućenosti i ukupne prirodne organske tvari (Chow i sur., 2009). Korištenjem aluminijskog sulfata za koagulaciju u vodi ostaje prisutan rezidualni aluminij. S obzirom da je aluminij potencijalno štetan za ljudsko zdravlje, prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji u velikim postrojenjima koncentracija rezidualnog aluminijske soli u konačno obrađenoj vodi ne bi trebala biti veća od 0,1 mg/L, a u manjim postrojenjima ne bi trebala biti veća od 0,2 mg/L (Fawell, 2010). S povećanjem doze aluminijske soli povećava se i koncentracija prirodnih organskih tvari u vodi, dakle što je veća doza dodanog aluminijskog sulfata, ukloni se više ukupne prirodne organske tvari. Međutim, pri dosta većim dozama aluminijske soli povećava se učinkovitost uklanjanja, a to upućuje na prisutnost prirodnih organskih tvari koje se ne mogu ukloniti koagulacijom (Soh i sur., 2008). Optimalan pH za koagulaciju aluminijskim sulfatom je 5,0-6,5 s dozama koagulantne soli 5-100 mg Al/L (Matilainen i sur., 2010).

2.2.1.2. Koagulanti na osnovi željeza

Željezov klorid i željezov sulfat su soli željeza koje se koriste kao koagulanti. Kao i kod koagulanata na osnovi aluminijske soli, vrlo važno je kontrolirati pH-vrijednost za uspješno provođenje koagulacije. Kako aluminijev sulfat, tako i soli željeza nakon dodavanja zbog svog kiselog svojstva uzrokuju promjenu pH vrijednosti pa je potrebno dodati alkalne kemikalije poput vapna i sode kako bi pH-vrijednost ostala u rasponu učinkovitom za proces koagulacije (Budd i sur., 2004). Soli željeza učinkovitije uklanjaju NOM od aluminijskih soli, a optimalan pH za koagulantne soli na osnovi željeza je u rasponu 4,5-6,0 (Matilainen i sur., 2010).

2.2.1.3. Anorganski polimerni koagulanti

Sve se više pažnje usmjerava prema anorganskim polimernim koagulantima; sve ih se više istražuje i upotrebljava. Tu spadaju predhidrolizirani aluminijski koagulanti, npr. polialuminij klorid (engl. *polyaluminium chloride*, PAC) i polialuminij sulfat (engl. *polyaluminium sulphate*, PAS). Također, tu spadaju i polimerni koagulanti na osnovi željeza, npr. poliferni sulfat (engl. *polyferric sulphate*, PFS), poliferni klorid (engl. *polyferric chloride*, PFC) i polimerni željezov klorid (engl. *Polymeric iron chloride*, PICl) (Matilainen i sur., 2010). Anorganski polimerni koagulanti su učinkovitiji od konvencionalnih koagulanata jer zbog velikog kationskog naboja imaju veći kapacitet neutralizacije naboja. Također, zbog velike molekulske mase imaju veću učinkovitost pri usporedno manjim dozama. Osim toga, ovi koagulanti mogu djelovati u širem rasponu pH-vrijednosti i temperature (Zouboulis i Moussas, 2008).

Polialuminijev klorid je jedan od najčešćih aluminijskih anorganskih polimernih koagulanata. Razvijen je pod specifično određenim uvjetima kao međuprodukt prilikom procesa hidrolize, polimerizacije i taloženja Al^{3+} iona. PACl sadrži više kationskih vrsta, a $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, poznata kao Al_{13} je, zbog svoje visoke stabilnosti i pozitivnog električnog naboja, najučinkovitija u uklanjanju onečišćenja. Tijekom hidrolize PACl-a nastaju 3 vrste produkata hidrolize; to su: monomerne Al vrste (Al_a), srednje polimerizirane Al vrste (Al_b) i koloidne ili čvrste Al vrste (Al_c). Al_a vrsta je u primarnim koagulantima najnestabilnija vrsta, nakon doziranja Al_a vrsta se transformira u Al_b , koja se nakon kratkog vremena, ovisno o uvjetima, transformira u Al_c (Yan i sur., 2008).

Polimerni koagulanti na osnovi željeza, kao i oni na osnovi aluminijskih, dobivaju se djelomičnom neutralizacijom metalnih soli. Jedan od primjera je PFS koji je dobiven djelomičnom neutralizacijom željezova sulfata. Tijekom postupka neutralizacije javlja se nekoliko polimerizacijskih reakcija što rezultira nastajanjem različitih vrsta polimeriziranog željeza (Moussas i Zouboulis, 2009).

2.2.1.4. Organski polielektroliti

Organski polielektroliti su velike nabijene molekule koje se istodobno mogu vezati na različite čestice, pri čemu tvore mostove između različitih vrsta u suspenziji. S obzirom da su važni kao flokulanti, moraju biti topljivi u vodi te imaju veliku molekulsku masu. Namotavaju se nasumično tvoreći strukture čija čvrstoća i opseg ovise o pH, ionskoj jakosti i temperaturi (Dayarathne i sur., 2021). Molekulska masa i gustoća naboja su vrlo važna svojstva organskih polielektrolita. Sukladno tome postoje kationski, anionski i neionski polimeri. Kationski polimeri najčešće sadrže kvaterne amonijeve grupe koje imaju pozitivan naboj neovisno o pH i smatraju

se jakim polielektrolitima. Kationski polimeri su: poli(dialildimetilamonijev klorid) (PDADMAC), epiklorhidrin/dimetilamin polimeri (ECH/DMA), kationski poliakrilamidi (PAM) i prirodni kationski polimeri (kitozan ili škrob). Najčešće korišteni anionski polimeri sadrže slabo kisele karboksilne grupe pa njihova gustoća naboja ovisi o pH. Anionski polimeri su: anionski poliakrilamidi (PAM) i prirodni anionski polimeri (biopolimeri poput heparina, sulfat dekstrana i sulfat manana). Neionski polimeri su: poliakrilamid (PAM) i prirodni neionski polimeri (škrob, galaktomanani, derivati celuloze, mikrobnj polisaharid, želatine i ljepila) (Bolto i Gregory, 2007).

Polielektroliti se mogu adsorbirati na površine čestica u suspenziji i tvoriti mostove između njih, a adsorpcija se može odvijati putem nekoliko mehanizama. Neki od njih su: interakcija naboj-naboj između nabijenog polimera i nabijene površine ili druge makromolekule, ionsko vezanje između anionskog polielektrolita i negativno nabijene površine u prisutnosti dvovalentnih iona (npr. Mg^{2+} i Ca^{2+}) koji se ponašaju kao most između polielektrolita i površine te mehanizam vodikove veze gdje se vodikov atom vezan na elektronegativniji atom ili grupu može vezati s drugim elektronegativnim atomom na organskoj tvari. Osim adsorpcije, polielektroliti mogu ostvariti koagulaciju mehanizmom neutralizacije naboja. Kada se NOM sastoji od makromolekula koje su veće od polielektrolita, kationski polielektrolit se vežući na negativno nabijen NOM stvara regiju pozitivnog naboja. Zbog toga NOM ima i pozitivno i negativno nabijene regije koje se međusobno privlače i tako pružaju mehanizam za flokulaciju (Dayarathne i sur., 2021).

2.2.1.4. Kompozitni koagulant

Kompozitni koagulant sintetizirani su dodavanjem organskih ili anorganskih modifikatora odgovarajućim koagulantima. Modifikatori sadrže učinkovite koagulirajuće vrste i imaju velik kationski naboj što pridonosi većoj učinkovitosti kompozitnog koagulant (Zhu i sur., 2012). Tradicionalno, korištenjem dvostrukih polimernih sustava, anorganski i organski koagulant dodavali su se pojedinačno što zahtjeva dva sustava dodavanja koagulanata, a to povisuje cijenu obrade vode. Stoga je razvijen sustav kompozitnih koagulanata. Oni su učinkovitiji od pojedinačnih koagulanata kao primjerice PFC-PDMAAC (poliferni klorid-polidimetildialilamonijev klorid) koji je učinkovitiji od pojedinačnih koagulanata PFC i PDMAAC (Gao i sur., 2008). Također, primjer kompozitnog koagulant jest PFS-PAA kojem su Moussas i Zouboulis (2009) odredili svojstva te zaključili kako takav koagulant ima poboljšana svojstva u odnosu na konvencionalni, nemodificirani PFS koagulant (Moussas i Zouboulis, 2009). Kompozitni koagulant mogu biti spoj anorganskih soli i organskih polielektrolita, anorganskih polimera i organskih polielektrolita, anorganskih polimera i bioflokulanata te anorganskih soli i

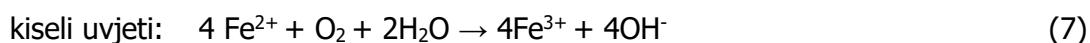
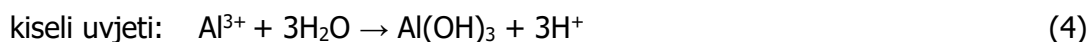
bioflokulanata. Još neki primjeri su: PFC-PD (poliferni- polidimetildialilamonijev klorid), PAC-kitozan (polialuminijev klorid-kitozan), TiCl_4 -PD (titanijev (IV) klorid- polidimetildialilamonijev klorid) (Dayarathne i sur., 2021).

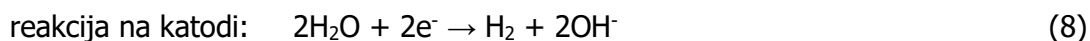
2.2.2. Elektrokemijske metode

Struja se prvi put u obradi vode koristila 1889. u Velikoj Britaniji, ali zbog visoke cijene opskrbe električnom energijom i velikih investicija, elektrokemijske metode nisu našle primjenu u obradi vode. Međutim, u današnje vrijeme su ekonomski usporedive sa ostalim tehnologijama, čak su učinkovitije i kompaktnije od nekih (Chen, 2004). Neke od elektrokemijskih metoda su: elektroflotacija (engl. *electroflotation*, *EF*), elektrodekantacija, elektrokoagulacija (engl. *electrocoagulation*, *EC*), elektrokinetička sanacija (za onečišćena tla). Navedene metode zahtijevaju minimalnu količinu kemikalija, a njihova robusna i kompaktna oprema je lako dostupna (Mollah i sur., 2004)

2.2.2.1. Elektrokoagulacija

Elektrokoagulacija je složen proces koji uključuje dosta kemijskih i fizikalnih pojava, a kao izvor iona za koagulaciju koriste se potrošne elektrode. Koagulacijski ioni se stvaraju „*in situ*“, a proces koagulacije se odvija u tri faze; prva faza je stvaranje koagulanata elektrolitskom oksidacijom „žrtvene“ elektrode, druga je destabilizacija onečišćenja i suspenzije čestica te razbijanje emulzija, a posljednja faza je agregacija destabilizirane faze u svrhu stvaranja flokula. Mehanizmi destabilizacije posljednje faze su kompresija difuznog dvostrukog sloja oko nabijene vrste, neutralizacija naboja i formiranje flokula (Mollah i sur., 2004). Uglavnom se koriste elektrode od aluminija ili željeza. Na anodi se stvaraju metalni ioni, a s katode se oslobađa vodik koji pomaže flotaciji flokuliranih čestica iz vode. Zato se ovaj proces nekada naziva i elektroflotacija. U nastavku su prikazane kemijske reakcije koje se odvijaju na elektrodama (Chen, 2004):





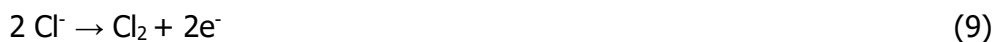
Vepsäläinen i sur. (2009) istražili su utjecaj temperature i pH na učinkovitost elektrokoagulacije. Zaključili su da je s porastom temperature rasla i brzina otapanja iona s elektrode, ali da temperatura nije imala velik utjecaj na učinkovitost elektrokoagulacije. Što se tiče promjene pH-vrijednosti tijekom procesa, ona se mijenjala ovisno o početnom pH. Što je bio niži početni pH, veći je bio konačni pH (konačni pH bio je u rasponu 5,6-7,3). Maksimalna učinkovitost bila je pri pH 4,3 i temperaturi od 22 °C (Vepsäläinen i sur., 2009).

Dakle, kationi nastali na elektrodama povećavaju elektronaboje u vodi što omogućuje koagulaciju organskih molekula u obliku flokula. Elektrokoagulacija se može koristiti za pročišćavanje neobrađene vode kako bi se dobila voda sigurna za piće. Učinkovita je u smanjenju bakterijskog sadržaja, zamućenosti vode i kemijskih onečišćenja poput sulfata, nitrata i fosfata (El Masry i sur., 2004)

2.2.2.2. Elektrooksidacija

Korištenjem metode elektrooksidacije (EO) onečišćenja se mogu ukloniti izravnom ili neizravnom oksidacijom. Izravnom oksidacijom onečišćujuće tvari se adsorbiraju na površinu anode, a zatim se uništavaju reakcijom prijenosa elektrona na anodi. U neizravnoj oksidaciji, elektrokemijskim putem nastaju jaki oksidansi poput hipoklorita/klor, ozona i vodikovog peroksida. Svi oksidansi nastaju "in situ" i odmah se koriste, a onečišćujuće tvari se uništavaju u osnovnoj otopini reakcijom oksidacije nastalih oksidansa (Rajkumar i Kim, 2006).

Upotreba klor i hipoklorita je česta u pročišćavanju voda. Njihovom upotrebom učinkovito se uklanjaju anorganska i organska onečišćenja oksidacijom pri visokoj koncentraciji klorida iznad 3 g/L (Chen, 2004). Elektrolitička proizvodnja hipoklorita se odvija u dva koraka. Prva reakcija je oksidacija klorida u klor:



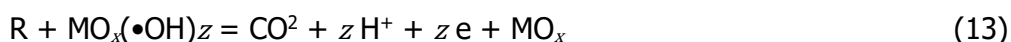
Druga reakcija se odvija na sljedeći način:



Hipokloritna kiselina dalje može disociirati na hipoklorit i H^+ čiji relativni udjeli ovise o pH vode (Kraft i sur., 1999):



Nastajanje međuprodukata ili konačnih produkata organskih spojeva ograničavaju široku upotrebu ove tehnike. Izravna oksidacija može se dogoditi stvaranjem fizički adsorbiranog „aktivnog kisika“ (adsorbirani hidroksilni radikali, •OH) ili kemisorbiranog „aktivnog kisika“ (MO_{x+1}). Kemisorbirani „aktivni kisik“ (MO_{x+1}) sudjeluje u stvaranju selektivnih produkata oksidacije, a fizički adsorbirani uzrokuje potpuno izgaranje organskih spojeva (R) i to prema jednadžbama (Chen, 2004):



Učinkovitost elektrooksidacije ovisi o konfiguraciji članka, materijalu elektroda, sastavu elektrolita i drugim procesnim parametrima kao što su gustoća struje ili temperatura vode koja se obrađuje. EO može gotovo potpuno mineralizirati organske spojeve te se može koristiti kao učinkovita metoda za predobradu ili naknadnu obradu vode u svrhu dobivanja vode potrebne kvalitete (Sillanpää, 2015).

2.2.3. Membranski procesi

Membrane su selektivne barijere koje za odvajanje molekula koriste mehanizme difuzije i isključenja po veličini. Membranska filtracija uključuje mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO). Budući da svaka od navedenih tehnologija ima individualni potencijal uklanjanja organskih tvari, njihov odabir ovisi o prisutnosti onečišćenja u vodi (Chaukura i sur., 2020). Membrane su najčešće građene od celuloznog acetata, poliamida, polisulfona, poli(eter-sulfona), sulfoniranog poli(eter-sulfona) i poliviniliden fluorida (Metsämuuronen i sur., 2014). Niskotlačne MF i UF membrane koriste se za uklanjanje čestica i mikroba. Visokotlačne metode NF i RO također mogu ukloniti gotovo sve male organske tvari i soli. Dakle, membrane uklanjaju gotovo sve čestice veće od njihovih pora. Rezultat efekta isključenja po veličini je izdvajanje nenabijenih čestica iz vode. Učinkovitost uklanjanja ovisi o veličini pora membrane te o veličini i obliku molekula prirodnih organskih tvari. Glavna mana u primjeni ovih tehnologija jest začepljenje membrana, a materijali koji uzrokuju začepljenje mogu biti organski, anorganski, koloidni i biološki. U procesu obrade sirove vode NOM je glavni materijal koji uzrokuje začepljenje pa se tendencija začepljenja određuje prema njemu (Zhang i sur., 2015). Postoje tri mehanizma začepljenja membrana prirodnom organskom tvari: 1) NOM se može pričvrstiti na pore membrane i tako suziti ili blokirati permeacijski kanal; 2) može akumulirati sloj gela ili kolača na površini membrane i na taj način blokirati pore; 3) NOM može vezati čestice i na površini membrane oblikovati manje propustan naslagani sloj (Cui i Choo, 2014). Začepljenje membrana može se ukloniti protustrujnim pranjem membrana kako bi se

istisnule krute tvari i povratio fluks (specifični protok) izgubljen uslijed nastajanja kolača na površini membrane i začepljenja pora membrane. Kako bi se začepljenje svelo na minimum, voda se može tretirati dodavanjem kemikalija poput koagulanata (Singh, 2015).

2.2.3.1. Reverzna osmoza

Reverzna osmoza uglavnom se koristi za desalinizaciju vode te uklanjanje anorganskih i organskih nečistoća. Zadržava monovalentne ione i većinu niskomolekulskih organskih spojeva. Za RO najčešće se koriste celuloza acetatne, aromatične poliamidne ili kompozitne membrane izvedene kao šuplja vlakna ili spiralni namotaji (Bodzek i sur., 2012). Pri normalnim uvjetima RO ne može ukloniti onečišćujuće tvari poput trihalometana i hlapljivih organskih spojeva, ali pri njihovoj nižoj koncentraciji RO učinkovito uklanja iste (Chaukura i sur., 2020).

2.2.3.2. Nanofiltracija

Nanofiltracija zadržava koloide, niskomolekulske organske spojeve i bivalente, tj. otopljene tvari promjera 1-3 nm, a radni tlak je 1-3 MPa. Za isti tok je radni tlak nanofiltracije manji od radnog tlaka reverzne osmoze, dakle za NF se koristi manji tlak nego za RO (Bodzek i sur., 2012). Zadržavanje organskih molekula na nanofiltracijskoj membrani ne ovisi samo o njihovoj veličini nego i o njihovoj polarnosti i naboju. Molekule većeg dipolnog momenta se manje zadržavaju na membrani od molekula približno iste veličine, ali nižeg dipolnog momenta. Također, zadržavanje nabijenih organskih molekula ovisi o interakcijama između nabijene membrane i otopljenih tvari (Van Der Bruggen i sur., 1999). Veliki prirodni organski spojevi poput polisaharida i humusnih tvari se zadržavaju na membrani dok neki niskomolekulski organski spojevi prolaze kroz membranu. Također, hidrofobne frakcije NOM se uklanjaju lakše nego hidrofilne (Metsämuuronen i sur., 2014). Iako je nanofiltracija učinkovita u uklanjanju organskih tvari te smanjenju nastajanja dezinfekcijskih nusprodukata, veliki nedostatak je da zbog velikog broja čestica u vodi može doći do operativnih problema poput brzog začepljenja i povećane potrebe za velikim pritiskom (Siddiqui i sur., 2000).

2.2.3.3. Ultrafiltracija

Veličina pora UF membrana je 10-100 nm, a njihova granična vrijednost je 1-100 kDa što odgovara veličini humusnih tvari i biopolimera veće molekulske mase (Sillanpää, 2015). UF imaju široku raspodjelu veličine pora, različite gustoće površinskog naboja i izgrađene su od različitih materijala. Uklanjaju zamućenost, krute suspendirane čestice i prekursore trihalometana, ali nisu učinkovite u uklanjanju humusnih tvari s visokim potencijalom stvaranja halooctenih kiselina i trihalometana (Chaukura i sur., 2020). Kod negativno nabijenih UF membrana doći će do odbijanja molekula manjih od veličine pora membrana jer ono ne ovisi

samo o veličini molekula nego o elektrostatičkom isključivanju i hidrofobnim interakcijama (Yoon i sur., 2005). „Labave“ membrane granične vrijednosti veće od 60 kDa uklanjaju otopljeni organski ugljik u rasponu 14% do 49%, a srednje membrane granične vrijednosti 10-60 kDa u rasponu 20%-70%. Što se tiče uskih membrana, veličina njihovih pora je u rasponu svih većih molekula organskih tvari pa je samim time i njihovo uklanjanje organskog ugljika u visokom postotku. Ultrafiltracija se obično koristi kao proces predobrade u NF i RO procesima (Sillanpää, 2015).

2.2.3.4. Mikrofiltracija

Mikrofiltracija je niskotlačna membranska metoda i uglavnom se koristi za uklanjanje zamućenja, a u kombinaciji s ultrafiltracijom, koagulacijom i adsorpcijom na aktivni ugljen služi za obradu vode za ljudsku potrošnju (Bodzek i sur., 2012). Veličina pora mikrofiltracijske membrane je 0,1-5 μm , a granična vrijednost je veća od 100 kDa. Budući da su pore veće od prirodnih organskih tvari, MF nije učinkovita metoda u uklanjanju istih, ali uklanja više od 97% zamućenja (Metsämuuronen i sur., 2014).

2.2.4. Napredni oksidacijski procesi

Budući da korištenjem klora kao oksidansa uz prisustvo otopljene organske tvari nastaju štetni halogeni nusprodukti, zadnjih godina javio se poseban interes u primjeni oksidacijskih tehnika koje nisu temeljene na kloru. Najdominantniji oksidans je ozon zbog svoje sposobnosti da razgradi spojeve pesticida i nečistoće. Kako bi se upotreba ozona maksimalno iskoristila i poboljšala, ozon se koristi u kombinaciji s vodikovim peroksidom, UV-zračenjem, metalnim katalizatorima ili aktivnim ugljikom; takvi kombinirani procesi ozona smatraju se naprednim oksidacijskim procesima (engl. *advanced oxidation processes*, AOP) (Gheraout i sur., 2011) Također, neki AOP su: UV/H₂O₂ metoda, fotokatalitička oksidacija i Fentonov proces (Matilainen i Sillanpää, 2010).

Napredni oksidacijski procesi kao glavne oksidanse koriste OH radikale. Reakcija OH radikala s prirodnom organskom tvari može se odvijati putem tri mehanizma. Prvi mehanizam je adicija OH-radikala na dvostruke veze, drugi je apstrakcija vodikovog atoma na radikal čime nastaje radikal ugljika. Treći mehanizam je prijenos elektrona s organskog supstituenta na OH-radikal (Kleiser i Frimmel, 2000).

2.2.4.1. Proces na osnovi ozona

Ozon se koristi kao kemijski reagens, industrijska kemikalija i oksidans za obradu vode dugi niz godina; snažan je dezinficijens i oksidans s najvećim termodinamičkim potencijalom oksidacije od uobičajenih oksidansa (Glaze i sur., 1987). Ozon kao oksidans uklanja okus, miris

i boju vode te određene spojeve minerala; razgrađuje prirodne organske tvari i smanjuje nastajanje trihalometana (Zhang i sur., 2015). Postoje dva načina oksidacije ozonom: izravna oksidacija ozonom koja selektivno cilja uglavnom aktivirane aromatske spojeve i dvostruke veze, te neizravna reakcija u kojoj se ozon razgrađuje dajući snažnije, ali manje selektivne hidroksilne radikale. Izravnim načinom se uklanja više boje, a manje ukupnog organskog ugljika, dok se neizravnim reakcijama uklanja manje boje, ali više ukupnog organskog ugljika (Ødegaard i sur., 2010).

Najjednostavnija i jeftinija metoda za pretvaranje konvencionalnog postupka ozoniranja u AOP je dodatak vodikovog peroksida (H_2O_2) (Matilainen i Sillanpää, 2010). Dodatak H_2O_2 ozonu uvelike ubrzava razgradnju ozona potičući stvaranje OH radikala. Time se poboljšava učinkovitost oksidacije organskih tvari i prekursora trihalometana te se povećava brzina prijenosa ozona. Osim toga, može se smanjiti nastajanje bromiranih organskih spojeva (Irabelli i sur., 2008).

Katalitička ozonizacija je metoda u kojoj se u sustav ozoniranja dodaje katalizator; katalizatori mogu biti metali, metalni prahovi ili metalni oksidi presvučeni na nosače. Takav kombinirani način smanjuje količinu otopljenog organskog ugljika, a povećava koncentraciju biorazgradivog organskog ugljika. Također smanjuje potrebu za klorom i poboljšava upotrebu ozona (Chen i Wang, 2012). Katalitička ozonizacija se temelji na pojačavanju sposobnosti ozona da tvori hidroksilne radikale koji stvaraju spojeve s kojima molekule ozona mogu brzo reagirati. Nadalje, onečišćujuće tvari i ozon mogu se u isto vrijeme adsorbirati na površinu katalizatora (Zhang i sur., 2015).

Ozon u kombinaciji s UV-zračenjem (UV/ O_3) može proizvesti maksimalnu količinu OH-radikala u usporedbi s ostalim naprednim oksidacijskim procesima (Zhang i sur., 2015). Proces započinje fotolizom ozona što rezultira nastajanjem vodikovog peroksida. Ovaj sustav sadrži tri komponente za proizvodnju OH-radikala i/ili za oksidaciju onečišćujućih tvari: UV-zračenje, ozon i vodikov peroksid. Stoga je moguće više mehanizama uklanjanja i to: izravna oksidacija vodikovim peroksidom pri normalnim uvjetima, izravna fotoliza onečišćujućih tvari u slučaju da apsorbiraju korištenu valnu duljinu te izravna i neizravna reakcija ozona s onečišćujućim tvarima (Gottschalk i sur., 2010). UV/ O_3 metodom smanjuje se koncentracija ukupnog organskog ugljika, a značajno se smanjuje i potencijal nastajanja trihalometana i halooctene kiseline (Chin i Bérubé, 2005).

2.2.4.2. UV-zračenje/vodikov peroksid (UV/ H₂O₂)

UV-fotoliza je široko upotrebljavana metoda za dezinfekciju vode. Ona uključuje interakciju umjetne ili prirodne svjetlosti s ciljanim molekulama ili spojevima koja inducira niz fotokemijskih reakcija. Izravna fotoliza ovisi o sposobnosti spojeva da apsorbiraju emitiranu svjetlost. Njena učinkovitost se pojačava kada se kombinira s vodikovim peroksidom čija fotokatalitička disocijacija daje OH-radikale (Matilainen i Sillanpää, 2010). Takvo cijepanje vodikovog peroksida je najizravnija metoda dobivanja OH-radikala. Kao primarni apsorberent u fotokemijskom procesu, vodikov peroksid ima izrazito nizak apsorpcijski koeficijent; pri 254 nm on iznosi 19,6 M⁻¹s⁻¹. Usporedbe radi, apsorpcijski koeficijent ozona iznosi 3300 M⁻¹. Sukladno tome, da bi se proizvela dovoljna količina OH-radikala, koncentracija vodikovog peroksida u mediju mora biti prilično visoka (Glaze i sur., 1987). Nastali radikali mogu reagirati s organskim spojevima na tri različita načina kako je spomenuto ranije. Upotreba vodikovog peroksida ima mnogo prednosti, samo neke od njih su: komercijalna dostupnost, temperaturna stabilnost, mogućnost pohrane na mjestu korištenja, beskonačna topljivost u vodi, minimalni kapitalni troškovi, jednostavna upotreba. Naravno, ova metoda ima i mane; u provođenju procesa i dizajniranju reaktora potrebno je posebno obratiti pažnju za osiguravanje optimalne količine kisika. No, najveća mana je, kao i kod svih metoda koje se temelje na stvaranju OH-radikala, sposobnost HCO₃⁻ i CO₃²⁺ iona da reagiraju s OH-radikalima pri čemu nastaju karbonatni radikali manje pozitivnog oksidacijskog potencijala od OH-radikala (Legrini i sur., 1993).

2.2.4.3. Fotokatalitička oksidacija

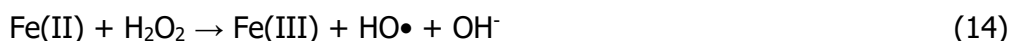
Fotokataliza uključuje zračenje katalizatora UV-svjetlošću. Katalizatori su najčešće poluvodiči poput TiO₂ i ZnO. Fotokataliza može biti heterogena, ako se katalizator i reaktant nalaze u različitim fazama, ili homogena, ako se katalizator i reaktant nalaze u istoj fazi. Homogena fotokataliza pokazuje vrlo jaku fotokatalitičku aktivnost, ali uklanjanje katalizatora može zahtijevati složenije korake. Najčešće korišten homogeni sustav se temelji na foto-Fentonovu procesu gdje proizvedeni OH-radikali predstavljaju reaktivne vrste. Heterogena fotokataliza omogućuje lako odvajanje reaktivnog medija od katalizatora i visoku kemijsku stabilnost. Najčešći heterogeni fotokatalizator je TiO₂ zbog visoke fotokatalitičke aktivnosti, izvrsne fizičke i kemijske stabilnosti, niske cijene i netoksičnosti za ljude i okoliš (Gowland i sur., 2021).

TiO₂/UV metoda uključuje zračenje nanočestica TiO₂ UV svjetlom valne duljine manje od 387 nm da bi se dobili OH-radikali za oksidaciju i superoksidni radikali (O₂^{-•}) za redukciju. Heterogenost TiO₂ omogućuje i fizičku adsorpciju. Sukladno navedenom, oksidacijom se mogu razgraditi i mineralizirati organski prekursori, redukcija omogućuje reduktivnu deklorinaciju

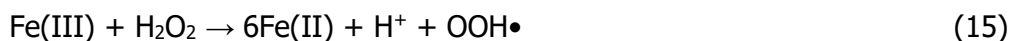
trihalometana i halooctene kiseline, a adsorpcijom se fizički uklanjaju nusprodukti dezinfekcije i njihovi prekursori (Gerrity i sur., 2009). Neke prednosti TiO₂/UV postupka su: mogućnost mineraliziranja velikog broja otopljenih ili dispergiranih organskih spojeva u vodi; ako se mogu koristiti velike površine fotokatalizatora, brzina reakcije je relativno visoka; TiO₂ je dostupan po relativno prihvatljivoj cijeni i može se reciklirati (Legrini i sur., 1993).

2.2.4.4. Fentonov proces

U Fentonovom postupku H₂O₂ se koristi kao oksidans i željezo kao katalizator. Dakle Fentonova reakcija je oksidacija Fe(II) vodikovim peroksidom prema sljedećoj jednažbi:



Također, H₂O₂ u vodenim otopinama može reducirati Fe(III), pri čemu nastaju aktivni kisikovi spojevi poput superoksida (Park i Yoon, 2007):



Fe(III) i H₂O₂ se mogu koristiti u kombinaciji s UV-zračenjem; gdje OH-radikali nastaju zračenjem otopine Fe(III) svjetlošću prikladne valne duljine, ali i naknadnim reakcijama nastalog željeza Fe(II) i H₂O₂ (Sanly i sur., 2007).

2.2.5. Adsorpcija

Adsorpcija je postupak prijenosa mase koji uključuje nakupljanje tvari na granici dviju faza kao što su faza tekuće-tekuće, tekuće-plinovito, kruto-tekuće ili kruto-plinovito. Općenito, adsorpcija se smatra jednom od najboljih metoda obrade vode zbog svoje praktičnosti, jednostavne upotrebe i jednostavnosti dizajna (Bhatnagar i Sillanpää, 2017). Adsorpcija se može klasificirati prema prirodi površinskog vezanja koja može biti fizikalna, kemijska ili adsorpcija izmjenom. Fizičku adsorpciju ili fisorpciju uzrokuju Van der Waalsove sile i nju je najlakše razdvojiti jer su te sile slabe, ne uključuje dijeljenje ili prijenos elektrona i zapravo je reverzibilna. Kemijska adsorpcija ili kemisorpcija odvija se preko kemijske veze između adsorbenta i adsorbensa, a materijali koji se kemijski adsorbiraju na adsorbens teško se uklanjaju. U principu, kemisorpcija je nepovratna reakcija. Adsorpciju izmjenom uzrokuje privlačenje naboja između adsorbensa i površine (El-sayed, 2020). Fizička adsorpcija je jako učinkovit proces, a pogotovo pri temperaturi približno jednakoj kritičnoj temperaturi danog plina. Kemisorpcija se odvija uglavnom pri temperaturama puno većim od kritične temperature danog plina i to je, za razliku od fizičke adsorpcije, specifičan proces koji se može odvijati samo na nekim čvrstim površinama (Dąbrowski, 2001). Adsorbens je uglavnom čvrsta tvar koja adsorbira drugu tvar na svoju površinu, a tvar koja se adsorbira na adsorbens naziva se

adsorbent. Svaki adsorbens bi u idealnom slučaju trebao ispunjavati sljedeće uvjete: velika selektivnost koja potječe iz ravnotežnog, kinetičkog ili steričkog učinka, veliki adsorpcijski kapacitet, brza adsorpcijska kinetika, laka obnovljivost, dobra mehanička čvrstoća i niska cijena. Da bi ispunio postavljene zahtjeve, adsorbens mora imati sljedeća svojstva: veliki unutarnji promjer pora i velika unutarnja površina, kontrolirana svojstva površine kroz odabrane funkcionalne skupine, kontrolirana raspodjela veličine pora (po mogućnosti u rasponu mikropora), slabe interakcije između adsorbenta i adsorbensa (uglavnom na fizičkim adsorbensima), anorganski ili keramički materijali za poboljšanje kemijske i mehaničke stabilnosti te niska cijena sirovina. Najčešće korišteni komercijalni adsorbensi su aktivni ugljen, aktivna glinica, zeoliti, silika-gel i polimerni adsorbensi (Deng, 2006). Kakogod, za uklanjanje prirodnih organskih tvari iz vode koriste se aktivni ugljen, nanoadsorbensi, adsorbensi na bazi metalnih oksida i hidroksida te kompozitni adsorbensi (Bhatnagar i Sillanpää, 2017).

2.2.5.1. Aktivni ugljen

Aktivni ugljen je jedinstven i svestran adsorbens zbog svoje velike površine, mikroporozne i mezoporozne strukture, visokog adsorpcijskog kapaciteta za mnoge nepolarne molekule kao što su organske molekule, univerzalnog adsorpcijskog učinka i visokog stupnja površinske reaktivnosti (Deng, 2006). Primijenjen u obradi voda i otpadnih voda, aktivni ugljen adsorbira najčešće dvije skupine organskih spojeva: otopljene organske tvari koje se sastoje uglavnom od humusnih tvari i u tragovima opasne sintetske organske kemikalije (engl. *synthetic organic chemical*, SOC) (Li i sur., 2002). Aktivni ugljen se može primijeniti kao praškasti aktivni ugljen (engl. *powdered activated carbon*, PAC) ili kao granulirani aktivni ugljen (engl. *granular activated carbon*, GAC). PAC se može upotrijebiti u bilo kojoj fazi pročišćavanja vode, a GAC se uglavnom koristi nakon procesa koagulacija-filtracija/taloženje, ali prije naknadne dezinfekcije. GAC učinkovito uklanja otopljeni organski ugljik i prekursore trihalometana i haloctene kiseline (Bond i sur., 2011).

2.2.5.2. Adsorbensi na osnovi metalnih oksida i hidroksida

Za uklanjanje organskih tvari iz vode mogu se koristiti metalni oksidi i hidroksidi; željezovi i aluminijevi oksihidroksidi su se pokazali učinkoviti u adsorbiranju prirodnih organskih tvari iz vode (Bhatnagar i Sillanpää, 2017). Također, cinkovi, manganovi i titanijevi oksidi mogu se koristiti kao adsorbensi huminske i fulvinske kiseline (Islam i sur., 2020).

Željezovi oksidi su u prirodi prisutni u obliku minerala, a uglavnom se nalaze se u tlu, stijenama, rijekama i jezerima (Islam i sur., 2020). Glavni mehanizmi adsorpcije prirodnih organskih tvari na željezove okside uključuju izmjenu liganda, hidrofobne interakcije i

elektrostatske interakcije. Najdominantnija reakcija između prirodnih organskih tvari i željezovih oksida je izmjena liganda. Adsorpcija na željezov oksid se smanjuje porastom pH-vrijednosti, a svoj maksimum često doseže pri blago kiselom pH oko 4-5 (Ding i Shang, 2010).

Često korišten aluminijski oksid je aktivna glinica. To je porozni amfoterni adsorbens velike površine izgrađen od Al_2O_3 . Neke od najboljih prednosti aktivne glinice kao adsorbensa su niska cijena, jednostavno rukovanje i minimalna potreba za pažnjom rukovatelja (Kumar i sur., 2014).

2.2.5.3. Nanoadsorbensi

Nanoadsorbensi posjeduju niz jedinstvenih fizikalnih i kemijskih svojstava. Najvažnije svojstvo je da se većina atoma koji posjeduju vrlo veliku kemijsku aktivnost i adsorpcijski kapacitet nalaze na površini nanoadsorbensa. Također, nanoadsorbensi imaju veću površinu od površine rasutih čestica; imaju mogućnost funkcionalizacije pomoću različitih kemijskih grupa kako bi se poboljšao afinitet prema danom spoju; koriste se kao visoko selektivni i kapacitirani regenerirajući ligandi za toksične elemente te organske i anorganske otopljene tvari ili anione (Kyzas i Matis, 2015). Neki nanoadsorbensi su nanoadsorbensi na bazi ugljika poput ugljikovih nanocijevi (engl. *carbon nanotubes*, CNT), polimerni nanoadsorbensi, zeoliti i nanoadsorbensi na osnovi metala (El-sayed, 2020).

Ugljikove nanocijevi hidrofobne su prirode, imaju veliku površinu te šuplju i slojevitu strukturu. Takva svojstva rezultiraju snažnom privlačnošću ugljikovih nanocijevi prema organskim materijalima, posebno nepolarnim organskim spojevima poput policikličkih aromatskih ugljikovodika, derivata benzena i fenolnih spojeva (Ali i sur., 2020). Ugljikove nanocijevi su se pokazale kao dobri adsorbensi pri uklanjanju različitih organskih spojeva poput trihalometana. Imaju 1,4-1,8 puta veći adsorpcijski kapacitet za otopljeni organski ugljik i asimilirani organski ugljik nego granulirani aktivni ugljen. Nakon termičke obrade ugljikovih nanocijevi dolazi do promjene grafitne strukture te smanjenja površinskih funkcionalnih skupina i negativnih naboja zbog čega CNT adsorbira veću količinu prirodnih organskih tvari (Lu i Su, 2007).

2.2.6. Ionska izmjena

Ionska izmjena temelji se na razmjeni iona između čvrste i tekuće faze. Čvrsta faza naziva se ionski izmjenjivač i netopiva je u tekućini; nosi ione koji se mogu izmjenjivati i ne podliježe značajnim promjenama tijekom reakcije. Kao ionski izmjenjivači za obradu voda najčešće se koriste sintetičke smole. Ovisno o ionima koji se izmjenjuju, ionski izmjenjivači mogu biti anionski ili kationski. Također, moguća je istovremena izmjena i kationa i aniona

pomoću amfoternih ionskih izmjenjivača građenih od određene vrste materijala (Levchuk i sur., 2018). S obzirom na stupanj disocijacije aktivnih grupa anionski izmjenjivači mogu biti jako bazni i slabo bazni, a kationski mogu biti jako kiseli i slabo kiseli. Organske tvari se ionskim izmjenjivačem uklanjaju putem fizikalne adsorpcije ili vezanja ionskom vezom ako su karboksilne grupe humusnih tvari disocirane u vodenoj otopini (Mijatović i Matošić, 2007). Anionska izmjena je od velike važnosti kao tehnologija uklanjanja otopljenih organskih tvari jer se njome može ukloniti velika količina različitih vrsta organskih tvari. Među različitim anionskim smolama i procesima, najveću pažnju u istraživanju i upotrebi za uklanjanje otopljenih organskih tvari ima magnetska ionska izmjenjivačka smola (engl. *magnetic ion exchange*, MIEX) (Boyer, 2015).

Slično kao i ostale smole, MIEX je makroporozna, jako bazna poliakrilna smola s kvarternim amonijevim kationima kao funkcionalnim grupama. Međutim, MIEX ima i svojstva kojima se razlikuje od ostalih smola. Dva do pet puta je manja od tradicionalnih smola, a srednji promjer čestica je 180 µm; sadrži dovoljno željezovog oksida koje daje magnetsko svojstvo. Magnetsko svojstvo pomaže u aglomeraciji, a samim time i u taloženju materijala. Upotrebom MIEX smole se smanjuje koncentracija otopljenog organskog ugljika i stvaranje trihalometana i haloctene kiseline (Hanigan i sur., 2013). U usporedbi s konvencionalnim metodama, MIEX primjerice uklanja više otopljenog organskog ugljika od koagulacije željezom. Također, vrsta otopljenih organskih tvari uklonjena MIEX smolom često pokriva širi raspon hidrofobnih, hidofilnih i transifilnih frakcija te frakcija molekulske mase od koagulacije ili adsorpcije aktivnim ugljenom. Upotreba MIEX smole s drugim metodama poboljšava uklanjanje organskih tvari; primjerice MIEX smola praćena koagulacijom rezultira većom količinom uklonjenog otopljenog organskog ugljika, manjom dozom koagulant, manjim začepljenjem membrana i smanjenjem stvaranja nusproizvoda dezinfekcije (Boyer, 2015).

3. ZAKLJUČAK

Organske tvari se različitim analitičkim metodama karakteriziraju s obzirom na hidrofobnost/hidrofilnost, molekulsku veličinu i masu, pripadajuće funkcionalne skupine te s obzirom na podrijetlo makromolekularnih sastojaka. Većinu organskih tvari čine humusne tvari koje se sastoje od huminske i fulvinske kiseline. Huminske kiseline se talože u kiselinama, ali se tope u bazama, dok su fulvinske kiseline topljive i u bazama i kiselinama. Ukupna organska tvar je isto što i prirodna organska tvar, a dijeli se na suspendirani organski ugljik i otopljeni organski ugljik. Zbog svojih negativnih učinaka na kvalitetu vode za ljudsku potrošnju, organske tvari se moraju ukloniti iz vode. Prije pristupanja uklanjanju organskih tvari iz vode,

potrebno je analitičkim metodama odrediti karakteristike prisutnih organskih tvari kako bi se pristupilo najučinkovitijoj metodi uklanjanja i time optimizirao proces. Najčešće korištene metode obrade voda su koagulacija i adsorpcija zbog ekonomičnosti i jednostavnosti rukovanja. Međutim, svaka od metoda navedenih u radu ima neke nedostatke i nijedna nije savršena te se zbog toga konvencionalne metode stalno unaprjeđuju u svrhu učinkovitijeg uklanjanja organskih tvari. Osim toga, kako bi se što efikasnije i ekonomski isplativije uklonile organske tvari, više metoda je poželjno koristiti skupa i to na način da se jedna metoda upotrebljava kao predobrada druge metode. Najbolji primjer je kombinacija koagulacije i membranske filtracije, gdje se koagulacijom prije membranske filtracije uklanja organska tvar čime se smanjuje začepljenje membrana.

4. POPIS LITERATURE

Aiken, G. R., McKnight, D. M., Thorn, K. A., Thurman, E. M. (1992) Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins. *Organic Geochemistry*, **18**(4), 567–573.

Ali, M. E., Hoque, M. E., Safdar Hossain, S. K., Biswas, M. C. (2020) Nanoadsorbents for wastewater treatment: next generation biotechnological solution. In *International Journal of Environmental Science and Technology* (Vol. 17, Issue 9). Springer Berlin Heidelberg.

Allpike, B. P., Heitz, A., Joll, C. A., Kagi, R. I., Abbt-Braun, G., Frimmel, F. H., Brinkmann, T., Her, N., Amy, G. (2005) Size exclusion chromatography to characterize DOC removal in drinking water treatment. *Environmental Science and Technology*, **39**(7), 2334–2342.

Amy, G. L., Collins, M. R., Kuo, C. J., King, P. H. (1987) Comparing Gel Permeation Chromatography and Ultrafiltration for the Molecular Weight Characterization of Aquatic Organic Matter. *Journal / American Water Works Association*, **79**(1), 43–49.

Assemi, S., Newcombe, G., Hepplewhite, C., Beckett, R. (2004) Characterization of natural organic matter fractions separated by ultrafiltration using flow field-flow fractionation. *Water Research*, **38**(6), 1467–1476.

Bhatnagar, A., Sillanpää, M. (2017) Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption – A review. *Chemosphere*, **166**, 497–510.

Bodzek, M., Konieczny, K., Kwieci, A. (2012) Desalination and Water Treatment Application of membrane processes in drinking water treatment – state of art. *Taylor and Francis, December*, 37–41.

Bolto, B., Gregory, J. (2007) Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*, **41**(11), 2301–2324.

Bond, T., Goslan, E. H., Parsons, S. A., Jefferson, B. (2011) Treatment of disinfection by-product precursors. *Environmental Technology*, **32**(1), 1–25.

Boyer, T. H. (2015) Removal of Dissolved Organic Matter by Magnetic Ion Exchange Resin. *Current Pollution Reports*.

Brezinski, K., Gorczyca, B. (2019) An overview of the uses of high performance size exclusion chromatography (HPSEC) in the characterization of natural organic matter (NOM) in potable water, and ion-exchange applications. *Chemosphere*, **217**, 122–139.

- Budd, G. C., Hess, A. F., Shorney-Darby, H., Neemann, J. J., Spencer, C. M., Bellamy, J. D., Hargette, P. H. (2004) Coagulation applications for new treatment goals. *Journal / American Water Works Association*, **96**(2).
- Chaukura, N., Marais, S. S., Moyo, W., Mbali, N., Thakalekoala, L. C., Ingwani, T., Mamba, B. B., Jarvis, P., Nkambule, T. T. I. (2020) Contemporary issues on the occurrence and removal of disinfection byproducts in drinking water - A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**(2), 103659.
- Chen, G. (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, **38**(1), 11–41.
- Chen, K. C., Wang, Y. H. (2012) Control of disinfection by-product formation using ozone-based advanced oxidation processes. *Environmental Technology*, **33**(4), 487–495.
- Chin, A., Bérubé, P. R. (2005) Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process. *Water Research*, **39**(10), 2136–2144.
- Chow, A. T., Gao, S., Dahlgren, R. A. (2005) Physical and chemical fractionation of dissolved organic matter and trihalomethane precursors: A review. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, **54**(8), 475–507.
- Chow, C. W. K., Fabris, R., Drikas, M. (2004) A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment processes. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, **53**(2), 85–92.
- Chow, C. W. K., van Leeuwen, J. A., Fabris, R., Drikas, M. (2009) Optimised coagulation using aluminium sulfate for the removal of dissolved organic carbon. *Desalination*, **245**(1–3), 120–134.
- Croué, J. P. (2004) Isolation of humic and non-humic NOM fractions: Structural characterizations. *Environmental Monitoring and Assessment*, **92**(1–3), 193–207.
- Cui, X., Choo, K. H. (2014) Natural organic matter removal and fouling control in low-pressure membrane filtration for water treatment. *Environmental Engineering Research*, **19**(1), 1–8.
- Dąbrowski, A. (2001) Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, **93**(1–3), 135–224.

- Dayarathne, H. N. P., Angove, M. J., Aryal, R., Abuel-Naga, H., Mainali, B. (2021) Removal of natural organic matter from source water: Review on coagulants, dual coagulation, alternative coagulants, and mechanisms. *Journal of Water Process Engineering*, **40**(November), 101820.
- Deng, S. (2006) Sorbent technology. *Encyclopedia of Chemical Processing, January 2006*, 2825–2845.
- Deshmukh, A. P., Pacheco, C., Hay, M. B., Myneni, S. C. B. (2007) Structural environments of carboxyl groups in natural organic molecules from terrestrial systems. Part 2: 2D NMR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(14), 3533–3544.
- Ding, C., Shang, C. (2010) Mechanisms controlling adsorption of natural organic matter on surfactant-modified iron oxide-coated sand. *Water Research*, **44**(12), 3651–3658.
- Duan, J., Gregory, J. (2003) Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, **100–102**(SUPPL.), 475–502.
- Dubrawski, K. L., Mohseni, M. (2013) Standardizing electrocoagulation reactor design: Iron electrodes for NOM removal. *Chemosphere*, **91**(1), 55–60.
- El-Masry, M. H., Sadek, O. M., Mekhemer, W. K. (2004) Purification of raw surface water using electro-coagulation method. *Water, Air, and Soil Pollution*, **158**(1), 373–385.
- El-sayed, M. E. A. (2020) Nanoadsorbents for water and wastewater remediation. *Science of the Total Environment*, **739**, 139903.
- Escobar, I. C., Randall, A. A. (2001) Assimilable organic carbon (AOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC): Complementary measurements. *Water Research*, **35**(18), 4444–4454.
- Fawell, M. J. K. (2010) Aluminium in drinking-water, Background document for development of WHO. *Journal of Guidelines for Drinking-Water Quality (GDWQ)*, 8–23.
- Gao, B.-Y., Wang, Y., Yue, Q.-Y., Wei, J.-C., Li, Q. (2008) The size and coagulation behavior of a novel composite inorganic-organic coagulant. *Separation and Purification Technology*, **62**, 544–550.
- Gerrity, D., Mayer, B., Ryu, H., Crittenden, J., Abbaszadegan, M. (2009) A comparison of pilot-scale photocatalysis and enhanced coagulation for disinfection byproduct mitigation. *Water Research*, **43**(6), 1597–1610.

Ghernaout, D., Ghernaout, B., Naceur, M. W. (2011) Embodying the chemical water treatment in the green chemistry-A review. *Desalination*, **271**(1–3), 1–10.

Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H. (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering*, **9**(4), 335–352.

Gottschalk, C., Libra, J. A., Saupe, A. (2010) Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications: Second Edition. In *Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications: Second Edition*.

Gowland, D. C. A., Robertson, N., Chatzisyneon, E. (2021) *Photocatalytic Oxidation of Natural Organic Matter in Water*. **13**, 288.

Hanigan, D., Inniss, E., Clevenger, T. E. (2013) MIEX® and PAC for removal of hydrophilic DBP precursors. *Journal - American Water Works Association*, **105**(3), 41–42.

Howe, K. J., Ishida, K. P., Clark, M. M. (2002) Use of ATR FTIR to study fouling in natural waters. *Desalination*, **147**, 251–255.

Irabelli, A., Jasim, S., Biswas, N. (2008) Pilot-scale evaluation of ozone vs. peroxone for trihalomethane formation. *Ozone: Science and Engineering*, **30**(5), 356–366.

Islam, M. A., Morton, D. W., Johnson, B. B., Angove, M. J. (2020) Adsorption of humic and fulvic acids onto a range of adsorbents in aqueous systems, and their effect on the adsorption of other species: A review. *Separation and Purification Technology*, **247**(January), 116949.

Janoš, P. (2003) Separation methods in the chemistry of humic substances. *Journal of Chromatography A*, **983**(1–2), 1–18.

Janoš, P., Tokarová, V. (2002) Characterization of coal-derived humic substances with the aid of low-pressure gel permeation chromatography. *Fuel*, **81**(8), 1025–1031.

Kanokkantapong, V., Marhaba, T. F., Panyapinyophol, B., Pavasant, P. (2006) FTIR evaluation of functional groups involved in the formation of haloacetic acids during the chlorination of raw water. *Journal of Hazardous Materials*, **136**(2), 188–196.

- Kleiser, G., Frimmel, F. H. (2000) Removal of precursors for disinfection by-products (DBPs) - Differences between ozone- and OH-radical-induced oxidation. *Science of the Total Environment*, **256**(1), 1–9.
- Kraft, A., Stadelmann, M., Blaschke, M., Kreysig, D., Sandt, B., Schröder, F., Rennau, J. (1999) Electrochemical water disinfection. Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, **29**(7), 861–868.
- Kumar, E., Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpää, M. (2014) Interaction of anionic pollutants with Al-based adsorbents in aqueous media - A review. *Chemical Engineering Journal*, **241**, 443–456.
- Kyzas, G. Z., Matis, K. A. (2015) Nanoadsorbents for pollutants removal: A review. *Journal of Molecular Liquids*, **203**, 159–168.
- Leenheer, J. A., Croué, J.-P. (2003) Characterizing Dissolved. In *Environmental science and Technology*, **37**(6), 18A-26A.
- Leenheer, J. A., Croué, J. P., Benjamin, M., Korshin, G. V., Hwang, C. J., Bruchet, A., Aiken, G. R. (2000) Comprehensive isolation of natural organic matter from water for spectral characterizations and reactivity testing. In *ACS Symposium Series*
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. (1993) Photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Reviews*, **93**(2), 671–698.
- Levchuk, I., Rueda Márquez, J. J., Sillanpää, M. (2018) Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange – A review. *Chemosphere*, **192**, 90–104.
- Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y., Hagishita, T., Matsui, Y. (2002) Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: Modified isotherm analysis. *Water Research*, **36**(18), 4592–4604.
- Loganathan, P., Gradzielski, M., Bustamante, H., Vigneswaran, S. (2020) Progress, challenges, and opportunities in enhancing NOM flocculation using chemically modified chitosan: A review towards future development. *Environmental Science: Water Research and Technology*, **6**(1), 45–61.
- Lu, C., Su, F. (2007) Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, **58**(1), 113–121.

- Matilainen, A., Sillanpää, M. (2010) Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, **80**(4), 351–365.
- Matilainen, A., Gjessing, E. T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., Sillanpää, M. (2011) *An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment.*
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., Sillanpää, M. (2010) Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **159**(2), 189–197.
- Metsämuuronen, S., Sillanpää, M., Bhatnagar, A., Mänttari, M. (2014) Natural organic matter removal from drinking water by membrane technology. *Separation and Purification Reviews*, **43**(1), 1–61.
- Mijatović, I., Matošić, M. (2007) *Tehnologija vode(interna skripta).*
- Minor, E. C., Swenson, M. M., Mattson, B. M., Oyler, A. R. (2014) Structural characterization of dissolved organic matter: A review of current techniques for isolation and analysis. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, **16**(9), 2064–2079.
- Mollah, M. Y. A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D. L. (2004) Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, **114**(1–3), 199–210.
- Moussas, P. A., Zouboulis, A. I. (2009) A new inorganic-organic composite coagulant, consisting of Polyferric Sulphate (PFS) and Polyacrylamide (PAA). *Water Research*, **43**(14), 3511–3524.
- Ødegaard, H., Østerhus, S., Melin, E., Eikebrokk, B. (2010) Drinking Water Engineering and Science NOM removal technologies-Norwegian experiences. In *Drink. Water Eng. Sci*, **3**, 1–9.
- Park, S., Yoon, T. il. (2007) The effects of iron species and mineral particles on advanced oxidation processes for the removal of humic acids. *Desalination*, **208**(1–3), 181–191.
- Parsons, S. A., Jefferson, B., Goslan, E. H., Jarvis, P. R., Fearing, D. A. (2004) Natural organic matter - The relationship between character and treatability. *Water Science and Technology: Water Supply*, **4**(5–6), 43–48.

- Peuravuori, J., Ingman, P., Pihlaja, K. (2003) Critical comments on accuracy of quantitative determination of natural humic matter by solid state ^{13}C NMR spectroscopy. *Talanta*, **59**(1), 177–189.
- Rajkumar, D., Kim, J. G. (2006) Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, **136**(2), 203–212.
- Rebhun, M., Lurie, M. (1993) Control of organic matter by coagulation and floc separation. *Water Science and Technology*, **27**(11), 1–20.
- Ruggiero, P., Interesse, F. S., Sciacovelli, O. (1979) ^1H and ^{13}C NMR studies on the importance of aromatic structures in fulvic and humic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**(11), 1771–1775.
- Sanly, M., Lim, K. C., Amal, R., Fabris, R., Chow, C., Drikas, M. (2007) A study on the removal of humic acid using advanced oxidation processes. *Separation Science and Technology*, **42**(7), 1391–1404.
- Siddiqui, M., Amy, G., Ryan, J., Odem, W. (2000) Membranes for the control of natural organic matter from surface waters. *Water Research*, **34**(13), 3355–3370.
- Sillanpää, M. (2015) Natural Organic Matter in Water. In *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods*. Elsevier.
- Singh, R. (2015) Water and Membrane Treatment. *Membrane Technology and Engineering for Water Purification*, 81–178.
- Soh, Y. C., Roddick, F., Van Leeuwen, J. (2008) The impact of alum coagulation on the character, biodegradability and disinfection by-product formation potential of reservoir natural organic matter (NOM) fractions. *Water Science and Technology*, **58**(6), 1173–1179.
- Song, H., Orr, O., Hong, Y., Karanfil, T. (2009) Isolation and fractionation of natural organic matter: Evaluation of reverse osmosis performance and impact of fractionation parameters. *Environmental Monitoring and Assessment*, **153**(1–4), 307–321.
- Templier, J., Derenne, S., Croué, J. P., Largeau, C. (2005) Comparative study of two fractions of riverine dissolved organic matter using various analytical pyrolytic methods and a ^{13}C CP/MAS NMR approach. *Organic Geochemistry*, **36**(10), 1418–1442.

- Van Der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., Vandecasteele, C. (1999) Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, **156**(1), 29–41.
- Vepsäläinen, M., Ghiasvand, M., Selin, J., Pienimaa, J., Repo, E., Pulliainen, M., Sillanpää, M. (2009) Investigations of the effects of temperature and initial sample pH on natural organic matter (NOM) removal with electrocoagulation using response surface method (RSM). *Separation and Purification Technology*, **69**(3), 255–261.
- Xing, L., Murshed, M. F., Lo, T., Fabris, R., Chow, C. W. K., van Leeuwen, J., Drikas, M., Wang, D. (2012) Characterization of organic matter in alum treated drinking water using high performance liquid chromatography and resin fractionation. *Chemical Engineering Journal*, **192**, 186–191.
- Yan, M., Wang, D., Ni, J., Qu, J., Chow, C. W. K., Liu, H. (2008) Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics. *Water Research*, **42**(13), 3361–3370.
- Yoon, Y., Amy, G., Cho, J., Her, N. (2005) Effects of retained natural organic matter (NOM) on NOM rejection and membrane flux decline with nanofiltration and ultrafiltration. *Desalination*, **173**(3), 209–221.
- Zhang, Y., Zhao, X., Zhang, X., Peng, S. (2015) A review of different drinking water treatments for natural organic matter removal. *Water Science and Technology: Water Supply*, **15**(3), 442–455.
- Zhu, G., Zheng, H., Chen, W., Fan, W., Zhang, P., Tshukudu, T. (2012) Preparation of a composite coagulant: Polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) for wastewater treatment. *Desalination*, **285**, 315–323.
- Zouboulis, A. I., Moussas, P. A. (2008) Polyferric silicate sulphate (PFSiS): Preparation, characterisation and coagulation behaviour. *Desalination*, **224**(1–3), 307–316.

Izjava o izvornosti

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

Bumi
