

Razgradnja farmaceutika u vodi uz nove nanokompozitne fotokatalizatore aktivirane Sunčevim zračenjem

Kovačić, Marin

Doctoral thesis / Disertacija

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:155672>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-27**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Marin Kovačić

**RAZGRADNJA FARMACEUTIKA U VODI UZ NOVE
NANOKOMPOZITNE FOTOKATALIZATORE
AKTIVIRANE SUNČEVIM ZRAČENJEM**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2018.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Marin Kovačić

**DEGRADATION OF PHARMACEUTICALS IN WATER
BY NOVEL NANOCOMPOSITE PHOTOCATALYSTS
ACTIVATED BY SOLAR IRRADIATION**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2018.



Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

MARIN KOVAČIĆ

**RAZGRADNJA FARMACEUTIKA U VODI UZ NOVE
NANOKOMPOZITNE FOTOKATALIZATORE
AKTIVIRANE SUNČEVIM ZRAČENJEM**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
izv. prof. dr. sc. Hrvoje Kušić

Zagreb, 2018.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

MARIN KOVAČIĆ

**DEGRADATION OF PHARMACEUTICALS IN WATER
BY NOVEL NANOCOMPOSITE PHOTOCATALYSTS
ACTIVATED BY SOLAR IRRADIATION**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Assoc. Prof. Hrvoje Kušić, PhD

Zagreb, 2018.

Bibliografska stranica

Bibliografski podaci

- ❖ UDK: 615:628.3:544.526.5(043.3)
- ❖ Znanstveno područje: tehničke znanosti
- ❖ Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo
- ❖ Znanstvena grana: zaštita okoliša u kemijskom inženjerstvu
- ❖ Institucija: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju
- ❖ Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Hrvoje Kušić
- ❖ Broj stranica: 175
- ❖ Broj slika: 78
- ❖ Broj tablica: 27
- ❖ Broj literaturnih referenci: 275
- ❖ Datum obrane: 25. srpanj 2018.
- ❖ Sastav povjerenstva za obranu:
 - ❖ prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
 - ❖ izv. prof. dr. sc. Šime Ukić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
 - ❖ prof. dr. sc. Urška Lavrenčič Štangar, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana.

- ❖ Rad je pohranjen u:
Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice 4, 10 000 Zagreb;

Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20, 10 000 Zagreb;

Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1, 51 000 Rijeka;

Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Ruđera Boškovića 31, 21 000 Split i

Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24, 31 000 Osijek.

Tema rada prihvaćena je na 194. sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 29. veljače 2016., te odobrena na 9. sjednici u 347. akademskoj godini Senata Sveučilišta u Zagrebu, održanoj dana 19. travnja 2016.

Ova disertacija u okviru znanstvenog poslijediplomskog doktorskog studija Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu izrađena je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju FKIT-a pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Hrvoja Kušića.

Zahvale

Najveća hvala mentoru izv. prof. dr. sc. Hrvoju Kušiću na ukazanoj prilici za radom na uspostavnim istraživačkom projektu Hrvatske zaklade za znanost „Environmental Implications of the Application of Nanomaterials in Water Purification Technologies“ te na nesebičnom, požrtvovnom i stručnom mentorstvu. Veliko hvala želim uputiti i prof. dr. sc. Ani Lončarić Božić, što je uvijek našla volje i vremena za svrsishodnu diskusiju. Također želim se zahvaliti Hrvatskoj zakladi za znanost na raspisivanju „Projekta razvoja karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti“ 2014., u okviru kojega sam zaposlen kao doktorand.

Veliko hvala želim uputiti prof. dr. sc. Urški Lavrenčić Štangar, profesorici Fakulteta za kemiju in kemijsko tehnologiju Univerze v Ljubljani na sjajnoj suradnji i pružanja mogućnosti za rad na brojnim instrumentima. Hvala Mojci Vrčon, stručnoj suradnici Laboratorija za raziskave materialov Univerze v Novi Gorici na brzinskoj obuci za rad na XRD-u te dr. sc. Mattiji Fannetiju, docentu Univerze v Novi Gorici, na snimljenim SEM mikrografijama izvrsne kvalitete. Želim zahvaliti i dr. sc. Damiru Kralju te dr. sc. Jasminki Kontrec s IRB-a na izmjeranim B.E.T.-ovima. Dr. sc. Mirjani Metikoš-Huković, emeriti Zavoda za elektrokemiju, te dr. sc. Jozefini Katić želim zahvaliti na elektrokemijskoj karakterizaciji fotokatalizatora te kvalitetnoj suradnji. Hvala i dr. sc. Panaghiotisu Karamanisu, istraživaču grupe za fizikalnu kemiju na Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM) na strpljenju i pomoći oko prvih koraka u svijetu računalne kemije.

Veliko hvala kolegicama Josipi Papac i Dariji Juretić Perišić na pruženoj pomoći i podršci. Zahvaljujem dr.sc. Zvonimiru Katančiću, Vanji Gilji, Ani Peršić i dr. sc. Nini Kopčić te ostalim sadašnjim i bivšim članovima Zavoda na kolegijalnosti, sjajnoj i prijateljskoj radnoj atmosferi. Hvala Nedjeljki Knežević, tehničarki Zavoda na svesrdnoj pomoći u laboratoriju, administraciji i toplim riječima podrške. Hvala Matiji Cvetniću, asistentu Zavoda za analitičku kemiju na svrsishodnim diskusijama i uskakanju po pitanju analitike kad god je zatrebalo. Hvala dr. sc. Fabiju Faraguni i Roku Blažiću, asistentima Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemije, na spremnom uskakanju s kemikalijama kad god je zatrebalo. Također hvala svim kolegama s Fakulteta koji su mi na bilo koji način pomogli oko izrade ove disertacije.

Hvala Vedranu Regvaru iz tvrtke Shimadzu d.o.o. na susretljivosti po pitanju rješavanja gorućih problema isluženog kromatografskog sustava.

Hvala kumovima Luki i Jeleni na potpori i podršci. Hvala Jani, Matiji i Mislavu, mojim najdražim prijateljima koji su konstanta u mom životu još od ranog djetinjstva.

Na kraju najveća hvala mojim roditeljima, koji su najvećim dijelom zaslužni za to što jesam.

*Ova disertacija izrađena je u okviru projekta
„Environmental Implications of the Application of
Nanomaterials in Water Purification Technologies“
(NanoWAP), šifra UIP-2013-11-7900.*



HRZZ

Hrvatska zaklada
za znanost

SAŽETAK

Farmaceutici u vodama postaju sve većim problemom današnjice te se intenzivno istražuju načini njihova uklanjanja iz voda. Ispusti iz postrojenja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda identificirani su kao jedan od glavnih puteva ulaska farmaceutika u okoliš. Napredni oksidacijski procesi, poglavito fotokatalitički procesi aktivirani Sunčevim zračenjem predstavljaju potencijalno rješenje problema onečišćenja. Sunčeva energija je besplatan, neograničeni resurs kojeg fotokatalitički procesi trenutno nisu u mogućnosti iskoristiti. Najaktivniji fotokatalizator, prema mnogima u području znanosti i struke, trenutno je Aeroxide P25 TiO_2 , međutim aktivan je isključivo u ultraljubičastom području Sunčeva spektra. S obzirom kako UV predstavlja tek 7% ukupnog dijela Sunčeva spektra, jasno je zašto se danas teži razviti nove fotokatalizatore. Među fotokatalizatorima aktivnim pod vidljivom svjetlošću, ističe se SnS_2 sa stajališta cijene i (ne)toksičnosti. Međutim, šira primjena ograničena je fotokorozijom, karakterističnom za sulfidne fotokatalizatore. Stoga je istražena mogućnost primjene novoga, nanokompozitnog $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora, koji bi trebao objediniti prednosti pojedinačnih komponenti.

Fotokatalizatori SnS_2 dobiveni klasičnom precipitacijom, sol-gel i hidrotermalnom metodom su karakterizirani ponajprije FTIR i TGA tehnikama, na temelju koje je ustanovljeno kako SnS_2 dobiven precipitacijom SnCl_4 i Na_2S nema adekvatnu čistoću i toplinsku postojanost za primjenu u fotokatalizi. Sol-gel i hidrotermalni SnS_2 te pripadajući kompoziti s TiO_2 karakterizirani su XRD, SEM i DRS tehnikama te im je određen pH_{PZC} . Na temelju karakterizacija, pokazalo se kako hidrotermalna sinteza pruža najbolja svojstva. Hidrotermalnom kompozitu (HT) određena je specifična površina B.E.T.-om, poluvodička svojstva EIS-om i Mott-Schottky analizom te uspoređena je s kompozitom sastavljenim od komercijalnih fotokatalizatora, Aeroxide P25 TiO_2 te MKnano MK-900 SnS_2 . $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ pokazao se superiornim u svakom pogledu prema tehnikama karakterizacije.

Ispitana je fotokatalitička aktivnost $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ za razgradnju farmaceutika diklofenaka i memantina pod simuliranim Sunčevim zračenjem te uspoređena s referentnim Aeroxide P25 fotokatalizatorom. Ustanovljeno je kako je $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ aktivniji za razgradnju diklofenaka, dok je aktivnost za razgradnju memantina manja. Nužnim preduvjetom za dobru fotokatalitičku aktivnost $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ pokazala se adsorpcija onečišćivala. Razlike u adsorpciji diklofenaka i memantina potkrijepljene su DFT računalnim modelom. Ispitana je promjena okolišnih pokazatelja, UOU, KPK, BPK_5 te akutne toksičnosti

na *Vibrio fischeri* u fotokatalitičkoj obradi TiO₂-SnS₂-HT te utjecaj matrice anorganskih soli i složene smjese farmaceutika na učinkovitost procesa solar/TiO₂-SnS₂-HT. Istražena je i mogućnost dugotrajne primjene u ponovljenim ciklusima fotokatalitičke obrade te mogućnost obnove fotokatalitičke aktivnosti toplinskom i kemijskom reaktivacijom, odnosno ozonacijom. Rezultati ukazuju na potrebu za reaktivacijom uslijed smanjenja konverzije diklofenaka te pogoršanja okolišnih pokazatelja. Reaktivacijom se obnovio znatan dio aktivnosti, međutim dio se nepovratno izgubio uslijed oksidacije SnS₂ tijekom reaktivacije.

Ključne riječi: diklofenak, fotokataliza, memantin, nanokompozit, okolišni pokazatelji, reaktivacija, solar, TiO₂-SnS₂.

ABSTRACT

Pharmaceuticals in water are a growing cause for concern today. Currently intense research is under way to find appropriate means for their removal. Effluents of wastewater treatment plants are prime sources of pharmaceuticals in the environment. Among them, advanced oxidation processes, especially photocatalytic processes active under solar irradiation represent a viable solution. Solar energy is a free and abundant resource, which is not currently utilized to its full extent in photocatalysis. Aeroxide P25, regarded as the photocatalyst with highest activity by many experts in the field, is active only in the ultraviolet spectrum. Since UV represents only 7% of the total solar spectrum, one can easily understand why research on solar active photocatalysts is a current topic. SnS₂ is one of such solar active photocatalysts, also inexpensive and non-toxic, however its widespread application is hindered by photocorrosion. Hence the feasibility of a TiO₂-SnS₂ nanocomposite photocatalyst was investigated, which could possibly gain advantages of both independent components; i.e. achieve higher stability and limit photocorrosion.

SnS₂ obtained by conventional precipitation, sol-gel and hydrothermal methods were characterized foremost by FTIR and TGA techniques. On the basis of these analyses, SnS₂ obtained by conventional precipitation, from SnCl₄ and Na₂S precursors, was omitted from further investigations due to low purity and thermal stability. Sol-gel and hydrothermal SnS₂, with their respective TiO₂ composites, were characterized by XRD, SEM and DRS techniques, along with the determination of their pH_{PZC}. Hydrothermal synthesis has shown to provide the best properties. The hydrothermal composite was characterized by B.E.T., along with semiconductor properties by EIS and Mott Schottky analysis and compared to a composite prepared from commercial photocatalysts, Aeroxide P25 and mkNano MK-900 SnS₂. TiO₂-SnS₂-HT has shown superior properties in all aspects.

The photocatalytic activity of TiO₂-SnS₂-HT for the degradation of pharmaceuticals diclofenac and memantine under simulated solar irradiation was investigated and compared with Aeroxide P25 for reference. TiO₂-SnS₂-HT has shown to be more active for diclofenac degradation, however that was not the case for memantine. Adsorption was established to be the most important factor in achieving good performance with TiO₂-SnS₂-HT. DFT computational models were applied to explain differences in adsorption. Changes in environmental parameters, such as TOC, COD, BOD₅ and acute toxicity on *Vibrio fischeri* were monitored in photocatalytic treatment of diclofenac. Long-term application stability and

the need for reactivation was investigated in successive cycles of diclofenac degradation. The need for reactivation was clearly evident, due to accumulation of adsorbed DCF and degradation byproducts, causing deterioration of environmental parameters in successive cycles. Thermal and chemical reactivation were investigated for the reactivation of TiO₂-SnS₂-HT. While photocatalytic activity was restored to a great extent, some of the activity was irreversibly lost due to oxidation of SnS₂.

Key words: diclofenac, environmental aspects, memantine, nanocomposite, photocatalysis, reactivation, solar, TiO₂-SnS₂.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Konvencionalni procesi obrade otpadnih voda	3
2.2. Farmaceutici u okolišu	4
2.2.1. Fizikalno-kemijske i kemijske interakcije farmaceutika s okolišem.....	6
2.2.2. Diklofenak	7
2.2.3. Memantin.....	9
2.2.3.1. Derivatizacija memantina.....	10
2.3. Napredni oksidacijski procesi	13
2.3.1. Fotoliza	14
2.3.2. Fotooksidacija.....	16
2.3.3. Fotokataliza	18
2.3.3.1. Homogena fotokataliza	18
2.3.3.2. Heterogena fotokataliza.....	19
2.3.3.2.1. Titanijev dioksid.....	22
2.3.3.2.2. Sulfidni fotokatalizatori.....	24
2.3.4. Modifikacije fotokatalizatora s ciljem povećanja fotokatalitičke aktivnosti.....	26
2.3.5. Reakcije važnih radikalskih vrsta u foto-razgradnim procesima.....	26
2.3.5.1. Detekcija i kvantifikacija reaktivnih vrsta u fotokatalizi	28
2.4. Predviđanje svojstava teorijom funkcionala gustoće	28
2.5. Statističko planiranje eksperimenata	29
3. EKSPERIMENTALNI DIO	31
3.1. Kemikalije	31
3.2. Sinteza i imobilizacija fotokatalizatora	32
3.3. Karakterizacija fotokatalizatora	34

3.3.1. Kvalitativna identifikacija karakterističnih anorganskih i organskih funkcionalnih skupina.....	34
3.3.2. Toplinska postojanost i udio nečistoća.....	34
3.3.3. Identifikacija kristalnih faza i kristaliničnosti.....	35
3.3.4. Fotospektroskopsko određivanje širine zabranjene zone.....	35
3.3.5. Morfologija površine i kvalitativna analiza sastava fotokatalizatora.....	35
3.3.6. Određivanje specifične površine fotokatalizatora.....	36
3.3.7. Elektrokemijska karakterizacija poluvodičkih svojstava.....	36
3.3.8. Gravimetrijsko određivanje udjela SiO ₂ , TiO ₂ te SnS ₂ u imobiliziranom filmu.....	37
3.3.9. Određivanje točke nultog naboja.....	37
3.4. Istraživanje fotokatalitičke aktivnosti za razgradnju farmaceutika pod simuliranim Sunčevim zračenjem.....	38
3.4.1. Izvedba fotokatalitičkog reakcijskog sustava i fotokatalitičkih eksperimenata.....	38
3.4.2. Kromatografske analize.....	39
3.4.2.1. Metoda za kvantifikaciju diklofenaka.....	39
3.4.2.2. Metoda za kvantifikaciju memantina.....	40
3.4.2.3. Metoda za kvantifikaciju deksametazona, diklofenaka i karbamazepina.....	41
3.4.2.4. Metoda za kvantifikaciju dimetil sulfoksida.....	41
3.4.3. Mjerenje ukupnog sadržaja organskog ugljika.....	41
3.4.4. Određivanje vodikova peroksida.....	41
3.4.5. Određivanje kemijske i biokemijske potrošnje kisika.....	42
3.4.6. Određivanje toksičnosti.....	42
3.5. Modeliranje adsorpcije farmaceutika na fotokatalizator.....	42
3.6. Toplinska i kemijska reaktivacija fotokatalizatora.....	43
3.7. Plan i provedba eksperimenta.....	44
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	47
4.1. Odabir sinteze fotokatalizatora temeljem karakterizacije.....	47
4.1.1. Karakterizacija FTIR spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom.....	47

4.1.2. Karakterizacija rendgenskom difrakcijom prašaka	53
4.1.3. Točka nultog naboja	57
4.1.4. Morfološke značajke fotokatalizatora	60
4.1.5. Širina zabranjene zone	69
4.1.6. Poluvodička karakterizacija fotokatalizatora.....	72
4.1.7. Specifična površina fotokatalizatora određena B.E.T.-om.....	77
4.1.8. Gravimetrijska analiza tankih filmova fotokatalizatora	78
4.2. Fotokatalitička aktivnost odabranog hidrotermalnog fotokatalizatora za razgradnju diklofenaka	79
4.3. Razvoj metode za kvantifikaciju memantina	91
4.4. Fotokatalitička aktivnost odabranog hidrotermalnog kompozita za razgradnju memantina	94
4.4.1. Simulacija adsorpcije memantina na SnS ₂	98
4.5. Razmatranje diskrepancije u fotokatalitičkim aktivnostima za razgradnju diklofenaka i memantina	102
4.6. Optimalni uvjeti i okolišni pokazatelji solar/TiO ₂ -SnS ₂ -HT procesa za razgradnju diklofenaka	106
4.7. Aspekti kemijske i toplinske reaktivacije TiO ₂ -SnS ₂ -HT fotokatalizatora.....	125
4.7.1. Promjena širine zabranjene zone nakon postupaka toplinske i kemijske reaktivacije	138
5. ZAKLJUČCI	140
6. LITERATURA	143
7. PRILOZI	171
7.1. Popis kratica, simbola i grčkih znakova.....	171

ŽIVOTOPIS

1. UVOD

Napreci u medicini, farmaciji i općenito higijeni dali su nemjerljiv doprinos povećanju kvalitete života i očekivane životne dobi [1]. U razdoblju od 1991 do 2004. očekivana životna dob stanovništva SAD-a povećala se za 2,3 godine, što se izravno pripisuje inovacijama u medicini i farmaciji [2]. Razvojem medicine i farmacije neminovno je došlo do povećanja proizvodnje i potrošnje farmaceutika. Primjerice u razdoblju od 2000. do 2015. godine, proizvodnja farmaceutika na tržištu Europske unije gotovo je udvostručena [3]. Vrijednost svjetskog tržišta farmaceutika procjenjuje se na više od 550 milijardi USD [4]. Razmjeri proizvodnje farmaceutika su pozamašni, primjerice samo se u NR Kini proizvede više od 732 000 tona aktivnih farmaceutskih tvari godišnje [5]. Primjerice u Francuskoj se po glavi stanovništva godišnje koristi 6,5 g amoksicilina, 47,1 g paracetamola te 12,1 g metformina [6]. U skladu s trendovima poboljšanja kvalitete života te generalnog trenda starenja stanovništva, možemo očekivati povećanje potrošnje farmaceutika. Već sada se čovječanstvo suočava s problemom farmaceutika u okolišu, koji će sve vremenom biti sve veći. Nekoć je fokus u obradi otpadnih voda bio usmjeren isključivo na redukciju, nazovimo, makro pokazatelja kakvoće vode, poput ukupnog organskog opterećenja, obojenja, mirisa, prisutnosti teških metala i sl. Danas se fokus pomiče prema uklanjanju specifičnih onečišćivala u nano- i mikrotragovima. Stoga se grupa novih onečišćivala u vodama, među koje se ubrajaju i farmaceutici, nazivaju mikroonečišćivalima. Naime, koncentracije farmaceutika i metabolita su često toliko niske da nemaju utjecaja na pokazatelje poput ukupnog organskog ugljika (UOU), ukupne kemijske potrošnje kisika (KPK) a često nemaju utjecaja niti na biokemijsku potrošnju kisika (BPK). Konvencionalne fizikalno-kemijske, kemijske i biološke metode obrade otpadnih voda pokazale su se nedostatnima za potpuno uklanjanje farmaceutika i njihovih metabolita iz otpadnih voda [7-9]. Već pri nano- i mikrogramskim koncentracijama mogu imati izrazito negativne učinke na ekosustave [10, 11]. Učinci farmaceutika na okoliš mogu biti nepredvidljivi, pri čemu su zbog potencijalnog sinergističkog učinka toksičnosti osobito opasne složene matrice farmaceutika, što najčešće je slučaj ukoliko govorimo o komunalnim otpadnim vodama. Tragovi hormona u vodi mogu imati velike posljedice na spolni razvoj djeteta i plodnost odraslih, antibiotici mogu potaknuti prirodnu selekciju među bakterijama i uzrokovati pojavu (multi)rezistentnih sojeva dok citostatici mogu dovesti do povećanja učestalosti malignosti [12,13]. Međutim, farmaceutici i metaboliti nisu jedina mikroonečišćivala prisutna u vodama, među njih ubrajaju se antioksidansi, omekšavala za

plastiku, perfluorirani spojevi, pesticidi, cijanotoksini, UV filteri i radionuklidi [14,15]. Problem onečišćenja vode poprima još veće razmjere ukoliko uzmemo u obzir probleme s opskrbom pitkom vodom i razmjerima otpadnih voda u brojnim urbanim centrima. Primjerice, Šangaj s više od 23 milijuna stanovnika proizvodi preko 2,1 milijardi tona otpadnih voda godišnje [5]. Za razliku od Šangaja, u kojem se glavina otpadnih voda obrađuje prije ispuštanja u prijemnike, Mexico City većinu svojih komunalnih otpadnih voda ispušta u dolinu Mezquital. Ondje se neobrađene otpadne vode koriste za navodnjavanje u poljoprivredi, što dovodi zdravlje lokalnog stanovništva u neposrednu opasnost [16]. Nova realnost antropogenih klimatoloških promjena dodatno povećava pritisak na vodene resurse diljem svijeta. Tako će primjerice Cape Town u Južnoj Africi, potencijalno postati prvim velegradom u modernoj povijesti kojemu će lokalni izvori vode presušiti [17]. Ni Europa nije imuna od negativnih učinaka klimatoloških promjena te se predviđaju znatne poteškoće u opskrbi pitkom vodom južne Europe, ukoliko se ne primijene prakse oporabe obrađene otpadne vode u poljoprivredi [18]. Republika Hrvatska se za sada nije svrstala uz bok Grčkoj, Italiji, Španjolskoj i Portugalu po pitanju oporabe obrađene otpadne vode. Potencijalno rješenje problema obrade otpadne vode 21. stoljeća predstavljaju napredni oksidacijski procesi (engl. *advanced oxidation processes*, AOPs). Napredni oksidacijski procesi temelje se na djelovanju radikalskih vrsta, poput hidroksilnih radikala, kojima brzo i neselektivno razgrađuju onečišćivača u vodama. Napredni oksidacijski ne samo što uklanjaju brojna mikroonečišćivača, mogu i učinkovito uništavati multirezistentne patogene [19]. U sprezi s konvencionalnim metodama obrade otpadne vode i/ili membranskim procesima, AOP-i omogućavaju sigurnu oporabu obrađene otpadne vode.

2. OPĆI DIO

2.1. Konvencionalni procesi obrade otpadnih voda

Obradu otpadne vode u konvencionalnim postrojenjima možemo podijeliti u sljedeće stupnjeve: (i) predobradu, (ii) primarnu, (iii) sekundarnu te (iv) tercijarnu. Predobradom se najprije mehanički uklanjaju krutine i plutajuće tvari grubim rešetkama s otvorima većim od 3,5 cm te finim rešetkama otvora manjih od 0,5 cm dok se sitnije čestice, poput pijeska i šljunka izdvajaju sedimentacijom u pjeskolovu. Mehanička predobrada neophodna je kako bi se spriječilo oštećivanje procesne opreme. Manje čestice krutine i ulja, koje čine stabilne suspenzije, odnosno emulzije mogu se izdvojiti kao pjena u procesu flotacije. Primarnom obradom u taložnicima, najčešće kružnog presjeka, uklanjaju se suspendirane čestice sedimentacijom. Primarnom obradom smanjuje se biokemijska potrošnja kisika obrađene otpadne vode za 20 do 30 % te ukupna količina suspendiranih tvari za 50 do 70 % [20]. Učinkovitost primarne obrade može se poboljšati dodatkom koagulansa i/ili flokulanta, u tom slučaju govorimo o procesu napredne primarne obrade [21]. Napredna primarna obrada pokazala se učinkovitom u smanjenju organskog opterećenja otpadne vode farmaceutske industrije [22]. Supernatant iz primarnog taložnika obrađuje se u sekundarnom stupnju, tj. biološkoj obradi, dok se mulj s dna taložnika mora zasebno obraditi tj. zbrinuti. Najzastupljeniji proces sekundarne obrade predstavlja aktivni mulj, dok su u manjoj mjeri zastupljeni prokapnici, lagune, rotirajući biološki diskovi te membranski bioreaktori. Princip djelovanja svih bioloških procesa je aerobna metabolička mineralizacija organskog opterećenja vode mikroorganizmima. Sekundarnom obradom također nastaje mulj koji je potrebno adekvatno zbrinuti. Naposljetku tercijarnom obradom se uklanjaju zaostala onečišćenja koja prethodni stupnjevi nisu uspjeli ukloniti u dovoljnoj mjeri kako bi obrađena otpadna voda udovoljila pravilnicima o ispuštanju u okolišne prijemnike. Konačni stupanj u tercijarnoj obradi je dezinfekcija patogenih organizama. Tercijarna obrada uključuje širok spektar mehaničkih, fizikalno-kemijskih te kemijskih procesa poput mikrofiltracije, adsorpcije, ionske izmjene, reverzne osmoze, elektrodijalize, aerobne denitrifikacije, kemijske oksidacije i naprednih oksidacijskih procesa [23,24].

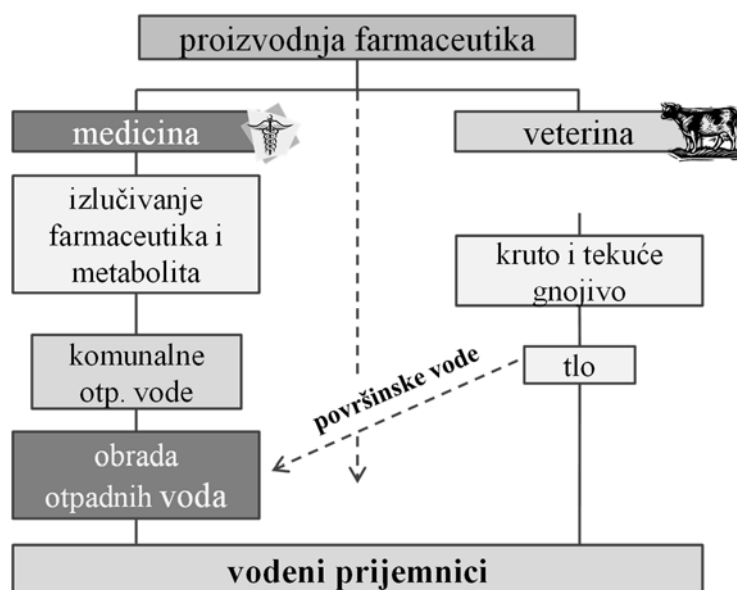
Problem konvencionalne sekundarne, biološke, obrade predstavlja neadekvatno uklanjanje farmaceutika te mikroonečišćivala općenito i zbrinjavanje mulja, koji sadržava znatne koncentracije mikroonečišćivala [25, 26]. Primjerice učinkovitost uklanjanja amidnih farmaceutika, prvenstveno nesteroidnih protuupalnih lijekova, u konvencionalnim procesima

je općenito mala (< 50 %) [27, 28]. Otpadni mulj predstavlja značajan problem, a uobičajeno se zbrinjava spaljivanjem ili izravnim odlaganjem na odlagališta. Mulj predstavlja potencijalan izvor onečišćenja teškim metalima i organskim onečišćivalima na odlagalištima, dok se vitrificirani pepeo ne može smatrati apsolutno sigurnim te može djelovati kao izvor onečišćenja teškim metalima i dioksinima [29, 30].

2.2. Farmaceutici u okolišu

Farmaceutici, odnosno farmaceutski aktivne tvari (engl. *active pharmaceutical ingredients*, APIs) su biološki aktivne tvari koje ostvaruju određeni terapijski učinak. Sama struktura farmaceutika ima veliki utjecaj na njihovu sudbinu u okolišu, pri čemu se farmaceutici prema strukturi i ponašanju u okolišu razlikuju od većine konvencionalnih industrijskih onečišćivala. Farmaceutike možemo klasificirati prema ulogama, primjerice u antibiotike, analgetike, antipiretike itd. te u odgovarajuće potkategorije. Potom se pojedine kategorije mogu dalje dijeliti, primjerice antibiotici se mogu dalje podijeliti u β -laktame, cefalosporine, glikopeptide, kinoline, peniciline i sl. U čvrstom stanju farmaceutici mogu poprimiti niz polimorfih oblika s međusobno različitim topljivostima u vodi. Ekstreman primjer omjera topljivosti predstavljaju polimorfi premafloksacina s razlikom topljivosti od čak 23 puta, dok se za većinu farmaceutika taj omjer kreće od $\sim 1,7$ -2 [31]. Topljivost farmaceutika u okolišnim uvjetima se stoga može znatno razlikovati od literaturne vrijednosti, ukoliko polimorf najveće topljivosti nije termodinamički najstabilniji. Primjerice polimorfi s najvećom topljivošću mogu biti anhidridi ili solvati organskih otapala, koje ne možemo očekivati u okolišnim uvjetima. Farmaceutici nakon primjene u organizmu prolaze kroz procese metaboličkih transformacija, prvenstveno u jetri, čime nastaju sve polarniji i topljiviji spojevi koji se lakše izlučuju iz organizma. Metaboličke procese možemo podijeliti u dvije faze: (i) prvom fazom smatraju se metabolički procesi kojima se uvode nove ili modificiraju postojeće funkcionalne skupine u farmaceutiku reakcijama oksidacije, hidroksilacije, redukcije i hidrolize te (ii) druga faza kojom se farmaceutici konjugiraju acetilnim, sulfatnim, glukonorskim, glutationskim i amino skupinama kojima se povećava topljivost. Topljivi metaboliti i farmaceutici izlučuju se prvenstveno urinom, dok se nemetabolizirani oblici farmaceutika uglavnom izlučuju stolicom [32, 33]. Zanimljivo je kako je većina metabolita farmaceutika rezultat djelovanja skupine enzima citokrom P450 [34]. Prema tomu, možemo očekivati kompleksne interakcije farmaceutika i njihovih metabolita s okolišem.

Pojednostavljen prikaz dospijevanja farmaceutika i metabolita u okoliš, odnosno vode prikazan je Slikom 2.1.



Slika 2.1. Shematski prikaz dospijevanja farmaceutika i metabolita u vode.

Izuzev ekskrecije, koja je primarni neizravan način dospijevanja farmaceutika humane medicine u vode, postoje dodatni izravni i neizravni izvori onečišćenja. Izravan izvor onečišćenja predstavljaju sami proizvodni pogoni te su često primarni izvori onečišćenja u manje razvijenim sredinama. Tako su primjerice u Hyderabadu, Indiji, proizvodnom centru farmaceutika, izmjerene koncentracije antibiotika ciprofloksacina u otpadnim vodama od čak 31 mg L^{-1} [35]. U Kini su pak u otpadnim vodama farmaceutske industrije otkrivene visoke bioaktivne koncentracije estrogena, od čak 51 ng L^{-1} [36]. Industrijsko onečišćenje površinskih voda nije ograničeno isključivo na zemlje u fazi intenzivne industrijalizacije, već je prisutno i u Europi. Svojedobno je u rijeci Rhône izmjerena koncentracija karbamazepina od čak 1 mg L^{-1} , što se nikako ne može pripisati isključivoj primjeni karbamazepina u humanoj medicini. U Ženevskom jezeru identificirani su karbamazepin, bupivakain i pilokain te karisoprodol kao farmaceutska onečišćenja prvenstveno industrijskog izvora [37]. Velik izvor onečišćenja farmaceuticima predstavljaju i stočne farme, u kojima se veterinarski farmaceutici primjenjuju često u nekontroliranim količinama za liječenje prvenstveno svinja te peradi pri čemu se većina veterinarskih antibiotika uslijed slabe biosorpcije izlučuje u izmetu životinja. Antibiotici se također primjenjuju u subterapeutskim dozama kao promotori rasta u stočnoj hrani [38]. Primjenom stajskog gnojiva antibiotici mogu ispiranjem kišom dospjeti u

podzemne ili površinske vode. U jednom slučaju izmjerena je koncentracija tetraciklina od $170 \mu\text{g kg}^{-1}$ u tlu te $1 \mu\text{g L}^{-1}$ u površinskoj vodi [39]. Nadalje, u podzemnim vodama pojedinih farmi izmjerene su znatne koncentracije antibiotika, u koncentracijama od 70 do 2380 ng L^{-1} [40].

2.2.1. Fizikalno-kemijske i kemijske interakcije farmaceutika s okolišem

U okolišnim uvjetima moguće je odvijanje niza fizikalno-kemijskih fenomena i reakcija kojima se farmaceutici uklanjaju ili razgrađuju. Jedan od tih fizikalno-kemijskih fenomena je sorpcija na sediment, čime im se uvelike smanjuje mobilnost u okolišu. Afinitet sorpciji pojedine tvari može se opisati sorpcijskim koeficijentom K_d prema izrazu (2.1.):

$$K_d = \frac{c_s}{c_{\text{aq}}} \quad (2.1.)$$

pri čemu je c_s koncentracija tvari u fazi sorbenta, dok je c_{aq} koncentracija otopljene tvari u vodi. Mehanizmi sorpcije obuhvaćaju ionsku izmjenu, adsorpciju elektrostatskim i hidrofobnim interakcijama, vodikovim vezama te stvaranjem kompleksa s Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} i Al^{3+} kationima [41]. Hidrofobne interakcije smatraju se ključnima u adsorpciji na sediment. U slučaju sorpcije farmaceutika kiselog karaktera, veliku ulogu ima interakcija pH otopine i $\text{p}K_a$ farmaceutika. Pri $\text{pH} < \text{p}K_a$ takvi farmaceutici su uglavnom prisutni u nedisociranim, slabo topljivim oblicima dok su pri $\text{pH} > \text{p}K_a$ disocirani te dobro topljivi. Iz toga slijedi kako će doseg sorpcije biti veći ukoliko je pH otopine manji od $\text{p}K_a$ sorbensa. Suprotno vrijedi za farmaceutike s $\text{p}K_a > 7$, koji su ionizirani (protonirani) ukoliko je $\text{pH} < \text{p}K_a$ a neionizirani (nedisocirani) pri $\text{pH} > \text{p}K_a$. Ukoliko farmaceutici imaju više funkcionalnih skupina koje mogu disocirati, tada mogu biti prisutni u obliku dipolarnih iona (*zwitteriona*), odnosno molekula može istodobno imati protonirane i deprotonirane funkcionalne skupine. U slučaju dipolarnih iona do sorpcije dolazi kompleksiranjem s površinskim nabojem sorbenta [42]. Nadalje, važan parametar predstavlja i koeficijent razdjeljenja *n*-oktanol/voda, K_{ow} , koji ukazuje na hidrofobnost i lipofilnost molekule. Farmaceutici s niskim $\text{p}K_a$ vrijednostima najčešće imaju malen $\log K_{\text{ow}}$, odnosno u okolišnim uvjetima najvjerojatnije ostaju u otopini, stoga je doseg uklanjanja sorpcijom na sediment uglavnom ograničen. Postoji pozitivna korelacija između $\log K_{\text{ow}}$ te $\log K_d$, pri čemu malena vrijednost $\log K_{\text{ow}}$ ukazuje na maleni afinitet sorpciji, dok veliki particijski koeficijent ukazuje na veliki sorpcijski koeficijent. Međutim, s obzirom na složenu sliku sorpcijskih mehanizama, postoje iznimke. Tako

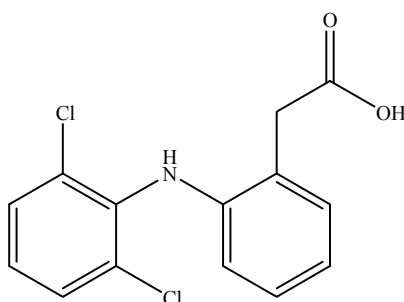
primjerice citalopram i fluoksetin s $\log K_d > 3$ imaju izrazito velik afinitet sorpciji a relativno malene particijske koeficijente, $\log K_{ow} = 3,7$ za citalopram, odnosno $\log K_{ow} = 10,1$ za fluoksetin.

Na sorpcijski kapacitet sedimenta uz pH znatno utječu i ionska jakost, ukupan organski ugljik, kapacitet ionske izmjene sorbenta te udio metalnih oksida, stoga je teško predvidjeti sorpcijsko ponašanje farmaceutika u okolišu [41]. Važnu ulogu na sorpciju, a time i na mobilnost, farmaceutika u okolišu imaju prirodne organske tvari (engl. *natural organic matter*, NOM). NOM uglavnom povećava mobilnost farmaceutika, odnosno smanjuje kapacitet sorpcije, stvaranjem kompleksa s farmaceuticima pomoću vodikovih veza i hidrofobnim interakcijama [43, 44].

Većina farmaceutika otporna je na abiotičku hidrolizu u vodenom okolišu, odnosno do hidrolize najčešće dolazi djelovanjem enzima [45].

2.2.2. Diklofenak

Diklofenak (engl. *diclofenac*, DCF) je trivijalni naziv za nesteroidni protuupalni analgetik i antireumatik natrij-(2-[2,6-diklorfenil]amino)-feniloctenu kiselinu, molekulske strukture prikazane Slikom 2.2. Natrijeva sol diklofenaka prisutna je kao aktivna tvar u lijekovima Voltaren, Naklofen te genericima.



Slika 2.2. Molekulska struktura diklofenaka.

DCF je razvijen prema informacijama iz modela odnosa struktura i aktivnost izvedenih iz podataka o učinkovitosti i podnošljivosti drugih nesteroidnih protuupalnih lijekova. Zahvaljujući tome ima poboljšana protuupalna, antipiretička i analgetska djelovanja uz dobru

podnošljivost [46]. Nalazi se među najkorištenijim farmaceuticima na svijetu, procjenjuje se kako je godišnja potrošnja diklofenaka veća od 940 tona [47].

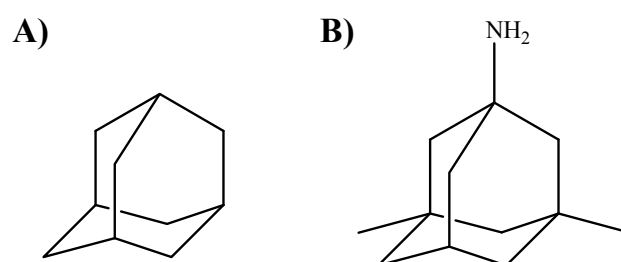
Posljedično jedan je od najčešće detektiranih farmaceutika u komunalnim otpadnim vodama [8, 25, 48-51]. Uobičajene koncentracije DCF-a u otpadnim vodama kreću se od 0,4 do 7,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ [52]. Ujedno je i jedan od najčešće detektiranih farmaceutika u efluentima postrojenja za obradu otpadnih voda, što je osobito zabrinjavajuće [51, 52]. Istraživanje koje je obuhvatilo više zemalja EU odredilo je prosječnu koncentraciju DCF-a od 50 ng L^{-1} u efluentima. Razlog nepotpunom uklanjanju DCF-a je otpornost prema biološkoj razgradnji, koja je primarni način uklanjanja organskih onečišćivala, uključujući i farmaceutska mikroonečišćivala, u konvencionalnim postrojenjima obrade otpadnih voda. Radi se o procesu u kojemu se suspendirane flokule mikroorganizama hrane prisutnim organskim tvarima [53]. Prema istraživanju Martína i suradnika, svega 14 % koncentracije diklofenaka u efluentu ukloni se aktivnim muljem [27]. Premda se u jednom primjeru konvencionalnog procesa s aktivnim muljem uklonilo 75 % DCF-a, to se može prvenstveno pripisati biosorpciji, a ne metaboličkoj razgradnji aktivnim muljem [48]. DCF je također otporan prema anaerobnoj razgradnji metanogenezom u sedimentu [54]. Nije neuobičajeno i povećanje koncentracije DCF-a nakon primarne i sekundarne obrade, tj. nakon sedimentacije i flokulacije te biološke obrade aktivnim muljem. Pretpostavka je kako dolazi do desorpcije diklofenaka iz primarnih stupnjeva obrade, zajedno s malim uklanjanjem u sekundarnim, biološkim, stupnjevima obrade [55]. Druga hipoteza je kako dolazi do dekonjugacije glukuronskih i sulfatiranih metabolita diklofenaka biološkom obradom [27, 51].

Kronična toksičnost prema pojedinim vodenim organizmima nastupa u koncentracijama od 1 $\mu\text{g L}^{-1}$, tako su primjerice ustanovljeni negativni učinci DCF-a na morfologiju jetre te jetrene glikogene i bubrežne proteine kalifornijskih pastrva (*Oncorhynchus mykiss*) [56]. Zabrinjavajuća je i tendencija bioakumulacije u pastrvama, čime diklofenak može dospjeti u više stupnjeve hranidbenog lanca [57]. Pri koncentracijama od 1,12 mg L^{-1} djeluje teratogeno na zebrice (*Danio rerio*) [47]. Doduše, radi se već o koncentracijama koje nisu okolišno relevantne u većini slučajeva. Pri manjim koncentracijama, do 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, nije jasno dokazana uzročno-posljedična veza između DCF-a te smanjenog rasta zebrića, premda postoje indicije kako DCF ima negativan učinak [58]. Izuzev toksičnosti prema vodenim organizmima, dobro je poznata toksičnost DCF-a prema strvinarima koji su se hranili kontaminiranim leševima stoke. Konkretno, DCF je odgovoran za desetkovanje endemskih populacija supova južne Azije (*Gyps bengalensis*, *Gyps indicus*, *Gyps tenuirostris*), u tolikoj mjeri da su dovedeni

praktički pred izumiranje [59]. DCF je također toksičan pticama grabežljivcima poput stepskog orla (*Aquila nipalensis*) [60]. Stoga ne iznenađuje što je DCF uvršten na tzv. „watch list“ Direktive 2013/39/EU o prioritetnim tvarima u području vodne politike.

2.2.3. Memantin

Memantin, trivijalni naziv za 1-amino-3,5-dimetiladamantan, pripada skupini derivata adamantana, odnosno tzv. dijamantoidnoj skupini organskih molekula. Usporedba molekulske strukture adamantana i memantina prikazana je Slikom 2.3.



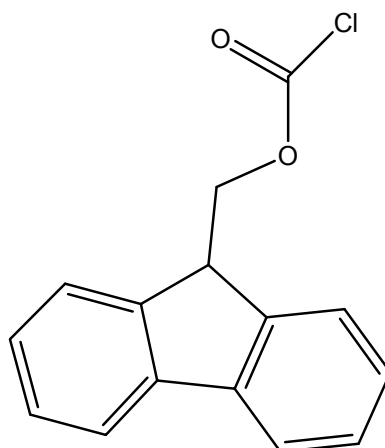
Slika 2.3. A) molekula adamantana te B) molekula memantina.

Adamantan je strukturom triciklički alkan molekulske formule $C_{10}H_{16}$. Rezultat takve konformacije je izuzetna termodinamička stabilnost, zahvaljujući gotovo isključivom sp^3 hibridnom karakteru C-C veza. Svi C-C kutevi u molekuli adamantana iznose približno $109,5^\circ$ dok je udaljenost između ugljikovih atoma slična udaljenosti atoma u molekuli dijamanta ($d = 1,534 \pm 0,003 \text{ \AA}$), otkuda potječe i naziv "dijamantoid" [61]. Memantin djeluje kao neuroprotektor, prvenstveno se primjenjuje za ublažavanje simptoma neurodegenerativnih stanja poput Alzheimerove bolesti i ostalih oblika demencija a pokazuje potencijal za primjenu u Huntingtonovoj i Parkinsonovoj bolesti [62]. Pokazao se i učinkovitim za poboljšanje psiho-mentalnog stanja djece s poremećajima autističnog spektra [63]. Analogno amantadinu i rimantidinu, djeluje i kao antivirusik, a pokazao se učinkovitim za suzbijanje replikacije neuroinvazivnih koronavirusa [64]. Istraživanja ukazuju kako bi se primjena memantina mogla proširiti na liječenje niza psihijatrijskih poremećaja, poput depresije, shizofrenije, bipolarnog poremećaja, opsesivno-kompulzivnih poremećaja te ovisnosti [65]. Navedena istraživanja ukazuju na sve širi spektar mogućnosti primjene memantina, čime memantin može postati sve učestaliji u otpadnim vodama te okolišu. Prema fizikalno-

kemijskim značajkama memantina i sličnih adamantanskih derivata, možemo očekivati znatnu postojanost u okolišu. Primjerice adamantani i derivati se zbog svoje stabilnosti i otpornosti na biorazgradnju u okolišu koriste kao markeri za određivanje stupnja biorazgradnje nafte [66]. Otpornost memantina ka razgradnji potvrđuju i malobrojna istraživanja o njegovoj sudbini i ponašanju u okolišu. Tako je memantin detektiran u otpadnim vodama i efluentima postrojenja za obradu otpadnih voda u Švedskoj te u nekolicini površinskih voda u Češkoj u malim koncentracijama (4 ng L^{-1}) [67, 68]. Pokazao se postojanim u obradi otpadnih voda umjetnim močvarama, pri čemu su ostvarena uklanjanja memantina iznosila svega 5 do 23 % [69]. Također je sklonost bioakumulaciji značajna, pri čemu je izmjeren biokoncentracijski faktor u ribama veći no što je teoretski predviđeno [70]. Možemo očekivati sorpciju memantina u okolišnim uvjetima pH vrijednosti uslijed visoke pK_a vrijednosti od 10,7 te $\log K_{ow}$ od 3,28 [71].

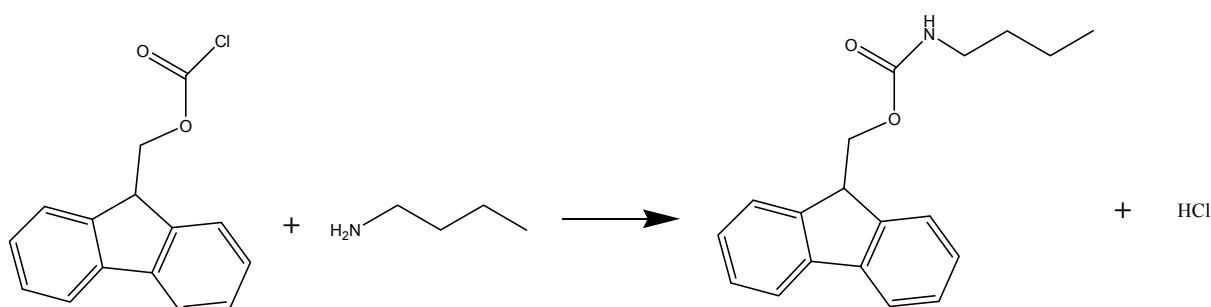
2.2.3.1. Derivatizacija memantina

Fizikalno-kemijske i farmakološke značajke memantina te izgledno povećanje uporabe memantina u budućnosti ukazuju na potrebu nadzora memantina u okolišu. Detekcija i kvantifikacija memantina predstavljaju svojevrsan izazov uslijed nepostojanja kromofornih skupina u molekuli, tj. memantin se ponaša kao transparentna molekula sve do valnih duljina od 210 nm, koje su izrazito nespecifične i stoga neupotrebljive za pouzdanu spektrofotometrijsku identifikaciju i kvantifikaciju. Masenom spektrometrijom memantin se može lako detektirati i kvantificirati, međutim visoki investicijski i operativni troškovi čine masenu spektrometrijom nepraktičnom za svakodnevne analize u fotokatalitičkim istraživanjima. Uostalom, masena spektrometrija zahtijeva uzorke s niskom koncentracijom nehlapljivih tvari, kako ne bi došlo do oštećenja osjetljivih komponenti masenog spektrometra, što iziskuje posebnu pripremu uzoraka prije analiza. Rješenje predstavlja derivatizacija, selektivna reakcija kojom se na molekulu analita veže kromoforna molekula, koja potom omogućava jednostavnu detekciju UV/Vis ili fluorescencijskim detektorom prije ili nakon kromatografskog razdvajanja. U praksi se često se koristi 9-fluorenilmetil kloroformat (Fmoc-Cl), Slika 2.4., koji je ponajprije razvijen za derivatizaciju aminokiselina [72-73].



Slika 2.4. Molekula 9-fluorenilmetilkloroformata (Fmoc-Cl).

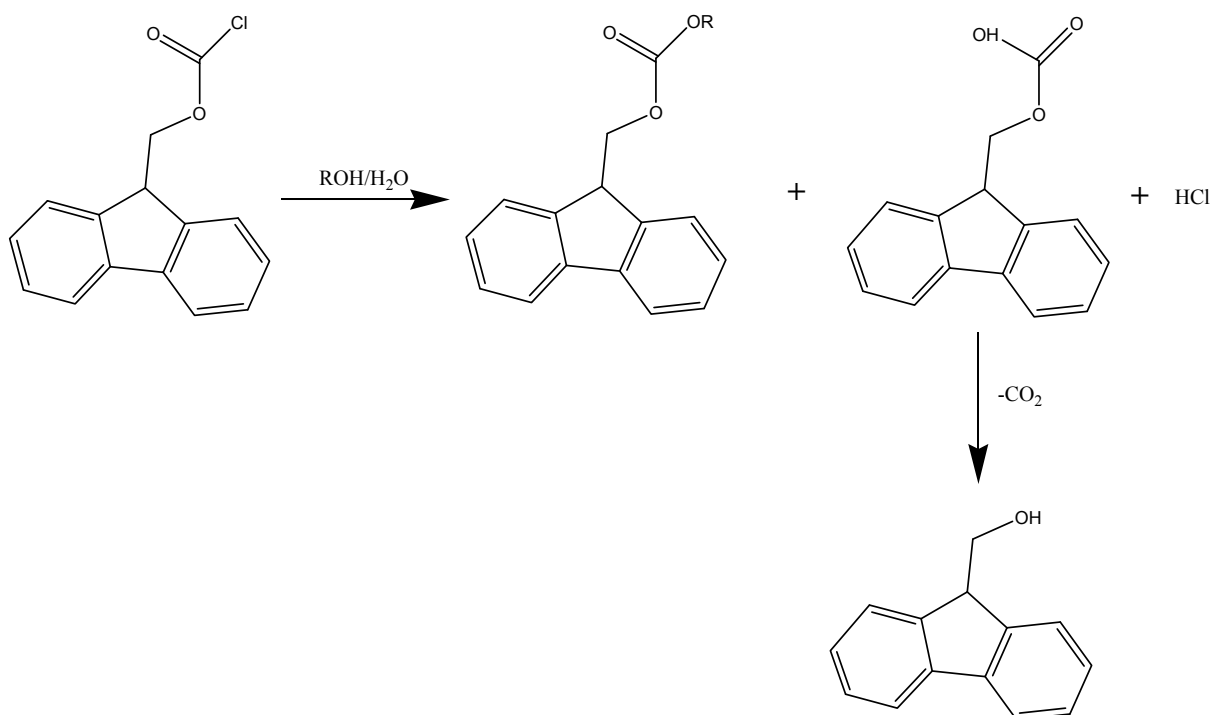
Za razliku od ostalih derivatizacijskih reagensa, poput *o*-ftaldialdehida i danzil-klorida, Fmoc-Cl brzo i selektivno reagira reakcijom kondenzacije s amino skupinama čime nastaju amidi, Slika 2.5. Stoga je pogodan za derivatizaciju uzoraka u kojima se može očekivati prisutnost raznovrsnih razgradnih produkata.



Slika 2.5. Primjer reakcije Fmoc-Cl s alkil-aminom.

Reakcija je potpuna nakon 30 s do 1 min [72, 74]. Reakcija se provodi u lužnatom mediju, najčešće pri $\text{pH} > 8$. Za održavanje pH koriste se puferi, međutim Fmoc-Cl može reagirati, primjerice s amonijakalnim puferima pa se najčešće primjenjuju boratni ili karbonatni puferi koji su inertni prema Fmoc-Clu [72-75]. Derivatizirane molekule s Fmoc-Clom su poprilično stabilne, u slučaju derivatizacije aminokiselina nastali derivati pokazali su se stabilnima pri sobnim uvjetima tijekom tjedan dana [72].

Poznato je da u prisutnosti vode i alkohola Fmoc Cl hidrolizira, čime nastaje produkt Fmoc-OH prema Slici 2.6.



Slika 2.6. Hidroliza Fmoc-Cl u Fmoc-OH u prisutnosti alkohola i vode.

Nastali Fmoc-OH je izrazito fluorescentan te može interferirati tijekom detekcije, stoga se često uklanja ekstrakcijom organskim otapalom [76]. Međutim, alternativa ekstrakciji, kojom se gubi dio derivatiziranog analita, predstavlja tzv. „quench“ pri čemu Fmoc-Cl reagira s dodatkom određenog amina ili aminokiseline u suvišku, čime nastaje derivatizirani amid čije se retencijsko vrijeme ne preklapa s analitima [76].

U literaturi se mogu pronaći postupci derivatizacije memantina, koji su prvenstveno iz domene kliničke analitičke kemije ili farmaceutske analitičke kemije. Amidni derivat memantina je relativno male topljivosti u vodi, stoga je potreban odgovarajući omjer vode i organskog otapala kako bi se spriječila precipitacija. Međutim, maksimalni udio organskog otapala ograničava topljivost (boratnog) pufera i derivatiziranog amida. Acetonitril se pokazao pogodnim otapalom, a volumni udjeli acetonitrila u vodenoj otopini koji ne uzrokuju precipitaciju amidnih derivata i borata kreću se od 25 do 60 % [77, 78]. U ovom radu razvijena je metoda za kvantitativno određivanje memantina u vodenim uzorcima metodom unutarnjeg standarda opisana u poglavlju 3.4.2.2.

2.3. Napredni oksidacijski procesi

Začeci sustavnog istraživanja naprednih oksidacijskih procesa (engl. *advanced oxidation processes*, AOPs) u svrhu obrade voda sežu u šezdesete godine prošlog stoljeća, konkretno prva istraživanja su provedena u okviru programa *Advanced Waste Treatment Research* financiranog od strane *United States Public Health Service* [79]. Hidroksilni ($\bullet\text{OH}$) radikal okosnica je većine naprednih oksidacijskih procesa sve do danas, zahvaljujući izuzetno velikom oksidacijskom potencijalu ($E^{\circ}_{\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} = 2,8 \text{ V}$), reaktivnosti i izrazitoj neselektivnosti. OH radikal je izrazito nestabilan, nabojem neutralan radikal izrazito kratkog poluživota od svega 10^{-9} s [80]. Djelovanje $\bullet\text{OH}$ otkrio je H.J.H. Fenton krajem 19. stoljeća oksidacijom tartaratne kiseline u prisutnosti željezovih(II) soli te vodikova peroksida [81]. Međutim, sam Fenton svojedobno nije bio u mogućnosti identificirati radikale te točan mehanizam još uvijek nije u potpunosti razjašnjen. Prema njemu smjesa željezovih(II) soli i vodikova peroksida naziva se Fentonovim reagensom. OH radikali nastaju oksidacijom željeza(II) uz redukciju vodikova peroksida prema jednadžbi (2.2.):



oksidiralo željezo reducira se vodikovim peroksidom prema (2.3.):



čime se ponavlja katalitički ciklus dokle god postoji suvišak vodikova peroksida te slobodnog željeza. Doduše, prikazan je znatno pojednostavljen Fentonov katalitički ciklus. Reakcija s organskim molekulama male molekulske mase je izrazito brza s konstantama brzine reda veličine $10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [82]. Uz OH radikale, u naprednim oksidacijskim procesima su u manjoj mjeri zastupljeni anorganski sulfatni ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) te karbonatni ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) radikali kao oksidirajuće reaktivne vrste [83-85]. Prednost naprednih oksidacijskih procesa, izuzev izuzetno brze razgradnje postojećih onečišćivala, je malena ili gotovo zanemariva količina sekundarnog otpada koja nastaje obradom zahvaljujući potpunoj oksidaciji (mineralizaciji) organske tvari do ugljičnog dioksida i vode [86]. Napredni oksidacijski procesi pokazali su se učinkovitima za uklanjanje niza postojećih (mikro)onečišćivala, poput bojila, cijanotoksina, farmaceutika, hlapljivih organskih tvari, pesticida i sl. [87-90]. Stoga su AOP-i izuzetno atraktivni kao stupanj predobrade neposredno prije sekundarne obrade ili kao tercijarni stupanj obrade u postrojenjima za obradu otpadnih voda [91, 92].

Izvori energije u AOP-ima za stvaranje $\bullet\text{OH}$ su kemijska, električna, mehanička energija te elektromagnetsko zračenje, odnosno fotoni. Najstariji napredni oksidacijski proces, Fentonov proces, generira $\bullet\text{OH}$ katalitičkom redoks reakcijom redukcije vodikova peroksida uz simultanu oksidaciju Fe^{2+} u Fe^{3+} . Drugi kemijski izvor $\bullet\text{OH}$ u praksi predstavlja reakcija ozona s vodikovim peroksidom u lužnatim uvjetima ($\text{pH} > 8$) [93]. Električni izvori primjenjuju se u „corona“ procesima, u kojima se $\bullet\text{OH}$ generiraju usred djelovanja visokonaponskog električnog izboja u vodi [94]. Mehanički izvori zračenja su visokofrekventni elektromehanički pretvornici, odnosno ultrazvučni pretvornici koji stvaraju OH radikale kavitacijom mjehurića plina u vodi [95]. U procesima temeljenima na energiji elektromagnetskog zračenja fotoni mogu biti izrazito širokog raspona energija, od vidljivog pa sve do rendgenskog i γ -zračenja. Ukoliko se radi o vidljivom ili UV zračenju, govorimo o foto-procesima, a pri većim energijama govorimo o radiolizi [96, 97]. Među naprednim oksidacijskim procesima osobito su zanimljivi foto-procesi, poput fotooksidacije te fotokatalize zahvaljujući jednostavnoj procesnoj opremi te učinkovitosti.

2.3.1. Fotoliza

Fotoliza predstavlja jedan od značajnijih abiotičkih procesa razgradnje farmaceutskih mikroonečišćivala u okolišu. Do razgradnje farmaceutika fotolizom u okolišu dolazi prvenstveno na dva načina: (i) izravnom pobudom kromofornih skupina UV dijelom Sunčeva spektra, čime molekula prelazi u pobuđeno, reaktivno stanje nakon čega dolazi do autoraspada te (ii) neizravno, razgradnjom radikalima nastalih interakcijom Sunčeva zračenja s otopljenim tvarima u vodi.

Apsorpcijom kvanta zračenja, odnosno fotona, adekvatne energije elektroni se iz veznih orbitala pobuđuju u protuvezne orbitale. Fotone u kontekstu fotokemijske razgradnje razmatramo prvenstveno sa stajališta čestične prirode. Energija fotona, E , definirana je izrazom (2.4.):

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (2.4.)$$

pri čemu je h Planckova konstanta ($6,63 \times 10^{-34}$ J s), ν je frekvencija zračenja (s^{-1}), c je brzina svjetlosti u vakuumu ($3,0 \times 10^8$ m s^{-1}) a λ je valna duljina zračenja (m). Iz jednadžbe slijedi

kako je energija fotona obrnuto proporcionalna valnoj duljini zračenja. Energiju zračenja možemo izraziti u vlastitom molarnom ekvivalentu, tzv. *einstein* jedinici prema izrazu (2.5.):

$$E = 6,022 \times 10^{23} \cdot h \frac{c}{\lambda} = \frac{1,196 \times 10^5}{\lambda} \text{ kJ} \cdot \text{einstein}^{-1} \quad (2.5.)$$

pri čemu 1 einstein odgovara 1 molu fotona, odnosno $6,022 \times 10^{23}$ fotona. Općenito reakcije fotolize možemo prikazati sljedećim reakcijama:



Pri čemu M^* predstavlja aktiviranu molekulu, koja se može vratiti u osnovno, relaksirano stanje otpuštanjem topline prema (2.7.) ili se može transformirati u razgradni produkt P prema (2.8.). Prema prvom zakonu fotokemije, apsorpcija zračenja u supstratu neophodan je preduvjet za fotokemijske reakcije, odnosno prvi zakon fotokemije diktira potrebu za apsorpcijskim maksimumom farmaceutskog, te općenito organskog onečišćivala, u UV-A ili UV-B području za izravnu fotolitičku razgradnju u okolišu. Atmosferski ozon ograničava maksimalnu energiju fotona, odnosno minimalnu valnu duljinu fotona na površini Zemlje na 280 nm [98]. Prema tome farmaceutici, tj. mikroonečišćivala općenito, s apsorpcijskim maksimumima ispod 280 nm nisu podložni izravnoj fotolizi u okolišu.

Učinkovitost fotolitičke razgradnje za pojedinu molekulu možemo izraziti putem dosega kvanta zračenja (engl. *quantum yield*) prema izrazu (2.9.) za polikromatsko te (2.10.) za monokromatsko zračenje:

$$\varphi_o = \left(\frac{k_o}{k_a} \right) \left(\frac{\sum I_\lambda \varepsilon_{o,\lambda}}{\sum I_\lambda \varepsilon_{a,\lambda}} \right) \varphi_a \quad (2.9.)$$

$$\varphi_o = \left(\frac{k_o}{k_a} \right) \left(\frac{\varepsilon_{o,\lambda}}{\varepsilon_{a,\lambda}} \right) \varphi_a \quad (2.10.)$$

Pri čemu je k_o izravna brzina fotolitičke razgradnje onečišćivala, dok je k_a izravna brzina fotolitičke razgradnje kemijskog aktinometra, I_λ je intenzitet zračenja pri određenoj valnoj duljini, ε_λ je molarni ekstinkcijski koeficijent onečišćivala (o) te aktinometra (a) [99].

Premda se fotoliza u okolišu smatra važnim abiotičkim procesom razgradnje farmaceutika, njena učinkovitost je znatno ograničena. Osim već spomenutog ograničenja raspona valnih duljina fotona apsorpcijom ozona, svega 7 % ukupne energije Sunčeva spektra pripada UV-u

dok se čak 55,4 % odnosi na vidljivi dio spektra [100]. Na doseg kvanta zračenja mogu utjecati druge tvari u vodi, koje također mogu apsorbirati u području valnih duljina kao i mikroonečišćivalo. Važan utjecaj na doseg kvanta zračenja može imati i pH, koji utječe na stupanj disocijacije ili protonacije molekule. Poznat primjer su bojila fluorescein i eritrozina B, čiji apsorpcijski maksimumi ovise o pH [101]. Potrebno je imati na umu kako razgradnja u prirodi nije kontrolirani proces, pri čemu mogu nastati opasniji spojevi od polaznih [102]. Doduše fotoliza umjetnim izvorima UV zračenja, znatno većih energija od Sunčeve, je učinkovit način razgradnje postojećih onečišćivala u vodi, kao što su farmaceutici [103-105].

2.3.2. Fotooksidacija

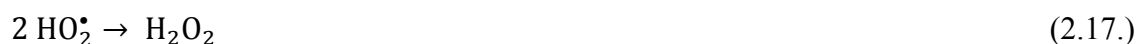
Sama fotoliza UV zračenjem je ponekad nedovoljno učinkovita za uklanjanje određenih mikroonečišćivala u vodi. Primjerice aminometilfosfonska kiselina, metabolit i razgradni produkt pesticida glifosata, postojana je na fotolizu u okolišu. Dodatkom pogodnog oksidansa u vodeni medij, pod djelovanjem fotona adekvatne energije, nastaju reaktivni radikali koji su sposobni izravno oksidirati molekulu te tada govorimo o procesu fotooksidacije. Vodikov peroksid je najčešći oksidans u procesima fotooksidacije, a podložan je homolitičkom cijepanju O-O veze prema (2.11.) [106, 107]:



Potrebna energija za homolitički raspad vodikova peroksida iznosi 180–210 kJ mol⁻¹ shodno tome mogli bi očekivati značajnu fotolizu vodikova peroksida već djelovanjem vidljive svjetlosti [108]. Međutim, pri valnim duljinama fotona većim od 360 nm fotoliza vodikova peroksida je zanemariva. Prema jednadžbi (2.11.) očekujemo kako će fotolizom 1 mola H₂O₂ nastati dvostruko više OH radikala, međutim doseg kvanta zračenja pri 254 nm iznosi svega 0,5 mol Einstein⁻¹ [107]. Povećanjem energije fotona doduše ne dolazi do porasta dosega kvanta zračenja [106]. Nastali OH radikali mogu dalje reagirati s peroksidom prema (2.12.) te (2.13.):



čime nastaju hidroperoksilni (HO₂[•]) radikali. Nastali radikali terminiraju se prema sljedećim reakcijama [107, 109, 110]:



Na učinkovitost fotolize vodikova peroksida osim valne duljine zračenja utječe i pH otopine. U lužnatom mediju dolazi do deprotonacije vodikova peroksida ($\text{p}K_a \approx 11,8$) [111]:

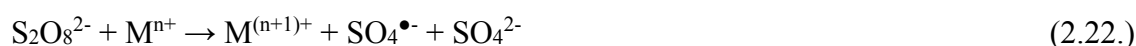


Hidroperoksilni anion (HO_2^-) ima znatno veći ekstinkcijski koeficijent u odnosu na peroksid te uspješno kompetitivno apsorbira UV zračenje. Fotoliza HO_2^- je složen proces s mogućnošću nastanka više radikalskih vrsta no za praktične potrebe može se pojednostavniti reakcijom kojom nastaje hidroksilni radikal te kisik radikal anion ($\text{O}^{\bullet-}$) [107]:



Ujedno sam hidroperoksilni anion djeluje kao hvatač radikala odnosno „scavenger“. U lužnatom mediju vodikov peroksid nije stabilan, pri čemu dolazi do raspada na vodu i kisik. Tako je primjerice pri pH 2 brzina raspada vodikova peroksida približno jednaka nuli, dok pri pH 8 iznosi $1,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ [112]. Stoga lužnati medij najčešće nije pogodan za provedbu procesa fotooksidacije [113].

Sve češći oksidansi u primjeni u procesima fotooksidacije su persulfatne i peroksimonosulfatne soli [114, 115]. Homolitičkim ili kataliziranim raspadom persulfata ili peroksimonosulfata nastaju sulfatni radikali prema jednadžbama:



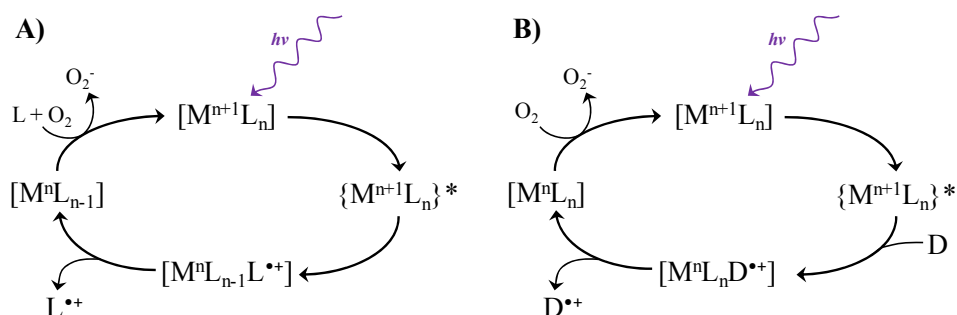
Standardni redoks potencijal sulfatnog radikala je 2,5 V, odnosno neznatno manji od hidroksilnog radikala [115].

2.3.3. Fotokataliza

Procesi fotolize te fotooksidacije zahtijevaju razmjerno veliku energiju UV zračenja, uzevši u obzir rastuću učinkovitost fotooksidacije sa smanjenjem valne duljine zračenja. Posredstvom fotokatalizatora energija aktivacije nastajanja OH radikala može se značajno smanjiti, odnosno fotokataliza omogućava razgradnju onečišćivala s fotonima energije jednake ili manje od UV-A dijela spektra. Fotokataliza se može razlučiti na homogene i heterogene procese, analogno u klasičnoj kemijskoj katalizi.

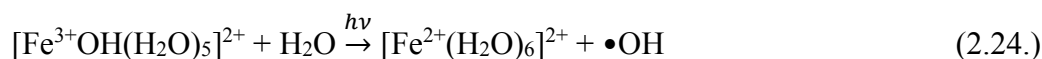
2.3.3.1. Homogena fotokataliza

Homogeni fotokatalitički procesi su najčešće foto-Fenton te Fentonu slični foto-procesi i fotokatalitička ozonacija. Foto-Fenton te Fentonu slični foto-procesi temelje se na fotoredukciji kompleksnih spojeva prijelaznih metala (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , itd.) uz simultanu oksidaciju koordiniranog liganda. Tipičan fotokatalitički ciklus prikazan je Slikom 2.7.



Slika 2.7. Prikaz homogenog fotokatalitičkog ciklusa a) oksidacije metalnog liganda te b) elektron donora [116].

Ukoliko se radi o hidroksu-kompleksu, poput $[\text{Fe}^{3+}\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, tada je oksidirani ligand OH radikal dok u slučaju kompleksa koordiniranog organskim ligandima nastaje organski radikal. Navedeni $[\text{Fe}^{3+}\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ kompleks, stabilan u kiselim uvjetima, podložan je fotoaktivaciji Sunčevim zračenjem prema reakciji (2.24.) [116]:



Ozonom potpomognuta homogena fotokataliza, tj. fotokatalitička ozonacija, doprinosi učinkovitosti procesa dodatnim oksidansom te ukupnim povećanjem oksidacijske moći. Razmjerno visok oksidacijski potencijal ozona ($E^0_{\text{O}_3/\text{O}_2} = 2,07 \text{ V}$) omogućava izravnu razgradnju organskih mikroonečišćivala s kojima ozon može reagirati reakcijom cikloadicije. Djelovanjem UV zračenja ozon oksidira vodu u vodikov peroksid (2.25.):



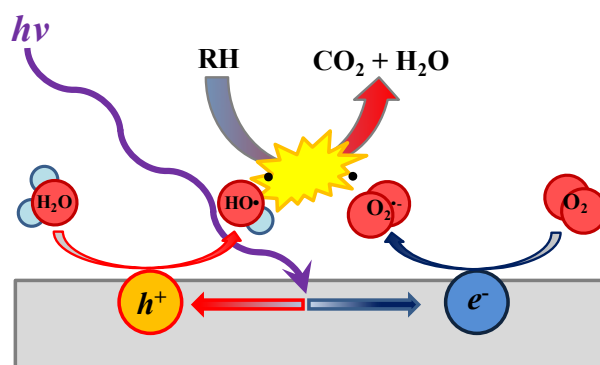
Nastali peroksid može dalje fotolitički ili fotokatalitički u reakciji s metalnim kompleksom proizvesti dodatne OH radikale [117, 118]. Nedostatci homogenih procesa su potreba za radom pri niskim pH vrijednostima, kako bi se spriječilo taloženje hidroksida prijelaznih metala, što za posljedicu ima veće operativne troškove te potreba za uklanjanjem katalizatora nakon procesa [119].

2.3.3.2. Heterogena fotokataliza

Poluvodički materijali okosnica su heterogene fotokatalize, koja se može odvijati na granici faza krutina–kapljevina ili krutina–plin. Najčešće se radi o oksidima prijelaznih metala, poput TiO_2 te ZnO , dok su u znatno manjoj mjeri zastupljeni fosfati, karbidi, sulfidi i nitridi. Nužan preduvjet za općenitu, pojednostavljenu, fotokatalitičku reakciju je apsorpcija kvanta zračenja odgovarajuće energije u fotokatalizatoru, pri čemu dolazi do pobude elektrona (e_{CB^-}) iz valentne (engl. *valence band*, VB) u vodljivu vrpcu (engl. *conduction band*, CB) uz nastanak šupljine (h_{VB^+}) u valentnoj vrpici. Time se dolazi do važnog parametra, energije zabranjene zone (engl. *band gap energy*, E_g). Pojednostavljenom korelacijom (2.26.) može se preko energije zabranjene zone doći do valne duljine fotona potrebne za pobudu fotokatalizatora:

$$\lambda = \frac{h \times c}{E_g} \approx \frac{1240}{E_g} \quad (2.26.)$$

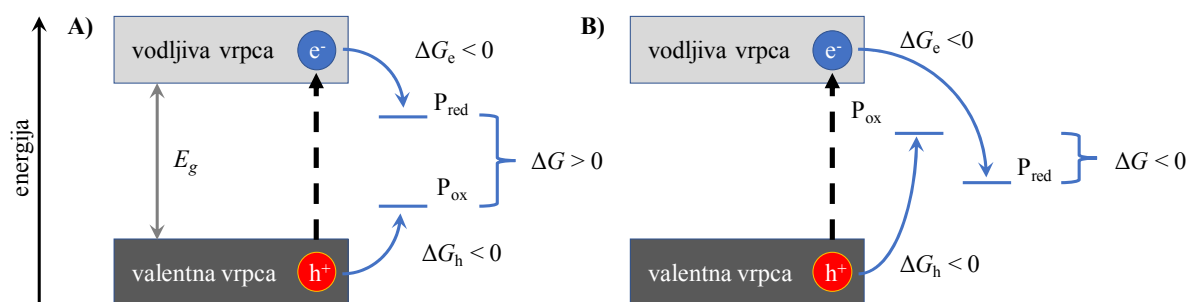
Pri čemu je h Planckova konstanta ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$), a c je brzina svjetlosti u vakuumu ($3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$). Izraz u brojniku (2.26.) možemo aproksimirati s konstantom jednakom 1240, nakon što uzmemo u obzir kako je $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J s}$ te λ izrazimo u nm (10^{-9} m) [120]. U reakcijskom mediju nastali par $e_{\text{CB}^-}/h_{\text{VB}^+}$ može reagirati odgovarajućim redoks reakcijama shematskim prikazanim na Slici 2.8.



Slika 2.8. Shematski prikaz osnovnih reakcijskih mehanizama u fotokatalizi.

Šupljina može oksidirati vodu u $\bullet\text{OH}$ ili izravno molekulu onečišćivala adsorbiranu na površinu fotokatalizatora dok elektron najčešće reducira otopljeni kisik u superoksid radikal anion

(O_2^-). U slučaju TiO_2 fotokatalizatora, oksidacijski potencijal h_{VB}^+ iznosi 2,53 V vs. SVE (standardna vodikova elektroda) pri pH 7 dok redukcijski potencijal e_{CB}^- iznosi -0,52 V [121]. Međutim, nužni preduvjeti za uspješnu fotokatalitičku razgradnju nakon aktivacije fotokatalizatora su: (i) adekvatni energijski položaji oksidiranih i reduciranih vrsti u odnosu na položaje valentne i vodljive vrpce fotokatalizatora te (ii) dovoljno spora rekombinacija fotogeneriranih naboja. Uvjet (i) je zadovoljen ukoliko je redoks potencijal onečišćivala koje se reducira (P_{red}) pozitivniji, tj. pomaknut u anodnom smjeru u odnosu na potencijal vodljive vrpce fotokatalizatora te ukoliko je potencijal onečišćivala koje se oksidira (P_{ox}) negativniji, odnosno pomaknut u katodnom smjeru u odnosu na potencijal valentne vrpce. Zahvaljujući tomu mogu se odvijati fotokatalitičke reakcije koje nisu termodinamički spontane ($\Delta G > 0$). Slučajevi termodinamički nespontane i spontane reakcije prikazani su Slikom 2.9. Stoga se za predviđanje fotokatalitičkih reakcija koriste parcijalne Gibbsove energije, ΔG_e te ΔG_h odgovarajućih prijelaza naboja [122].



Slika 2.9. Elektronska struktura fotokatalizatora uz primjer A) termodinamički nespontane reakcije ($\Delta G > 0$) te B) spontane reakcije ($\Delta G < 0$) tijekom fotokatalize.

Uvjet (ii) zadovoljen je ukoliko fotogenerirani naboji imaju dovoljno dug poluživot kako bi mogli odraditi korisni fotokatalitički rad. Šupljina i elektron imaju izraziti afinitet ka rekombinaciji, pri čemu se oslobađa toplina. Uzevši u obzir kako fotoni uglavnom prodiru do 100 nm u dubinu površine TiO_2 [123], u primjeni se preferiraju nano-čestice fotokatalizatora. Nanočestice su ujedno fotoaktivnije uslijed većeg oksidacijskog i reduksijskog potencijala fotogeneriranih naboja te suzbijanja rekombinacije fotogeneriranih naboja uslijed nastanka električnog polja unutar nanočestice [124]. U slučaju fotokatalizatora aktivnih pod vidljivim zračenjem, važno je imati na umu kako zračenje kraćih valnih duljina ima pogodan učinak na smanjenje rekombinacije naboja [125].

Fotokatalizatori su prema tipu vodljivosti najčešće n-tipa, odnosno većinski nosioci naboja su elektroni. Poluvodiči p-tipa, odnosno poluvodiči sa šupljinama kao većinski nosioci naboja, su relativno rijetki u fotokatalizi, uslijed manje stabilnosti tijekom primjene [126]. Primjerice jedan od najistraživanijih fotokatalizatora p-tipa vodljivosti je Ag_3PO_4 , koji se usprkos maloj širini zabranjene zone od 2,4 eV čini pogodnim materijalom no fotoaktivnost i stabilnost je znatno ograničena otapanjem srebra. Otopljeni Ag^+ ioni djeluju kao „scavengeri“ za fotogenerirane elektrone te u konačnici zasite površinu fotokatalizatora, čime se fotokatalitička aktivnost nepovratno gubi.

Najčešći su fotokatalizatori, metalni oksidi prijelaznih metala te u manjoj mjeri fosfati, karbidi, nitridi te sulfidi. Prednost metalnih oksida je amfoternost, pri čemu im u različitim uvjetima pH površina može biti pozitivno ili negativno nabijena, odnosno protonirana ili deprotonirana, a zahvaljujući tomu mogu adsorbirati širok spektar onečišćivala. Širina zabranjene zone većine metalnih oksida u fotokatalizi (CeO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO) uglavnom je

veća od 3 eV, odnosno aktivni su pod UV zračenjem [127-129]. Iznimke su Bi₂O₃, WO₃ te željezovi oksidi, npr. α-Fe₂O₃, širine zabranjenih zona manjih od 2,5 eV [130-133]. Istražuju se i tzv. kompleksni oksidi, poput vanadata (BiVO₄), volframata (Bi₂WO₆), titanata (La₂Ti₂O₇, SrTiO₃, Sm₂TiO₂), tantalata i niobata (BaTa₂O₆, AgNb₇O₁₈) [132, 134, 135]. Vanadati i volframati su zanimljivi sa stajališta širine zabranjene zone, odnosno širine zabranjene zone manje su 3 eV, čime su aktivni pod vidljivim zračenjem. Međutim, ukoliko je širina zabranjene zone manja od 2,7 V, termodinamički nije moguća oksidacija vode u •OH uzevši u obzir redukcijski potencijal samog •OH. Ostali kompleksni oksidi imaju uglavnom veće širine zabranjene zone, nerijetko veće od 3,5 eV, što ograničava njihovu primjenu u fotokatalitičkoj obradi otpadne vode pod Sunčevim zračenjem [134].

2.3.3.2.1. Titanijev dioksid

Pionirski rad o fotokatalizi na titanijevom dioksidu smatra se radom Fujishime i Honde iz 1972. godine [136]. TiO₂ je od tada do danas ostao *de facto* zlatni standard među fotokatalizatorima zahvaljujući svojoj dobroj aktivnosti, kemijskoj, mehaničkoj i toplinskoj postojanosti, netoksičnosti te prihvatljivoj cijeni. U prirodi prisutni su TiO₂ polimorfi anatas, rutil te brukit, raspona širine zabranjene zone od 3 do 3,3 eV. Pojedinačno se rutil i brukit iznimno rijetko primjenjuju, uslijed veće širine zabranjene zone te manje fotokatalitičke aktivnosti [137]. Postoje i egzotični, visokotlačni polimorfi TiO₂, potencijalno manje širine zabranjene zone, međutim oni su još uvijek uvelike neistraženi [138, 139]. Poznato je kako fotokatalitička aktivnost TiO₂ raste s povećanjem udjela kristaliničnosti tijekom kratkotrajne toplinske obrade do 700 °C, nakon čega nastupa fazna transformacija anatasa u rutil. Usprkos manjoj širini zabranjene zone u odnosu na anatas, rekombinacija fotogeneriranih naboja u rutilu je veća [140]. Iznimku predstavlja komercijalni fotokatalizator, Aeroxide (Degussa) P25, sa sinergističkim omjerom anatasa i rutila. Uzrok većoj aktivnosti Aeroxida je smanjena rekombinacija naboja uslijed transporta fotogeneriranih naboja sa rutila na anatas, pri čemu međufazna granica kristalita anatasa i rutila pokazuje izvanrednu fotokatalitičku aktivnost. Veća aktivnost je tek u manjoj mjeri posljedica manje širine zabranjene zone rutila [141, 142]. Površina TiO₂ u vodenom mediju prekrivena je tzv. titanolnim skupinama (TiOH), koje se očekivano ponašaju amfoterno prema reakcijama (2.27.) i (2.28.):





Temeljem eksperimenata laserske fotoekscitacije TiO_2 , mogu se pretpostaviti sljedeći fotokatalitički mehanizmi na površini TiO_2 s pripadajućim vremenima u Tablici 2.1. [141].

Tablica 2.1. Karakteristične reakcije fotogeneriranih naboja na površini TiO_2 ustanovljene laserskom fotolizom [141].

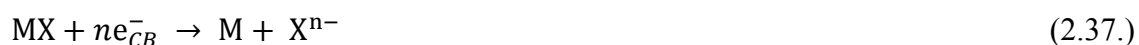
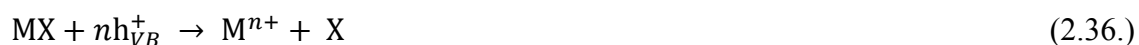
karakteristična reakcija	poluživot	jednadžba br.
hvatanje naboja (engl. <i>charge-carrier trapping</i>)		
$h\nu_{\text{VB}}^+ + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\cdot\text{OH}\}$	10 ns	(2.29.)
$e_{\text{CB}}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \leftrightarrow \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$	100 ps	(2.30.)
$e_{\text{CB}}^- + \text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{III}}$	10 ns	(2.31.)
rekombinacija		
$e_{\text{CB}}^- + \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\cdot\text{OH}\} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	100 ns	(2.32.)
$h\nu_{\text{B}}^+ + \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	10 ns	(2.33.)
prijenos naboja na međufaznoj granici		
$\{>\text{Ti}^{\text{IV}}\cdot\text{OH}\} + \text{P}_{\text{red}} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{P}_{\text{ox}}^+$	100 ns	(2.34.)
$\{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} + \text{P}_{\text{ox}} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{P}_{\text{red}}^-$	> 1 ms	(2.35.)

Iz priloženih poluživota rekombinacija, jasno je kako TiO_2 nema veliku kvantnu učinkovitost uslijed veće brzine rekombinacije u odnosu na prijenos naboja na međufaznoj granici. Prema literaturi, do rekombinacije naboja dolazi u čak 90 % slučajeva [142, 143]. Uz značajnu rekombinaciju, daljnji nedostatak TiO_2 općenito je relativno velika širina zabranjene zone ($E_g \approx 3,0 - 3,3$ eV). Stoga su potrebna određena poboljšanja općenito u sferi fotokatalize, kako bi fotokataliza zaživjela u čim većem opsegu u komercijalnoj primjeni. Konkretno, potrebno je pronaći fotokatalitički materijal koji će biti aktivan u vidljivom dijelu spektra te će imati veću kvantnu učinkovitost. Strategije za postizanje tog cilja su inhibicija rekombinacije naboja te smanjenje širine zabranjene zone, koje bi pojedinačno ili zajednički povećale fotokatalitičku aktivnost.

2.2.3.2.2. Sulfidni fotokatalizatori

Sulfidni fotokatalizatori su zanimljivi sa stajališta cijene, dostupnosti te širine zabranjene zone. Među njima ističu se CdS, CuS, Cu₂S, FeS₂, SnS₂ te ZnS. Za razliku od oksida, sulfidi pokrivaju širok raspon energija zabranjene zone, od 2 eV pa sve do 3,6 eV te mogu biti n i p-tipa vodljivosti. Tipičan predstavnik sulfidnih fotokatalizatora je kadmijev sulfid (CdS), širine zabranjene zone oko 2,4 eV [144]. Premda se CdS pokazao pogodnim primjerice za fotokatalitičku razgradnju tetraciklina u vodi, veliku poteškoću u primjeni predstavlja fotokorozija CdS, čime toksični Cd²⁺ kationi mogu dospjeti u okoliš [145-148].

U poluvodičima šupljine i elektroni izravno sudjeluju u (foto)korozijskim procesima. Korozijska struja poluvodiča, koja ukazuje na brzinu fotokorozije, ograničena je količinom manjinskih nosioca naboja na površini, stoga je korozija u mraku spora. Reakcije anodne i katodne fotokorozije poluvodiča mogu općenito opisati jednadžbama (2.36.) te (2.37.):



Poluvodič može reducirati oksidans, pri čemu se generiraju dodatne šupljine na površini koje mogu potencijalno sudjelovati u anodnoj fotokoroziji. Osvjetljavanjem poluvodiča, stvaraju se dodatni parovi elektron-šupljina koji ubrzavaju fotokoroziju. U elektrolitu mogu se izmjeriti $E_{\text{decomp,p}}$ i $E_{\text{decomp,n}}$, tj. potencijali odgovarajućih reakcija anodne i katodne fotokorozije. Termodinamički uvjeti potrebni za odvijanje fotokorozije su (2.38.) te (2.39.):

$$E < E_{\text{decomp,p}} \quad (2.38.)$$

$$E > E_{\text{decomp,n}} \quad (2.39.)$$

Poluvodič je otporan na anodnu fotokoroziju ukoliko se potreban elektrokemijski potencijal za odvijanje oksidacije nalazi u valentnom pojasu a otporan je na katodnu fotokoroziju ukoliko je potreban potencijal unutar vodljivog pojasa. Dakle, nužan uvjet termodinamičke stabilnosti je položaj potencijala fotokorozijskih polureakcija izvan zabranjene zone. Općenito poluvodiči su najčešće otporniji prema jednoj vrsti fotokorozije. Osvjetljavanjem poluvodiča dolazi do nastajanja Fermijevih kvazinivoa, odnosno uspostavlja se ustaljena, neravnotežna, koncentracija fotogeneriranih naboja. S obzirom kako se ne uspostavlja ravnoteža, elektrokemijski potencijal elektrona i šupljina nije jednak, $E_{F,n} \neq E_{F,p}$.

Za n -tip poluvodiča, $E_{F,p}$ može se aproksimirati jednadžbom (2.40.):

$$E_{F,p} \approx E_F - kT \ln \frac{\Delta}{p_0} \quad (2.40.)$$

Pri čemu je Δ povećanje koncentracije naboja uslijed osvjetljenja, p_0 je koncentracija šupljina u ravnoteži (u mraku), a k je Boltzmannova konstanta. Povećanjem intenziteta svjetlosti, koja će dovesti do povećanja koncentracije fotogeneriranih naboja, može se očekivati smanjenje potencijala Fermijevog kvazinivoa, odnosno smanjenje stabilnosti poluvodiča. Ukoliko se potencijal fotokorozije poluvodiča nalazi izvan područja potencijala elektrolize vode, doći će do redukcije vodika iz vode. U skladu s time, fotokorozija poluvodiča može se spriječiti dodatkom odgovarajućih redoks parova u elektrolit, odnosno redoks parova s nižim potrebnim potencijalom za oksidaciju u odnosu na poluvodič ($E_{red} > E_{dec,p}$).

TiO₂ je otporan na katodnu fotokoroziju jer se potencijal $E_{dec,n}$ nalazi u vodljivom pojasu. No $E_{dec,p}$ se nalazi u zabranjenom pojasu, stoga bi TiO₂ trebao biti podložan anodnoj fotokoroziji. Međutim, zahvaljujući kompetitivnoj reakciji oksidacije kisika iz vode, TiO₂ je stabilan fotokatalizator u vodenom mediju [149]. Za razliku od TiO₂, CdS je podložan intenzivnoj anodnoj fotokoroziji u vodi (2.41.):



Naime, $E_{dec,p} > E_{H_2O/O_2}$, no fotokorozija se može spriječiti dodavanjem sulfidnih soli koje se lakše oksidiraju u nego CdS [150].

Osobito atraktivnim se čini kositrov disulfid (SnS₂), koji je netoksičan, jeftin i u znatnoj mjeri otporan na fotokoroziju. U komparativnim testovima pokazao se znatno stabilnijim u odnosu na CdS [151]. Energija zabranjene zone iznosi oko 2,3 eV, odnosno SnS₂ apsorbira zračenje valnih duljina manjih od 550 nm. Uz otpornost na fotokoroziju, SnS₂ je izuzetno termodinamički i kemijski stabilan u kiselim i neutralnim uvjetima pH [152, 153].

Površina sulfida ponaša se kiselije od oksida te ukoliko zanemarimo površinsku oksidaciju, u točki neutralnog naboja prekrivena je -SH skupinama. Ponašaju se kiselije u odnosu na hidroksilne skupine, koje su prvenstveno zastupljene na površini oksida. Općenite kiselinsko-bazne reakcije površine metalnog sulfida u vodenom mediju možemo prikazati reakcijama (2.42.) te (2.43.) [154-156]:





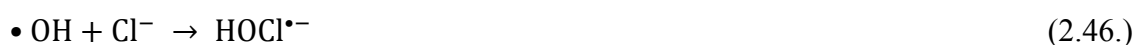
2.3.4. Modifikacije fotokatalizatora s ciljem povećanja fotokatalitičke aktivnosti

Brojni fotokatalizatori, usprkos manjoj širini zabranjene zone, nisu pogodni za primjenu u fotokatalizi uslijed ograničene stabilnosti. Stoga se često pribjegava modifikaciji stabilnih fotokatalizatora, stvaranjem kompozita s fotoaktivnijim, ali manje korozivski stabilnim fotokatalizatorom kako bi se proizveo kompozitni poluvodički materijal koji objedinjuje prednosti oba materijala. Tako primjerice kompozitni fotokatalizator TiO₂-SnS₂ karakterizira stabilnost TiO₂ uz dobru fotoaktivnost SnS₂ u području vidljivog zračenja [157-159].

Međutim, povećanje fotokatalitičke aktivnosti primarnog materijala, najčešće TiO₂, nije ograničeno isključivo stvaranjem kompozita s drugim fotokatalizatorima [160]. Dopiranje plemenitim metalima, grafenom i/ili grafen oksidom te vodljivim polimerima inhibira rekombinaciju [161, 162]. Vodljivi materijali, poput metala, grafena i grafen oksida te vodljivih polimera djeluju kao ponori za e_{CB}^- , inhibirajući time rekombinaciju elektrona i šupljina. Ugradnjom C, N, F, P ili S u kristalnu rešetku TiO₂, odnosno dopiranjem, dolazi do pomaka apsorpcije prema vidljivom dijelu spektra [163]. Nedostatak ovih metoda je često razmjerno velika složenost pripreme, poput depozicije pulsiranim laserom (engl. *pulsed laser deposition*), tretiranja u posebnim atmosferama i sl., premda postoje jednostavnije sol-gel te hidrotermalne metode. Znatan problem predstavlja fotokemijska nestabilnost, uslijed koje dolazi do gubitka dopirajućeg elementa te pada aktivnosti [164]. Modifikacije fotokatalizatora dalje uključuju i senzibilizaciju bojilom (engl. *dye sensitizing*) [165].

2.3.5. Reakcije važnih radikalskih vrsta u foto-razgradnim procesima

Reakcije hidroksilnih radikala u vodenom mediju nisu ograničene isključivo na organske tvari te reakcije između pojedinačnih radikalskih vrsta. Prisutnost otopljenih tvari u realnoj vodi je neizbježna, a najznačajnije su fosfati, karbonati i hidrogenkarbonati, kloridi, nitrati, prirodne huminske tvari (engl. *natural organic matter*, NOM) te hidrogensulfati/sulfati s kojima OH radikal reagira prema reakcijama [96, 166-168]:



Među navedenima, kloridi su jedni od najznačajnijih „scavengera“ $\bullet\text{OH}$. Napad $\bullet\text{OH}$ na organsku molekulu može se općenito odvijati putem reakcija (2.50.) te (2.51.) [169]:

1) oduzimanja protona (vodika)



2) adicije na dvostruku vezu



U slučaju reakcije (2.51.) ukoliko RH predstavlja razgranate alifate, $\bullet\text{OH}$ reagiraju prvenstveno s ugljikom u α položaju uslijed induktivnog efekta [101]. Iz reakcija (2.50.) te (2.51.) vidljiva je dvojna, nukleofilna i elektrofilna priroda OH radikala. Organski radikal, $\text{R} \bullet$, nastao reakcijom (2.50.) dalje najčešće reagira s otopljenim kisikom ili drugom organskom molekulom, što predstavlja reakcije propagacije:



Nastali hidroperoksidi su nestabilni i skloni daljnjoj razgradnji, čime dolazi do propagacije radikalskog lanca [141]:



Tipične reakcije terminacije hidroksilnih radikala prikazane su jednadžbama (2.14.)–(2.16.).

Razgradnja hidroperoksilnim radikalom te superoksid radikal anionom je u znatnoj mjeri manje zastupljena, s obzirom na njihov znatno niži oksidacijski potencijal. Čak štoviše superoksid radikal anion se može ponašati i kao reducens.

2.3.5.1. Detekcija i kvantifikacija reaktivnih vrsta u fotokatalizi

In situ praćenje nastanka $h\nu_B^+/e_{CB}^-$ parova te radikala je izuzetno zahtjevan zadatak, s obzirom na vrlo kratke poluživote, stoga je za njihovu detekciju i kvantifikaciju potrebna skupa i specijalizirana analitička instrumentacija poput elektronske paramagnetske rezonancije (EPR) [170-172]. Situaciju otežavaju i reakcije od interesa u fotokatalitičkim sustavima, primjerice poznato je kako se rekombinacijom $h\nu_B^+/e_{CB}^-$ parova oslobađa toplina, međutim oksidacijom prisutnih tvari također dolazi do oslobađanja topline, stoga je teško razlučiti pojedine doprinose [173]. Pomoću tzv. „probing“ tehnika moguće je pratiti karakteristične produkte koji nastaju u reakcijama s reaktivnim vrstama koje se ponašaju kao „scavengeri“, u tu svrhu koriste se tereftalna kiselina, dimetilsulfoksid (DMSO) i alifatski alkoholi za selektivne reakcije s hidroksilnim radikalima, dok primjerice jodidi, oksalna kiselina, selektivno reagiraju sa šupljinama [174, 175].

2.4. Predviđanje svojstava teorijom funkcionala gustoće

Računalna kemija u posljednjim desetljećima dobiva sve veću važnost u istraživanjima i pronalazi sve širu praktičnu primjenu zahvaljujući povećanju performansi osobnih računala, čime se računalna kemija seli iz domene superračunala na osobna računala. Međutim, ostao je osnovni, gotovo nerješivi, problem računalne kemije – analitičko rješenje Schrödingerove jednadžbe za višeelektronske sustave [176]. Valna funkcija N -elektronskog sustava može se aproksimirati produktom N -funkcija pojedinačnih elektrona prema (2.57.):

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \psi_1(r_1) \cdots \psi_N(r_N) \quad (2.57.)$$

Pri čemu je svaka valna funkcija $\psi_i(r_i)$ zadovoljava jedno-elektronsku Schrödingerovu jednadžbu. Međutim, sustav jednadžbi ubrzo postaje suviše složen za rješavanje, stoga je uvedena aproksimacija atomskih svojstava isključivo na funkciji elektronske gustoće. Thomas i Fermi aproksimirali su sustav elektrona kao idealizirani oblak, u kojem dominiraju klasične Coulombove elektrostatske interakcije. Kinetičku energiju oblaka elektrona pretpostavili su

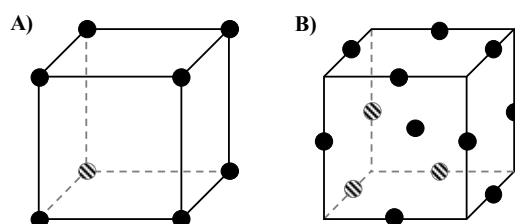
temeljem aproksimacije lokalne gustoće, odnosno kako je doprinos u točki r , u kojoj je gustoća elektrona jednaka $n(r)$, određena kinetičkom energijom homogenog elektronskog plina istovjetne gustoće. Navedena pretpostavka okosnica je svih računalnih metoda, uz Born-Oppenheimerovu aproksimaciju, kojom se zanemaruje vibracija atomske jezgre, uslijed znatno veće tromosti protona i neutrona u odnosu na elektrone. Među metodama izračuna elektronske energije u računalnoj kemiji ističu se Hartree-Fockova aproksimacija te teorija funkcionala gustoće (engl. *density functional theory*, DFT). Hartree-Fockovom metodom do energije osnovnog stanja dolazi se optimizacijom valne funkcije, dok se u DFT metodi primjenjuje funkcional na funkciju gustoće elektrona, čime se dimenzionalnost problema smanjuje s $4N$ na $3N$. Odnosno, ponašanje sustava elektrona može se odrediti iz poznavanja funkcije distribucije elektrona.

Funkcijom distribucije elektrona mogu se predvidjeti struktura i svojstva molekula, bez laboratorijskog eksperimenta (*ab initio*). U razdoblju od 1980. do 2010. teorija funkcionala gustoće istaknula se ne samo kao najpopularnija metoda u računalnoj kemiji, nego i kao najaktivnije područje istraživanja u fizici [177]. Primjerice primjenom DFT-a mogu se predvidjeti fizikalno-kemijska svojstva poput pK_a , apsorpcijski spektri solvativiranih molekula, reakcijski mehanizmi te realistično simulirati interakcije nanočestica sa molekulama otapala te fotoaktivacija [178-181]. Jedan od popularnijih softverskih alata u računalnoj kemiji je *General Atomic and Molecular Electronic Structure System* (GAMESS), koji je korišten u ovoj disertaciji [182]. DFT je korišten za predviđanje adsorpcije farmaceutika na fotokatalizator.

2.5. Statističko planiranje eksperimenata

Uz pomoć statističkog planiranja eksperimenata moguće je u znatnoj mjeri optimizirati vrijeme i resurse potrebno za istraživanje te simultano otkriti interakcije između ispitivanih nezavisnih varijabli, za razliku od klasičnog principa ispitivanja uz pojedinačnu promjenu pojedinih varijabli, odnosno faktora. Statističkim planiranjem eksperimenata konstruira se matrica pokusa, odnosno eksperimentalni plan. Najjednostavniji eksperimentalni plan je tzv. puni faktorski plan (engl. *full factorial design*, FFD) čija se matrica eksperimenata izvodi potenciranjem broja faktora sa razinama, pri čemu će svaki faktor biti ispitan na svaku pojedinu zadanu razinu. Shematski prikaz FFD-a nalazi se na Slici 2.10. A). Tako ćemo primjerice u slučaju dva faktora i tri razine (k), imati sveukupno 8 eksperimenata ($N = 2^k$).

Najčešće se razine izražavaju u tzv. kodiranom obliku, odnosno kao -1, 0, 1 što odgovara minimalnoj, srednjoj i maksimalnoj zadanoj vrijednosti faktora. U slučaju većeg broja faktora i razina FFD eksperimentalni plan postaje nepraktično velik. Primjerice, u slučaju s tri faktora na tri razine FFD eksperimentalni plan će zahtijevati čak 27 ($N = 3^3$) eksperimenata. Tomu je doskočio Box-Behnkenov plan (engl. *Box-Behnken design*, BBD) koji uvelike reducira broj potrebnih eksperimenata, sa 27 na 13. BBD može se isključivo primijeniti ako se radi s tri ili više faktora. Shematski prikaz BBD eksperimentalnog prostora prikazan je Slikom 2.10. B).



Slika 2.10. Usporedba zamišljenih eksperimentalnih prostora za A) FFD sa dvije nezavisne varijable na tri razine te za B) BBD plan s tri nezavisne varijable na tri razine.

Uglovi ploha zamišljenog eksperimentalnog prostora predstavljaju ekstreme zadanih razina, tj. minimum i maksimum. Vidljivo je kako FFD plan uzima u obzir svaku krajnju vrijednost, dok unutar eksperimentalnog prostora BBD-a možemo opisati sferu čija površina prodire kroz plohe. Međuovisnost istraživanih nezavisnih varijabli i njihovih razina istražuje se metodom odzivnih površina (engl. *response surface modelling*, RSM). Međuovisnost pojedinih parametara opisuje se najčešće kvadratnom jednačbom. Metodom analize varijance (ANOVA) razlaže se ukupna varijanca zavisne varijable, s ciljem ispitivanja razlika u aritmetičkim sredinama između pojedinih grupa unutar skupa podataka. Ukupna varijanca zavisne varijable prikazuje zbrojem varijanci promjene pojedinih faktora. Ostatak varijance (engl. *residual*) smatra se slučajnom pogreškom. Analizom varijance izbjegava se uobičajeno mjerenje u triplikacijama. Značaj, odnosno signifikantnost pojedinih parametara u matematičkom modelu istraživanoga procesa određujemo temeljem F omjera te praga značajnosti (p). Ukoliko je F omjer veći od 1 te ukoliko je p vrijednost manja od 0,05, tada se pojedini parametar jednačbe modela procesa smatra utjecajnim [183-185].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Popis kemikalija korištenih prilikom izrade ovog rada prikazan je Tablicom 3.1.

Tablica 3.1. Popis kemikalija korištenih u radu:

naziv (oznaka)	CAS broj	proizvođač	čistoća
2-aminoetanol (MEA)	141-43-5	Merck	p.a.
9-fluorenilmetoksikarbonil klorid (Fmoc-Cl)	28920-43-6	Sigma-Aldrich,	purum.
Aeroxide P25 (TiO ₂ -COMM)	12188-41-9	Evonik (Degussa)	/
acetonitril	75-05-8	J.T. Baker	HPLC
amonijak	1336-21-6	Lach-Ner	25 %, p.a.
amonijev metavanadat	7803-55-6	Sigma Aldrich	p.a.
borna kiselina	10043-35-3	Lach-Ner	p.a.
deksametazon (DXM)	50-02-2	Pliva	API*
diklofenak natrijeva sol (DCF)	15307-79-6	Sigma Aldrich	p.a.
dimetil sulfoksid (DMSO)	67-68-5	Kemika	p.a.
etanol	64-17-5	Carlo Erba Reagenti	96 %, p.a.
fosforna kiselina	7664-38-2	Fluka	80 %, HPLC
huminska kiselina, natrijeva sol (NOM)	68131-04-4	Sigma Aldrich	teh.
kalijev bromid	7758-02-3	Merck	puriss. p.a.
kalijev hidroksid	1310-58-3	Kemika	p.a.
kalijev nitrat	7757-79-1	Kemika	p.a.
karbamazepin (CBZ)	298-46-4	Pliva	API*
klorovodična kiselina	7647-01-0	Carlo Erba Reagenti	37 %, p.a.
kositrov (IV) klorid pentahidrat	7646-78-8	Sigma Aldrich	98 %
Levasil 200/30	/	Obermeier	/
memantin hidroklorid (MEM)	19982-08-2	Pliva	API*
metanol	67-56-1	J.T. Baker	HPLC, MS
MKN-900 (SnS ₂ -COMM)	1315-01-1	MK Impex Corp.	/
mrvljia kiselina	64-18-6	Fluka	p.a.

Tablica 3.1. (nastavak) Popis kemikalija korištenih u radu:

naziv (oznaka)	CAS broj	proizvođač	čistoća
natrijev hidroksid	1310-73-2	Kemika	p.a.
natrijev klorid	7647-14-5	Kemika	p.a.
natrijev nitrat	7631-99-4	Kemika	p.a.
natrijev sulfid nonahidrat	1313-84-4	Sigma Aldrich	60 %
octena kiselina	64-19-7	Fluka	p.a.
perklorna kiselina	7601-90-3	Kemika	60 %, puriss. p.a.
titanijev (IV) butoksid (TBT)	5593-70-4	Acros Organics	97 %
titanijev (IV) izopropoksid (TTIP)	546-68-9	Acros Organics	97 %
tioacetamid (TAA)	62-55-5	Sigma Aldrich	p.a.
vodikov peroksid	7722-84-1	Gram-mol	30 %, p.a.

*API – čistoća pogodna za primjenu u medicini.

Navedene kemikalije su korištene bez dodatnog pročišćavanja, osim ako nije drugačije navedeno u proceduri.

3.2. Sinteza i imobilizacija fotokatalizatora

Sinteza fotokatalizatora obuhvaćala je nekoliko postupaka. Konvencionalnom precipitacijom pripremljen je isključivo SnS₂ (SnS₂-PREC) dok su sol-gel (SG) i hidrotermalnom (HT) metodom pripremljeni pojedinačni TiO₂, SnS₂ te TiO₂-SnS₂ (nano)kompoziti. Kompoziti formirani tijekom imobilizacije (TiO₂-SnS₂-COMM) pripremljeni su miješanjem i homogeniziranjem odgovarajućih odvaga TiO₂-COMM te SnS₂-COMM u tarioniku te sol-gel imobilizacijom, čija je procedura kasnije opisana u tekstu.

Sinteza SnS₂ konvencionalnom precipitacijom, odnosno SnS₂-PREC obuhvaćala je otapanje 2,25 g kositrova (IV) klorida pentahidrata u 100 mL destilirane vode, nakon čega je otopina zakiseljena dodatkom sumporne kiseline na pH ≈ 3, kako bi se suzbila hidroliza kositrova (IV) klorida u kositrov (IV) hidroksid. Potom se, uz stalno miješanje na magnetskoj

miješalici, u svježe pripremljenu otopinu Sn^{4+} polagano dokapavala svježe pripremljena otopina natrijeva sulfida $c(\text{S}^{2-}) = 0,1 \text{ M}$. Neposredno prije pripreme otopine sulfida, ljuskice natrijeva sulfida isprane su s tri obroka hladne destilirane vode preko Büchenrova lijevka i potom osušene u vakuumu pri $60 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 4 h, kako bi se uklonile nečistoće nastale atmosferskom oksidacijom natrijeva sulfida. Ukupan volumen dokapavane otopine natrijeva sulfida iznosio je 65 mL. Nakon dodatka posljednje kapi, nastavljeno je s miješanjem u trajanju od 30 min. Pripremljena suspenzija SnS_2 filtrirana je preko Büchnerova lijevka, isprana s tri obroka destilirane vode, etanolom i potom osušena pri $60 \text{ }^\circ\text{C}$ u vakuum sušioniku u trajanju od 6 sati.

Sol-gel SnS_2 ($\text{SnS}_2\text{-SG}$) pripremljen je sol-gel sintezom, koja je obuhvaćala otapanje 2,25 g kositrova (IV) klorida u otopini etanol:ledena octena kiselina volumnog omjera 20:1, ukupnog volumena 100 mL. U otopinu kositrova (IV) klorida u etanolu/ledenoj octenoj kiselini dodano je 1,205 g TAA. Otopina u Erlenmeyerovoj tikvici stalno miješana magnetskom miješalicom u periodu od tjedan dana, pri čemu je tikvica zaštićena aluminijskom folijom od svjetla. Nastala suspenzija, odnosno gel, je potom kvantitativno prenesena u plastične kivete volumena 15 mL i centrifugirana pri 3500 o min^{-1} u trajanju od 3,5 min u EBA 21 centrifugi (Hettich Zentrifugen, Njemačka). Talog je potom ispran destiliranom vodom i postupak je ponovljen sveukupno triput. Nakon ispiranja talog je kvantitativno prenesen na petrijevu zdjelicu i sušen u vakuumu pri $60 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 6 h.

Sol-gel TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-SG}$) dobiven je sličnom procedurom, no umjesto kositrova (IV) klorida i TAA dodano je isključivo 5 mL TBT u otopinu etanola i ledene octene kiseline. Kompozit $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ ($\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-SG}$) sintetiziran je objedinjavanjem individualnih postupaka za $\text{TiO}_2\text{-SG}$ te $\text{SnS}_2\text{-SG}$, uz razliku kako je odvaga kositrova (IV) klorida i TAA prilagođena stehiometriji potrebnoj za željeni udio SnS_2 u kompozitu.

Za hidrotermalnu sintezu $\text{TiO}_2\text{-HT}$, $\text{SnS}_2\text{-HT}$ te $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ korišteni su istovjetni reagensi kao za SG sintezu. Sinteza je provedena u autoklavu od nehrđajućeg čelika s teflonskim reaktorom volumena 50 mL (YiFun Trade, Kina). Omjeri prekursora, sastav otapala te uvjeti temperatura i trajanje sinteze preuzeti su iz rada Zhang i suradnika [186]. Laboratorijski sušionik UN-55 (Mettler, Njemačka) korišten je za zagrijavanje autoklava u hidrotermalnoj sintezi. Konačna izolacija produkata i ispiranje istovjetna je sol-gel sintezi. Više pojedinačnih šarži iz hidrotermalne sinteze objedinjeno je i usitnjeno u keramičkom tarioniku za potrebe karakterizacije i fotokatalitičkih ispitivanja.

Imobilizacija fotokatalizatora na okrugle staklene nosače provedena je sol-gel metodom rotacijskog nanošenja (engl. *spin-coating*). Procedura za pripremu sol-gel silikatnog veziva

preuzeta je iz rada Kete i suradnika te obuhvaća pripremu zasebnog prekursorskog titanatnog i silikatnog sola [187]. Titanatni sol priprema se hidrolizom 83,3 mL TTIP-a u 262 mL vodene otopine etanola i perklorne kiseline ($\phi_{\text{EtOH}} = 0,026$, $\phi_{\text{HClO}_4} = 0,021$) uz refluks tijekom 48 sati. Hidrolizom 3,72 mL TEOS-a u 2 mL vode, kataliziranom dodatkom 13 μL koncentrirane klorovodične kiseline uz stalno miješanje u trajanju od 1h dobiva se prekursorski silikatni sol. Masena koncentracija fotokatalizatora u konačnom solu iznosi $\gamma_{\text{fotokat.}} = 163 \text{ g L}^{-1}$, a konačni sol sastoji se od prekursorskih solova, Levasila i etanola ($\phi_{\text{TiO}_2 \text{ sol}} = 0,429$, $\phi_{\text{SiO}_2 \text{ sol}} = 0,061$, $\phi_{\text{Levasil}} = 0,102$, $\phi_{\text{EtOH}} = 0,408$). Nakon dodatka fotokatalizatora, suspenzija je homogenizirana u EW-08848-15 ultrazvučnoj kupelji (Cole Parmer, SAD). Tanki film fotokatalizatora na staklenim pločicama ($r = 37,5 \text{ mm}$) dobiven je raspršivanjem alikvota od 750 μL rotacijom podloge na KW-4A *spin coateru* (Chemat Technologies, SAD) pri 1500 o min^{-1} u trajanju od 30 s. Konačno fiksiranje sloja provedeno je zagrijavanjem pločica na $200 \text{ }^\circ\text{C}$ sušionikom u trajanju od 2 h.

3.3. Karakterizacija fotokatalizatora

3.3.1. Kvalitativna identifikacija karakterističnih anorganskih i organskih funkcionalnih skupina

Kvalitativna identifikacija funkcionalnih skupina nečistoća prisutnih u sintetiziranim fotokatalizatorima identificirana je FTIR spektroskopijom na Spectrum One infracrvenom spektrometru s transmisijskom komorom (Perkin Elmer, SAD). Uzorci su razrijeđeni miješanjem s KBr-om u omjeru 1:6 i usitnjavanjem u ahatnom tarioniku. Homogenizirani prašci stlačeni su u pastile hidrauličnom prešom. Infracrveni spektri snimani su u rasponu valnih brojeva od 4000 do 450 cm^{-1} , pri čemu su pojedinačni spektri triput uzorkovani u cijelom rasponu valnih brojeva.

3.3.2. Toplinska postojanost i udio nečistoća

Termogravimetrijska analiza (TGA) poslužila je za kvalitativnu identifikaciju lakohlapljivih nečistoća u fotokatalizatora te za analizu toplinske postojanosti pripremljenih fotokatalizatora. Toplinska analiza izvršena je na Q500 termogravimetru (TA Instruments, SAD). Uzorci fotokatalizatora mase 15 mg odvagani su na platinske posudice, nakon čega su

podvrgnuti zagrijavanju u struji zraka najprije brzinom od 15 °C min⁻¹ do 400 °C, nakon čega je uslijedila izotermna faza u trajanju od 20 min te su ponovno zagrijavani brzinom od 15 °C min⁻¹ do konačne temperature od 500 °C.

3.3.3. Identifikacija kristalnih faza i kristaliničnosti

Rendgenskom difrakcijom identificirane su kristalne faze i pojedinačni stupnjevi kristaliničnosti uzoraka rendgenskim difraktometrom MiniFlex 600 (Rigaku, Japan), opremljenim d/Tex Ultra 1 D silicijskim detektorom, grafitnim monokromatorom te rendgenskom cijevi s bakrenom anodom ($K\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$). Radni napon rendgenske cijevi iznosio je 40 kV a struja 15 mA. Uzorci su pripremljeni usitnjavanjem u ahatnom tarioniku i nanoseni na stakleni nosač.

3.3.4. Fotospektroskopsko određivanje širine zabranjene zone

Spektri su snimani na 650 S UV/Vis spektrofotometru opremljenim integrirajućom sferom (Perkin Elmer, SAD). Uzorci su za potrebe mjerenja reflektancije imobilizirani na staklene pločice prema proceduri opisanoj u potpoglavlju 3.2. Standard barijev sulfat korišten je za korekciju bazne linije prilikom mjerenja. Primjenom Kubelka-Munk teorije određena je širina zabranjene zone iz difuznih refleksijskih spektara imobiliziranih fotokatalizatora na staklenim pločicama:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K_s}{S} \quad (3.1.)$$

pri čemu R predstavlja izmjerenu reflektanciju, K_s predstavlja apsorpciju uzorka a S je koeficijent raspršenja [188].

3.3.5. Morfologija površine i kvalitativna analiza sastava fotokatalizatora

Morfološke karakteristike površina fotokatalizatora snimljene su pod pretražnim elektronskim mikroskopom s emisijom polja JSM7100f (JEOL, Japan). X-Max 80 (Oxford Instruments, UK) disperzivnim spektroskopom rendgenskih zraka (EDX) kvalitativno je

analiziran elementarni sastav fotokatalizatora. Uzorci su nanoseni na vodljivu grafitnu traku te su snimani bez prethodnog naparivanja.

3.3.6. Određivanje specifične površine fotokatalizatora

Izotermnom adsorpcijom i desorpcijom dušika, odnosno B.E.T. (Brauner-Emmett-Teller) metodom, određena je specifična površina fotokatalizatora na Gemini 2380 analizatoru (Micromeritics, SAD). Uzorci su pripremljeni izlijevanjem sola za imobilizaciju na aluminijsku foliju u tankom filmu te su podvrgnuti istovjetnim uvjetima fiksiranja opisanim u poglavlju 3.2. Potom su usitnjeni i homogenizirani u tarioniku.

3.3.7. Elektrokemijska karakterizacija poluvodičkih svojstava

Elektrokemijska karakterizacija provedena je u troelektrodnoj ćeliji, s radnom titanijevom elektrodom na koju je sol-gel tehnikom nanosen film fotokatalizatora, platinskom protuelektrodom te Ag/AgCl referentnom elektrodom. Titanijeva elektroda smještena je u teflonski nosač, pri čemu je 1 cm² radne elektrode bio u kontaktu s elektrolitom. Kao elektrolit korištena je 3 % otopina NaCl bez ili s dodatkom 100 μM DCF-a. Za potrebe elektrokemijske karakterizacije korišteni su 1287 potenciostat/galvanostat te analizator frekvencija FRA 1260 (Solartron Analytical, UK).

Struktura međufazne granice poluvodič|elektrolit određena je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) pri potencijalu otvorenog kruga, E_{ocp} , u rasponu frekvencija od 100 kHz do 5 mHz s amplitudom superponiranog izmjeničnog napona od ± 5 mV. Prema eksperimentalnim podacima modelirani su odgovarajući ekvivalentni krugovi u ZView softveru, pri čemu su ostvarene vrijednosti $\chi^2 < 0,005$, odnosno pogreške određenih parametara su u rasponu od 1 do 3 %.

3.3.8. Gravimetrijsko određivanje udjela SiO₂, TiO₂ te SnS₂ u imobiliziranom filmu

Udjeli veziva i fotokatalizatora u konačnom solu za imobilizaciju te udio pojedinačnih poluvodiča u fotokatalizatoru određeni su gravimetrijski. Konačni sol izliven je u tankom sloju na aluminijsku foliju te je zagrijan na 200 °C u trajanju od 2 h. Nakon hlađenja dobiveni prah je dodatno usitnjen i homogeniziran u keramičkom tarioniku. Odvaga uzorka od 50 mg kvantitativno je prenesena u prethodno žaren i izvagan keramički lončić. U lončić je potom dodano 1 g kalijeva piro-sulfata (K₂S₂O₇). Za potrebe analize piro-sulfat je pripremljen taljenjem kalijeva bisulfata (KHSO₄) dobivenog neutralizacijom vodene otopine kalijeva hidroksida sa sumpornom kiselinom. Smjesa uzorka i piro-sulfata se potom zagrijavala nad slabim plamenom kako bi došlo do polaganog taljenja piro-sulfata. Nakon 30 min grijanja talina je ohlađena i dodano je par kapi koncentrirane sumporne kiseline, potom je nastavljeno sa zagrijavanjem. Nakon prestanka razvijanja SO₃, temperatura lončića postepeno je podizana do temperature žarenja. Nakon žarenja, lončić je prenesen u 0,1 M sumpornu kiselinu kojom je uz pomoć ultrazvuka otopljen topljivi dio skrućene taline. Talina je dispergirana i otopljena ultrazvučnom homogenizacijom u trajanju od 30 min. Masa, odnosno udio, SiO₂ određen je spaljivanjem gravimetrijskog filter papira s filter kolačem nastalim filtriranjem suspenzije kroz kvantitativni filter papir zelene vrpce. Potom je u alikvot filtrata dodano par kapi koncentrirane otopina amonijaka. Suspenzija je ponovno filtrirana te je ponovljen postupak spaljivanja u keramičkom lončiću. Ostatak nakon žarenja odgovara masi TiO₂ u kompozitu te vezivu. Udio TiO₂ u vezivu određen je zasebnom gravimetrijskom analizom samog veziva, bez fotokatalizatora istovjetnim postupkom. U alikvot filtrata dobivenog tijekom analize TiO₂ dodano je nekoliko zrnaca ispranog i suhog natrijeva sulfida te je ponovljen prethodno opisan postupak filtriranja, spaljivanja te žarenja. SnO₂ dobiven žarenjem je ekvimolaran SnS₂ u fotokatalizatoru.

3.3.9. Određivanje točke nultog naboja

Točka nultog naboja (engl. *point of zero charge*, PZC) određena je potenciometrijskom titracijom. Za mjerenje pH korišten je pH/LF 12 uređaj (Shott, Njemačka). Suspenzija fotokatalizatora masene koncentracije 1 g L⁻¹ u 0,1 M KNO₃ zakiseljena je s 0,01 M HNO₃ u 0,1 M KNO₃ te homogenizirana ultrazvukom u trajanju od 30 min. Zatim je suspenzija titrirana s 0,01 M KOH u 0,1 M KNO₃, pri čemu su zabilježene vrijednosti pH te utroška hidroksida.

3.4. Istraživanje fotokatalitičke aktivnosti za razgradnju farmaceutika pod simuliranim Sunčevim zračenjem

3.4.1. Izvedba fotokatalitičkog reakcijskog sustava i fotokatalitičkih eksperimenata

Pločice s imobiliziranim fotokatalizatorom smještene su u šaržni fotoreaktor s vodenim plaštom. Radni volumen otopine u reaktoru iznosi je 90 mL. Tresilicom Neolab DOS-20S miješana je otopina tijekom provedbe eksperimenata pri 90 o min^{-1} . Izvor svjetlosnog zračenja je ksenonska elektrolučna svjetiljka XBO (Osram, Njemačka), nominalne snage 450 W, smještena u kućištu (Oriel/Newport, SAD) opremljenim s kolimirajućom optikom i AM 1.5G, tzv. *airmass*, filtrom. Tijekom provedbe eksperimenata ukupna snaga izvora zračenja regulirana je na 425 W pomoću 69920 elektrolučnog napajanja (Oriel/Newport, SAD). Izvedba sustava prikazana je Slikom 3.1.



Slika 3.1. Fotoreaktor smješten pod kolimirani izvor simuliranog Sunčevog zračenja.

Intenzitet zračenja u visini reaktora izmjeren je CMP21 piranometrom (Kipp&Zonen, Nizozemska) a iznosio je $124,78 \pm 0,11 \text{ mW cm}^{-2}$ u visini reaktora. Intenzitet UV-A dijela zračenja određen je radiometrom s UVX-36 osjetilom (UVP, SAD) te je iznosio $2,01 \text{ mW cm}^{-2}$. Provedba fotokatalitičkih eksperimenata pod simuliranim Sunčevim zračenjem podijeljena je u dvije zasebne faze: (i) period adsorpcije u mraku ($t = -30 \text{ min}$) na tresilici te (ii) period osvjetljenja, odnosno provedbe fotokatalitičke reakcije.

Za kvantifikaciju koncentracije $\bullet\text{OH}$, korišten je DMSO kao selektivan „trapping“ reagens [189, 190]. Za usporedbu učinkovitosti stvaranja OH radikala komercijalnih i pripremljenih fotokalizatora korišten je anularan fotoreaktor s centralno smještenom kvarcnom kivetom i Pen-Ray UV-A ($\lambda = 365 \text{ nm}$) svjetiljkom (UVP, SAD), kako bi se umanjio problem prijenosa tvari i energije. Masena koncentracija fotokatalizatora u vodenoj otopini iznosila je $\gamma = 1 \text{ g L}^{-1}$ dok je $c_{\text{DMSO}} = 1 \text{ mM}$.

3.4.2. Kromatografske analize

Koncentracije farmaceutika u eksperimentima praćene su tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti uz detekciju nizom dioda (engl. *diode array detection*, DAD) sa sustavima serije LC-10 te LC-20 *Prominence* (Shimadzu, Japan). Kromatografski sustav serije 10 sastoji se od SCL-10Avp kontrolera, binarnih LC-10ADvp pumpi, DGU-14A otplinjača te SPD-M10Avp DAD detektora. *Prominence* sustav opremljen je SIL-10AF automatskim uzorkivačem, binarnim LC-20A pumpama, DGU-20A5R otplinjačem, CTO-20A termostatom kolone te SPD-M20A detektorom. U oba kromatografska sustava korišteni su ColumnSaver 0,5 μM filtri (Supelco, SAD) na ulazu kolona. Sve vodene faze korištene u kromatografskim analizama pripremljene su u ultračistoj vodi električne otpornosti $\varphi = 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ dobivenoj Direct-Q 3 UV sustavom (EMD Millipore, SAD).

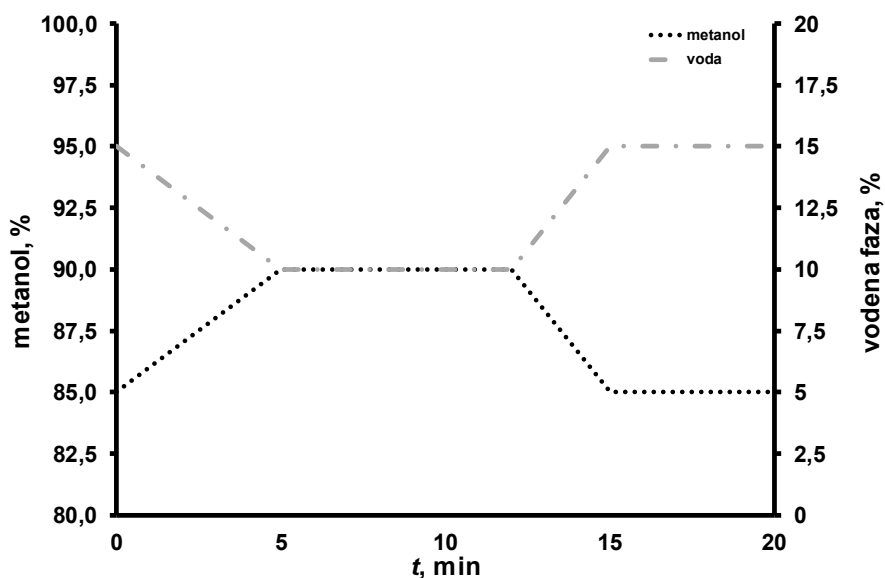
3.4.2.1. Metoda za kvantifikaciju diklofenaka

Mobilna faza u kromatografskoj separaciji diklofenaka i razgradnih produkata sastojala se od 0,1 % mravlje kiseline u vodi te metanola. Volumni omjer vodene i organske faze iznosio je 30:70 uz protok od 1 mL min^{-1} . Korištena je Nucleosil C18 RP kolona

dimenzija 250×4,6 mm te promjera punila 5 μm (Macherey Nagel, Njemačka). Diklofenak je praćen na valnoj duljini $\lambda = 276$ nm.

3.4.2.2. Metoda za kvantifikaciju memantina

Memantin je kvantificiran neposredno pomoću derivatizacije s Fmoc–Cl. Derivatizacija se provodila dodatkom 225 μL uzorka u vialu u koju je prethodno dodan alikvot 50 μL 0,5 M boratnog pufera (pH 9,5) te 25 μL alikvot 1 mM MEA. Otopina je potom homogenizirana MX-S vorteks tresilicom (Dragonlab, Kina). Potom je u otopinu dodano 50 μL 0,06 M Fmoc–Cl u acetonitrilu čime je nastala mliječno-bijela suspenzija, koja je ponovno homogenizirana u trajanju od 1 min. Nakon homogenizacije dodano je 350 μL otopine acetonitrila i metanola u volumnom omjeru 7:1. Bistra otopina stabilna je u periodu od nekoliko sati pri sobnim uvjetima. Kromatografsko razdvajanje ostvareno je na Zorbax Eclipse Plus C18 koloni, dimenzija 250×4,6 mm i promjera punila od 5 μm (Agilent, SAD), gradijentnom elucijom s mobilnom fazom sastavljenom od metanola i vode, uz protok od 1 mL min⁻¹. Gradijent mobilne faze prikazan je Slikom 3.2. Derivatizirani MEA i MEM praćeni su na valnoj duljini $\lambda = 265$ nm.



Slika 3.2. Prikaz udjela vodene i organske faze tijekom gradijente elucije memantina.

3.4.2.3. Metoda za kvantifikaciju deksametazona, diklofenaka i karbamazepina

Mobilna faza sastojala se od 0,1 % mravlje kiseline u vodi te metanola. Korištena je gradijenta elucija, s početnim volumnim omjerom vodene i organske faze od 50:50, koji je zatim postepeno povećavan do 30:70 u 10. minuti, nakon čega je u 11. minuti vraćen početni udio od 50:50. Protok je iznosio 1 mL min⁻¹. Korištena je Nucleosil C18 RP kolona. Diklofenak i deksametazon praćeni su na valnoj duljini $\lambda = 276$ nm, dok je karbamazepin praćen pri $\lambda = 254$ nm.

3.4.2.4. Metoda za kvantifikaciju dimetil sulfoksida

Dimetil sulfoksid kvantificiran je separacijom na Nucleosil C18 RP koloni mobilnom fazom sastavljene od 0,1 % mravlje kiseline u vodi te metanola, u volumnom omjeru vodena:organska faza od 0,95:0,05 pri ukupnom protoku od 0,9 mL min⁻¹. DMSO je praćen pri valnoj duljini $\lambda = 207$ nm.

3.4.3. Mjerenje ukupnog sadržaja organskog ugljika

Doseg mineralizacije, odnosno oksidativne razgradnje onečišćivala do CO₂ i H₂O određivan je mjerenjem organskog ugljika sa analizatorom organskog ugljika TOC-VCPN (Shimadzu, Japan). Korištene su dvije metode: mjerenje ukupnog ugljika (engl. *total carbon*, TC) te ukupni organski ugljik koji se ne može pročistiti (engl. *non-purgeable organic carbon*). U oba slučaja ugljik se kvantificira mjerenjem IR apsorpcije CO₂ nastalog spaljivanjem uzorka u katalitičkom reaktoru u struji sintetskog zraka pri 680 °C. Međutim, u slučaju NPOC-a uređaj prije ubrizgavanja u reaktor uzorak zakiseljava dodatkom 5 % 0,1M HCl te ga propuhuje sintetskim zrakom u trajanju od 3 min.

3.4.4. Određivanje vodikova peroksida

Koncentracija vodikova peroksida, korištenog kao oksidansa u eksperimentima, praćena je spektrofotometrijski mjerenjem intenziteta obojenja peroksovanadatnog kompleksa koji nastaje reakcijom vodikova peroksida i metavanadata u kiselom mediju pri $\lambda = 450$ nm

[191]. Intenzitet obojena mjeren je na Lambda EZ 201 UV/Vis spektrofotometru (Perkin Elmer, SAD).

3.4.5. Određivanje kemijske i biokemijske potrošnje kisika

Za spektrofotometrijsko određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK) i biokemijske potrošnje kisika nakon pet dana inkubacije (BPK₅) korišteni su analitički kitovi LCK 414 te LCK 554 zajedno sa spektrofotometrom DR 2800 opremljenim čitačem bar-kodova (Hach Lange, Njemačka). Mjerna područja kitova iznose 5 do 60 mg L⁻¹ KPK te 0,5 do 12 mg L⁻¹ za BPK. Za termostatiranje KPK kitova korišten je DRB 200 termoblok (Hach Lange, Njemačka), a za inkubaciju BPK₅ kitova LT 20 termostat (Hach Lange).

3.4.6. Određivanje toksičnosti

Toksičnost modelne otopine tijekom fotokatalitičke razgradnje praćena je na morskim bioluminiscentnim bakterijama *Vibrio fischeri* prema normi ISO 11348-2. Korištene su liofilizirane bakterije komercijalno dostupne kao BioFix Lumi kit (Macherey Nagel, Njemačka). EC₅₀ vrijednost ispitane su pripremom geometrijskih razrijeđenja otopina. Inhibicija bioluminescencije kvantificirana je BioFix Lumi 10 luminometrom (Macherey Nagel, Njemačka).

3.5. Modeliranje adsorpcije farmaceutika na fotokatalizator

Ispitivanje afiniteta adsorpcije farmaceutika na nanočesticu fotokatalizatora provedeno je proračunima promjene energije u samostalnim sustavima nanočestice fotokatalizatora i molekule farmaceutika te u sustavu u kojemu su u međusobnoj interakciji primjenom teorije funkcionala gustoće prema jednadžbi (3.2.) [192-194]:

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{API}} + E_{\text{fotokat}}) - E_{\text{API+fotokat}} \quad (3.2.)$$

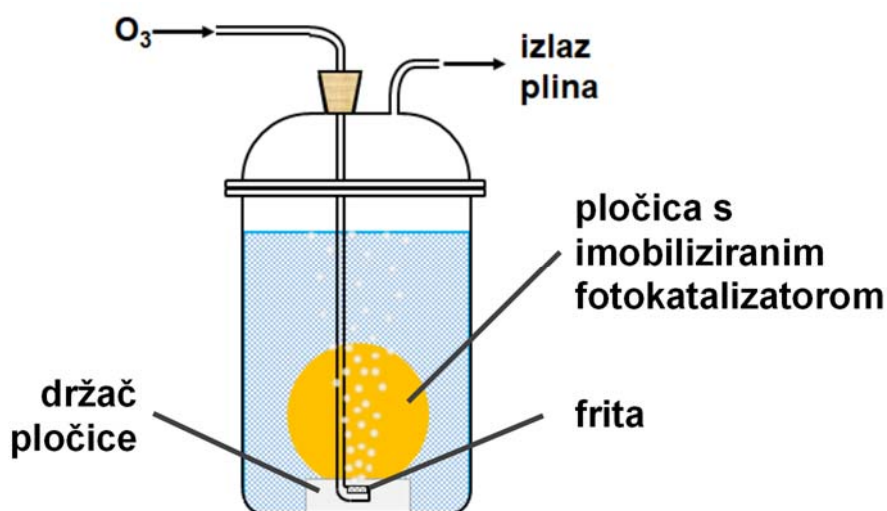
Pri čemu E_{ads} odgovara promjeni energije uslijed adsorpcije, E_{API} je energija slobodne molekule farmaceutika, E_{fotokat} je energija slobodne čestice fotokatalizatora a $E_{\text{API+fotokat}}$ je ukupna energija u sustavu farmaceutik–fotokatalizator. Proračuni su izvedeni u GAMESS

programu, dok su ulazne datoteke za GAMESS i rezultati tj. izlazne datoteke vizualizirane u ChemBio3D softverskom paketu (Perkin Elmer, SAD). Svi proračuni temeljeni su na PBE0 hibridnom funkcionalu gustoće uz 3-21+G skup osnovnih funkcija.

3.6. Toplinska i kemijska reaktivacija fotokatalizatora

Toplinska reaktivacija provedena je u električnoj mufolnoj peći LP07 (Instrumentaria) prema uvjetima zadanim eksperimentalnim planom u rasponu temperatura od 200 do 350 °C te u trajanju od 2 do 4 h. Nakon zadanog vremena, imobilizirani fotokatalizatori su pažljivo ohlađeni na sobnu temperaturu kako bi se izbjeglo pucanje staklenih nosača.

Kemijska reaktivacija ozonacijom provedena je u vodenom mediju. Imobilizirani fotokatalizatori smješteni su na poseban nosač i postavljeni u šaržni reaktor. Potom je reaktor napunjen sa 600 mL deionizirane vode. Ozon je proizveden iz stlačenog kisika čistoće >99,5 % (Uljanik tehnički plinovi) u ozon generatoru OL80W/FM (Ozone Lab, Kanada). Izlazna struja plina pojen je u reaktor preko sinter-frite smještene na dnu reaktora, u neposrednoj blizini imobiliziranog fotokatalizatora.



Slika 3.3. Shematski prikaz konfiguracije reaktora za kemijsku reaktivaciju fotokatalizatora ozonom s uronjenom pločicom.

3.7. Plan i provedba eksperimenta

Izvedbu eksperimenata možemo podijeliti u nekoliko faza:

- i. sinteza i karakterizacija fotokatalizatora s fokusom na SnS₂;
- ii. odabir metode sinteze TiO₂-SnS₂ nanokompozita na temelju provedenih karakterizacija materijala;
- iii. istraživanje fotokatalitičke učinkovitosti referentnog TiO₂-COMM te TiO₂-SnS₂-HT pod simuliranim Sunčevim zračenjem za razgradnju DCF-a;
- iv. istraživanje fotokatalitičke učinkovitosti referentnog TiO₂-COMM te TiO₂-SnS₂-HT pod simuliranim Sunčevim zračenjem za razgradnju MEM-a;
- v. istraživanje promjene okolišnih pokazatelja (UOU, BPK₅, KPK) tijekom fotokatalitičke obrade vode opterećene DCF-om, solima i NOM-om; te složenom matricom više farmaceutika, NOM-a i soli;
- vi. istraživanje aktivnosti procesa solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂ u ponovljenim ciklusima te učinak toplinske i kemijske reaktivacije na obnovu aktivnosti.

Statistički eksperimentalni pristup temeljen na punom faktorskom ili Box-Behnkenovom planu, ovisno o broju faktora, korišten je u planiranju eksperimenata. Tablicama 3.2. – 3.6. prikazani su eksperimentalni planovi korišteni u istraživanju u sklopu ove disertacije.

Tablica 3.2. Eksperimentalni plan prema 3² FFD matrici s kodiranim faktorima i realnim varijablama za referentni solar/TiO₂-COMM/H₂O₂ proces razgradnje DCF-a:

Br. eksp.	kodirani faktori		varijable	
	X ₁	X ₂	pH	[H ₂ O ₂], mM
1	-1	-1	4	0,5
2	0	-1	5,5	0,5
3	1	-1	7	0,5
4	-1	0	4	2,75
5	0	0	5,5	2,75
6	1	0	7	2,75
7	-1	1	4	5
8	0	1	5,5	5
9	1	1	7	5

Tablica 3.3. Eksperimentalni plan prema BBD matrici s kodiranim faktorima i realnim varijablama za solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂ proces razgradnje DCF-a:

Br. eksp.	kodirani faktori			varijable		
	X_1	X_2	X_3	pH	[H ₂ O ₂], mM	w(SnS ₂), %
1	-1	-1	0	4,0	0,5	27,5
2	1	-1	0	7,0	0,5	27,5
3	-1	1	0	4,0	5	27,5
4	1	1	0	7,0	5	27,5
5	-1	0	-1	4,0	2,75	5
6	1	0	-1	7,0	2,75	5
7	-1	0	1	4,0	2,75	50
8	1	0	1	4,0	2,75	50
9	0	-1	-1	5,5	0,5	5
10	0	1	-1	5,5	5	5
11	0	-1	1	5,5	0,5	50
12	0	1	1	5,5	5	50
13	0	0	0	5,5	2,75	27,5
14	0	0	0	5,5	2,75	27,5
15	0	0	0	5,5	2,75	27,5

Tablica 3.4. Eksperimentalni plan prema FFD matrici s kodiranim faktorima i realnim varijablama za solar/TiO₂-SnS₂-HT proces razgradnje DCF-a te MEM-a:

Br. eksp.	kodirani faktori		varijable	
	X_1	X_2	pH	w(SnS ₂), %
1	-1	-1	4	5
2	0	-1	5,5	5
3	1	-1	7	5
4	-1	0	4	27,5
5	0	0	5,5	27,5
6	1	0	7	27,5
7	-1	1	4	50
8	0	1	5,5	50
9	1	1	7	50

Tablica 3.5. Eksperimentalni plan prema FFD matrici s kodiranim faktorima i realnim varijablama za toplinsku reaktivaciju TiO₂-SnS₂-HT fotokatalizatora:

Br. eksp.	kodirani faktori		varijable	
	X_1	X_2	$T, ^\circ\text{C}$	t, h
1	-1	-1	200	2
2	0	-1	275	2
3	1	-1	350	2
4	-1	0	200	3
5	0	0	275	3
6	1	0	350	3
7	-1	1	200	4
8	0	1	275	4
9	1	1	300	4

Tablica 3.6. Eksperimentalni plan prema FFD matrici s kodiranim faktorima i realnim varijablama za kemijsku reaktivaciju TiO₂-SnS₂-HT fotokatalizatora:

Br. eksp.	kodirani faktori		varijable	
	X_1	X_2	$[\text{O}_3], \text{mM min}^{-1}$	t, min
1	-1	-1	0,10	10
2	0	-1	0,35	10
3	1	-1	0,60	10
4	-1	0	0,10	35
5	0	0	0,35	35
6	1	0	0,60	35
7	-1	1	0,10	60
8	0	1	0,35	60
9	1	1	0,60	60

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Odabir sinteze fotokatalizatora temeljem karakterizacije

Pogodni poluvodički materijali mogu se izabrati na temelju karakterizacije materijala. Za uspješnu primjenu u fotokatalitičkoj obradi voda onečišćenih farmaceuticima pod (simuliranim) Sunčevim zračenjem, poželjne značajke fotokatalitičkog materijala su:

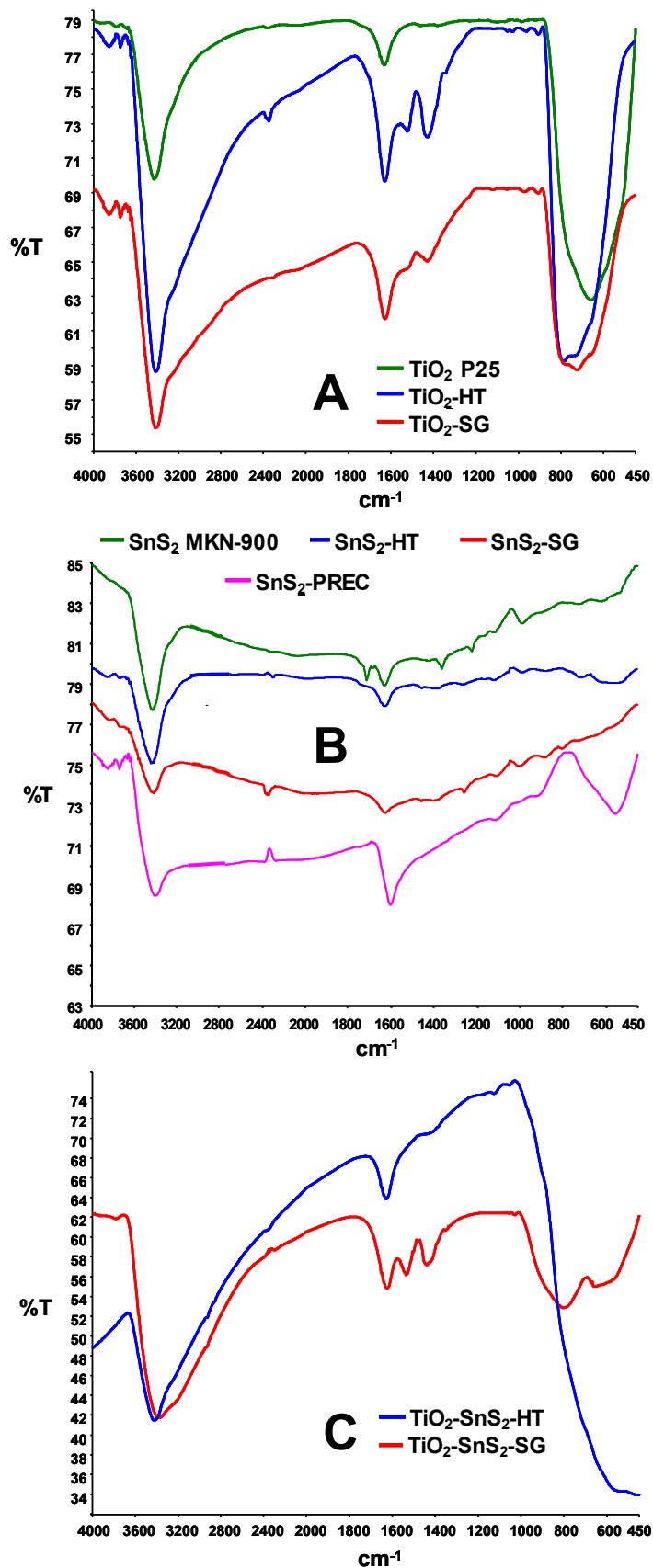
- i. širina zabranjene zone manja od 3,2 eV;
- ii. kemijski stabilan u širokom području pH;
- iii. fotostabilan u vodenom mediju;
- iv. rekombinacija fotogeneriranih naboja mora biti dovoljno spora.

Prvi uvjet posljedica je spektralnih značajki Sunčeve svjetlosti na zemaljskoj površini, odnosno malog udjela energije UV zračenja u ukupnom spektru, o čemu je bilo riječi u potpoglavlju 2.1.1. o fotolizi. Stabilnost pri širokom području pH važno je primjensko svojstvo, koje ujedno i sprječava onečišćenje vode metalnim ioima koji se otapaju iz kristalne rešetke. Primjerice nestabilnost CdS-a u vodenom mediju uvelike ograničava njegovu primjenu kao fotokatalizatora, usprkos fotoaktivnosti u vidljivom dijelu spektra [195, 196]. Međutim, radi se o značajci koja je neovisna o uvjetima osvjetljenja, dok je fotostabilnost dinamički parametar, koji uz pH, ovisi o intenzitetu svjetlosti te prisutnosti određenih tvari [197]. Govora o rekombinaciji naboja bilo je u potpoglavlju 2.3.3.2.1., radi se o neizbježnom procesu koji je potrebno čim više inhibirati za ostvarenje zadovoljavajuće učinkovitosti. Karakterizacijom materijala možemo ustanoviti ili barem pretpostaviti, zadovoljava li fotokatalitički materijal ili kompozit navedene uvjete.

4.1.1. Karakterizacija FTIR spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom

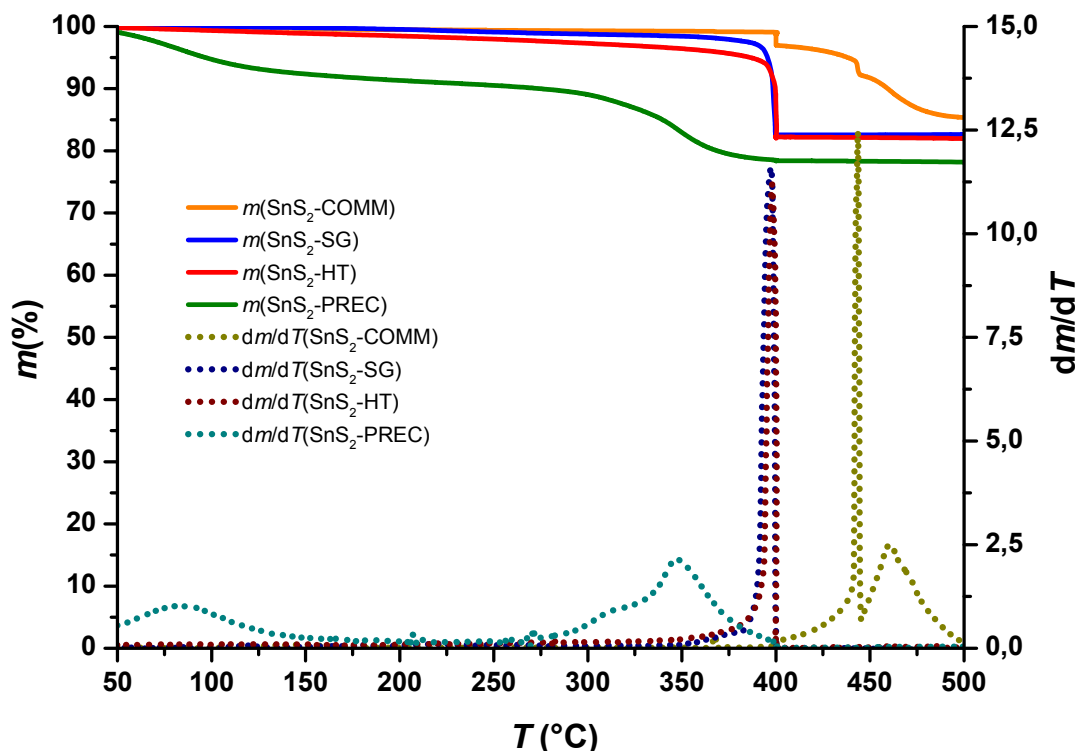
Pojedinačni fotokatalizatori i kompoziti najprije su analizirani FTIR te TGA tehnikama kako bi se ustanovila čistoća te u slučaju TGA i toplinska postojanost, s ciljem preliminarne selekcije načina sinteze. Usporedba snimljenih FTIR spektara sintetiziranih i komercijalnih fotokatalizatora prikazana je Slikom 4.1. FTIR analizom sintetiziranog TiO₂ ustanovljena je prisutnost karakterističnih i očekivanih apsorpcijskih vrpce za TiO₂, u što se možemo uvjeriti usporedbom s Aeroxide P25. Konkretno, široke vrpce pri valnim brojevima od 450 do 800 cm⁻¹ odgovaraju istežanjima Ti-O te Ti-O-Ti [198]. Doduše spektri ukazuju na

prisutnost organskih nečistoća, što je najvjerojatnije posljedica nepotpune hidrolize organskog prekursora, titanijeva (IV) butoksida, tijekom sol-gel te hidrotermalne sinteze [199, 200]. U spektru $\text{TiO}_2\text{-SG}$ prisutna su i Ti-O-C istezanja pri $1450\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. Analiza spektara SnS_2 ukazuje na postojanje slabih apsorpcijskih vrpca Sn-S veza pri 630 cm^{-1} u svim uzorcima [201]. Uzorak dobiven konvencionalnom precipitacijom tj. $\text{SnS}_2\text{-PREC}$ posjeduje jasno izražen maksimum pri malim valnim brojevima, što se ne može pripisati isključivo Sn-S već potencijalno i Sn-O istezanjima. S obzirom na veću razliku atomskih masa Sn i O, u odnosu na Sn i S može se očekivati snažnija apsorpcija upravo Sn-O te posljedično intenzivnija vrpca. Prisutnost Sn-O istezanja u $\text{SnS}_2\text{-PREC}$ nisu iznenađujuća, uzevši u obzir kako je Na_2S korišten za njegovu sintezu izrazito reaktivan te je posljedično, čak i kao komercijalni reagens, poprilično niske čistoće (60 %). Premda je Na_2S ispiran i sušen neposredno prije sinteze, nije dobivena zadovoljavajuća čistoća. Na_2S korišten u radu je u obliku listića, žućkaste boje. Ispiranjem i sušenjem u vakuum listići pobijele no već kratkotrajnim izlaganjem na zraku dolazi do oksidacije i povratka žute boje. Modifikacijom postupka sinteze $\text{SnS}_2\text{-PREC}$ propuhivanjem otopine Sn^{4+} s H_2S ostvarili bi se zasigurno bolji rezultati, međutim danas sa sigurnosnog aspekta korištenje Kippova aparata s ciljem proizvodnje H_2S nikako nije prihvatljivo. U svim uzorcima evidentan je trag adsorbirane vode, na što ukazuje široki maksimum OH grupa povezanih vodikovim vezama na valnim brojevima od 3700 do 3100 cm^{-1} , međutim uzorci su najvjerojatnije dodatno onečišćeni vodom prilikom izrade pastila, odnosno došlo je do adsorpcije dodane vode (vlage) iz atmosfere na KBr.



Slika 4.1. Usporedba FTIR spektara: a) pojedinačnih TiO_2 , b) pojedinačnih SnS_2 te c) kompozitnih TiO_2 - SnS_2 fotokatalizatora.

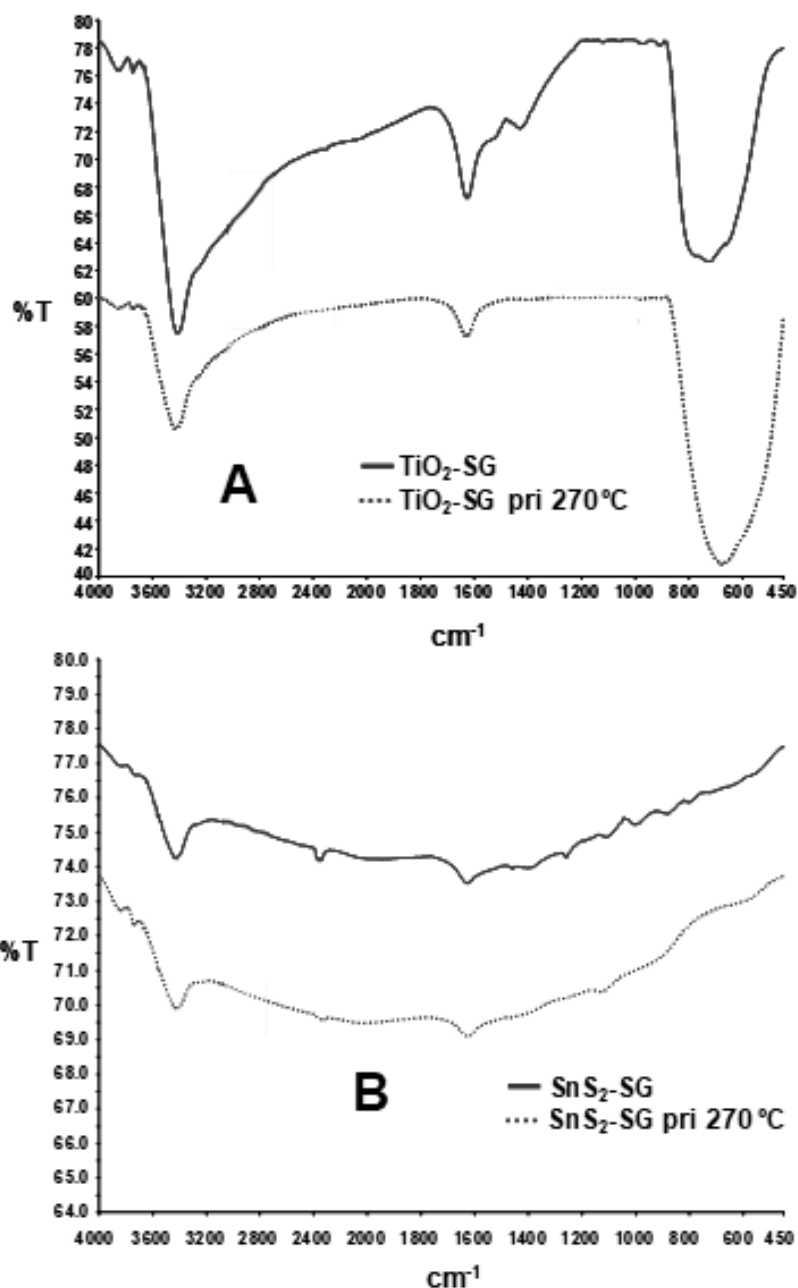
Potvrda znatne prisutnosti nečistoća u SnS₂-PREC dobivena je termogravimetrijskom analizom SnS₂ prikazanom Slikom 4.2.



Slika 4.2. Usporedba termogravimetrijske analize SnS₂-PREC, SnS₂-SG, SnS₂-HT te SnS₂-COMM.

U slučaju SnS₂-PREC postoji više stupnjeva toplinske razgradnje, pri čemu prvi stupanj započinje pri niskim temperaturama i završava oko 150 °C, što se očituje iz dm/dT krivulje. Gubitak mase pri nižim temperaturama (< 150 °C) može se pripisati gubitku vode iz nečistoća, najvjerojatnije iz hidratiziranog natrijeva sulfata. Natrijev sulfat može nastati oksidacijom natrijeva sulfida korištenog u sintezi tijekom skladištenja, rukovanja i sinteze. Vidljivo je kako se kod ostalih uzoraka SnS₂, za čiju sintezu nije korišten Na₂S, ne manifestira navedeni gubitak mase. Drugi stupanj oksidacije počinje znatno ranije, već pri 265 °C na dm/dT krivulji a potpun je pri 400 °C. Oksidacija SnS₂-SG i SnS₂-HT započinje pri temperaturi od 350 °C, a potpuna je pri 400 °C dok SnS₂-COMM pokazuje veću toplinsku postojanost s početkom oksidacije tek pri 390 °C, pri čemu oksidacija nije brza i potpuna sve do temperatura oko 500 °C. Masa SnS₂-SG tijekom oksidacije pri 400 °C smanjila se za 18,07 % dok se u slučaju SnS₂-HT smanjila za 17,24 %. Gubitak mase SnS₂-PREC iznosio je čak 22,05 %, što ukazuje na znatno manju čistoću. Naime, teoretski očekivan gubitak mase tijekom oksidacije SnS₂ u SnO₂ iznosi 17,56 %, stoga možemo zaključiti kako je SnS₂-PREC

po sastavu 79,64 % SnS₂, dok su uzorci SnS₂-SG te SnS₂-HT visoke čistoće od 97,18 %, odnosno 98,18 % SnS₂. SnS₂-COMM je manje čistoće, s gubitkom mase od 14,77 % može se zaključiti kako se radi o 84,11 % SnS₂. Na temelju FTIR i TGA analiza, SnS₂-PREC je isključen iz daljnjih razmatranja, odnosno ne može se očekivati dobra fotokatalitička aktivnost ukoliko svojstva nisu dobra. Hidrotermalni i sol-gel fotokatalizatori dobiveni sol-gel i hidrotermalnim postupkom pokazali su sličnu čistoću te toplinsku postojanost. Cijena sol-gel sinteze, u odnosu na hidrotermalnu sintezu, niža je sa stajališta investicije u laboratorijsku (procesnu) opremu i operativnih troškova, jer se odvija pri sobnim uvjetima tlaka i temperature. Stoga je zanimljivo ispitati mogu li se poboljšati svojstva sol-gel sintetiziranog fotokatalizatora naknadnom toplinskom obradom, prvenstveno ukloniti preostale organske nečistoće ustanovljene FTIR-om. Toplinska obrada često se primjenjuje za povećanje kristaliničnosti i čistoće sol-gel produkata u literaturi, osobito za TiO₂ [202, 203]. Međutim, toplinska postojanost SnS₂ uvelike ograničava temperaturu toplinske obrade u zraku. Temperatura toplinske obrade ograničena je na 270 °C, u trajanju od 4 h, kako bi se sa sigurnošću izbjegla oksidacija ustanovljena TGA analizom, u električnoj mufolnoj peći. Usporedba FTIR spektara TiO₂-SG te SnS₂-SG prije i nakon toplinske obrade prikazana je Slikom 4.3.



Slika 4.3. FTIR spektri TiO₂-SG te SnS₂-SG A) prije te B) nakon toplinske obrade.

You i suradnici ustanovili su kako toplinskom obradom sol-gel sintetiziranog TiO₂ pri temperaturama većim od 275 °C dolazi do raspada oksalatnih skupina, što je potkrijepljeno i ovim rezultatima [131]. Uočljivo je pozitivno djelovanje toplinske obrade na povećanje čistoće TiO₂-SG, odnosno nakon toplinske obrade iščeznula je apsorpcija karakteristična za Ti-O-C veze oksalatnih skupina pri 1450-1400 cm⁻¹. Također iščeznule su brojne, manje, apsorpcijske vrpce organskih onečišćenja kod SnS₂-SG, pri čemu nije došlo do pojave Sn-O istezanja uslijed neželjene oksidacije. Naknadna toplinska obrada SnS₂-HT nije istražena,

naime cilj hidrotermalne sinteze je upravo izbjeći naknadu obradu materijala postizanjem visoke čistoće i željenih svojstava iz praktički „one-pot“ sinteze.

4.1.2. Karakterizacija rendgenskom difrakcijom prašaka

Daljnji uvid u sastav i svojstva SG te HT fotokatalizatora dobiven je karakterizacijom rendgenskom difrakcijom prašaka. Za dobru fotokatalitičku učinkovitost poželjan je veliki stupanj kristaliničnosti, stoga je XRD analiza izuzetno važna [204, 205]. Na Slici 4.4. prikazani su difraktogrami TiO_2 , SnS_2 , njihovih kompozita te usporedba s komercijalnim fotokatalizatorima. Difraktogrami ukazuju na prisutnost anatasa u TiO_2 -SG, TiO_2 -HT, TiO_2 - SnS_2 -SG te TiO_2 - SnS_2 -HT prema karakterističnim maksimumima pri $25,4^\circ$, $48,0^\circ$ dok karakteristični maksimumi za rutil pri $27,5^\circ$, $36,1^\circ$ te $54,4^\circ$ nisu prisutni kod TiO_2 -HT. Amorfni halo nazire se u difraktogramu TiO_2 -SG, u području Braggova kuta od 20 do 30° . Prisutnost rutila nazire se u TiO_2 -SG, a prema literaturi poznato je kako se sol-gel sintezom dobije malen udio rutilne faze [206]. Maksimumi koji se potencijalno mogu pripisati rutilu i brukitu u TiO_2 - SnS_2 -SG iščezavaju, naizgled sam SnS_2 doprinosi kristalizaciji anatasa. Očekivano, TiO_2 -HT je kristaliničniji, što se može zaključiti prema odsutnosti amorfno halala te boljoj razlučenosti pojedinačnih maksimuma karakterističnih za anatas. Intenziteti pojedinačnih maksimuma u TiO_2 - SnS_2 -HT su razmjerno bliski, uslijed dobre homogenosti kompozita.

Razlika između SG i HT sinteze još je izraženija u slučaju SnS_2 , tj. SnS_2 -HT pokazuje istovjetne difrakcijske maksimume kao i referentni SnS_2 -COMM, dok su maksimumi SnS_2 -SG znatno manje izraženi i širi, ukazujući na manji stupanj uređenosti strukture. Široki maksimumi ujedno ukazuju na postojanje naprezanja u kristalnim fazama, odnosno na prisutnost defekata. Također iz velike širine maksimuma može se pretpostaviti kako su uređene domene u SnS_2 -SG, odnosno kristaliti, znatno manji no u slučaju SnS_2 -HT. Može se konstatirati kako su u oba uzorka prisutni difrakcijski maksimumi berndtita, usporedivši s SnS_2 -COMM te nisu detektirani drugi polimorfni oblici SnS_2 . Izuzetno oštri i intenzivni maksimumi SnS_2 -COMM posljedica su velike kristaliničnosti te velikih kristalnih domena.

Karakteristični maksimumi za anatas i berndtit prisutni su u oba TiO_2 - SnS_2 nanokompozita, pri čemu su maksimumi anatasa bolje definirani TiO_2 - SnS_2 -SG. Veću oštrinu maksimuma anatasa kod sol-gel kompozita može se pripisati separaciji faza, odnosno manjoj homogenosti

sol–gel kompozita u odnosu na hidrotermalni. U slučaju hidrotermalnog kompozita čak iščezavaju karakteristični „trostruki“ maksimumi anatasa pri 37,1°, 37,8° te 38,7°, usprkos većoj kristaliničnosti, ukazujući time na vrlo dobru homogenost kompozita. Usporedba veličina kristalita prikazana je Tablicom 4.1, a veličina kristalita može se izračunati prema Scherrerovoj jednadžbi (4.1.):

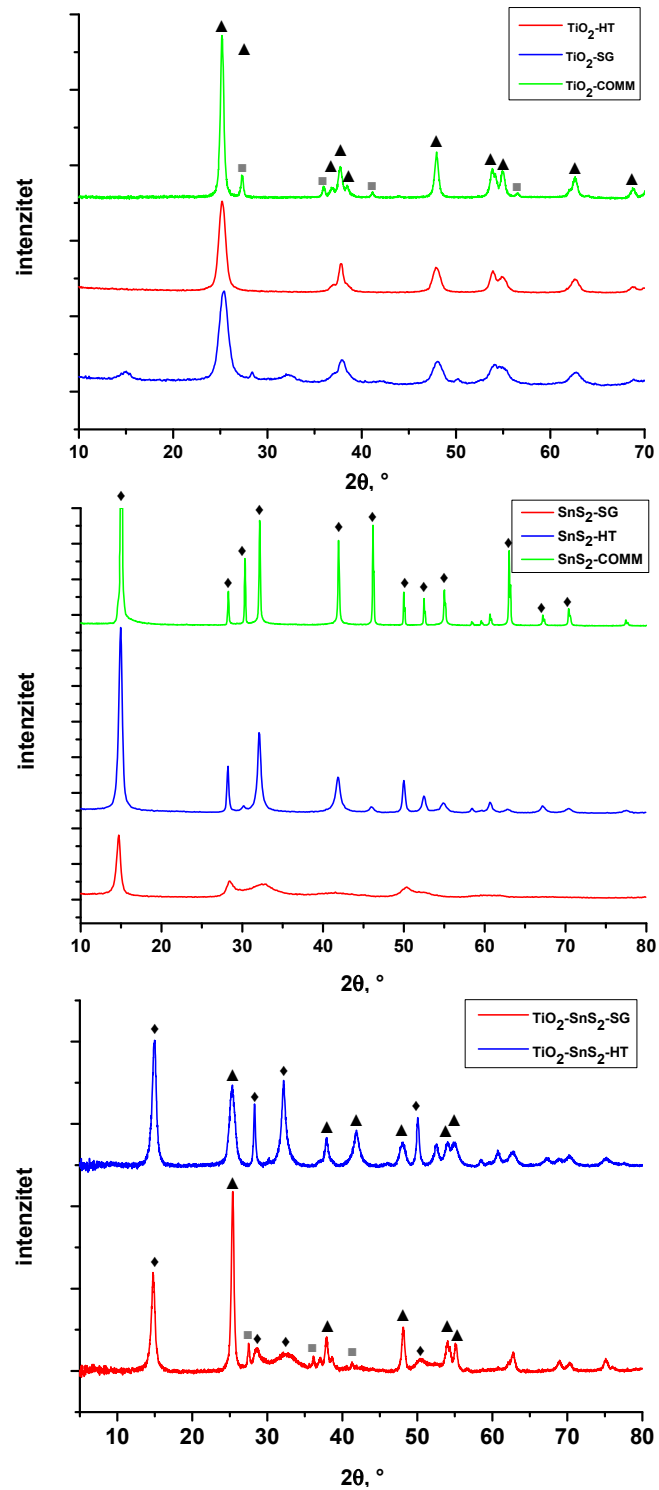
$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1.)$$

Pri čemu je τ veličina kristalita, K je bezdimenzijski faktor (tipično iznosi 0,9), λ je valna duljina rendgenskog zračenja, β je proširenje maksimuma na polovici intenziteta a θ je Braggov kut. Za izračun veličine kristalita, izmjerena je širina maksimuma na polovici intenziteta prvog oštrog i dobro razlučenog maksimuma na difraktogramu.

Tablica 4.1. Veličina kristalita odgovarajućih polimorfa identificiranih u uzorcima prema difraktogramu na Slici 4.4., izračunata prema jednadžbi (4.1.):

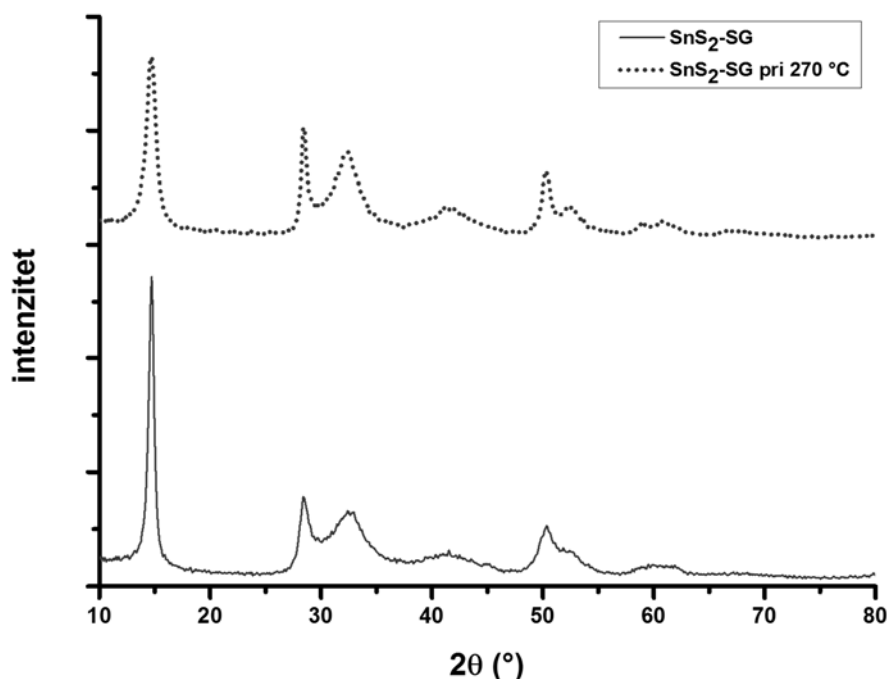
kristalna faza (polimorf)	fotokatalizator	τ , nm
anatas	TiO ₂ –SG	8,0
	TiO ₂ –HT	10,9
	TiO ₂ –COMM	20,0
berndtit	SnS ₂ –SG	8,3
	SnS ₂ –HT	17,3
	SnS ₂ –COMM	68,6
anatas	TiO ₂ –SnS ₂ –SG (w(SnS ₂)=0,275)	19,9
	TiO ₂ –SnS ₂ –HT (w(SnS ₂)=0,275)	9,8
berndtit	TiO ₂ –SnS ₂ –SG (w(SnS ₂)=0,275)	14,9
	TiO ₂ –SnS ₂ –HT (w(SnS ₂)=0,275)	13,9

Kristaliti u sol–gel i hidrotermalnim TiO₂ te SnS₂ manji su u odnosu na komercijalne fotokatalizatore, osobito u slučaju SnS₂. Kristaliti pojedinih kristalnih faza u TiO₂–SnS₂–HT kompozitu manji su u odnosu na kristalne faze dobivenih sintezama pojedinačnih fotokatalizatora. Doduše veličina kristalita je svojevrsni dvostruki mač sa stajališta fotokatalize. Naime, manji kristaliti ukazuju na poželjnu, veću specifičnu površinu te načelno pogoduju smanjenju vremena difuzije naboja na površinu fotokatalizatora, što su svakako prednosti u kontekstu fotokatalitičke aktivnosti. Međutim, veći kristaliti mogu apsorbirati više energije i time proizvesti više hidroksilnih radikala [207, 208].



Slika 4.4. Difraktogrami pojedinačnih TiO₂, SnS₂ te TiO₂-SnS₂ kompozita, s naznačenim polimorfima: anatase (▲), rutil (■) te berndtit (◆).

Rezultatima XRD analize može se objasniti uočena veća toplinska postojanost SnS₂–COMM prema termogramu na Slici 4.2. Veća toplinska stabilnost najvjerojatnije je izravna posljedica manje specifične površine, na što ukazuju znatno veći kristaliti prema Tablici 4.1. te je prema tome oksidacija SnS₂–COMM sporiji proces. FTIR analizom uočen pogodan učinak toplinske obrade kod TiO₂–SG, tj. povećanje čistoće toplinskom obradom, ispitan je XRD analizom za SnS₂–SG. Struktura SnS₂ dobivenog sol-gel sintezom znatno je manje uređena u odnosu na TiO₂, što svakako nije poželjno s aspekta fotokatalize, odnosno može se očekivati povećanje kristaliničnosti toplinskom obradom. Prema difraktogramima na Slici 4.5. može se uočiti blago izoštravanje maksimuma nakon toplinske obrade, odnosno maleno povećanje kristaliničnosti tijekom istovjetnih uvjeta toplinske obrade (270 °C, 4 h). Doduše, primijenjena toplinska obrada nije adekvatna za postizanje uređenosti usporedivoj sa SnS₂–HT. Ograničavajući faktor je niska temperaturna stabilnost, kojoj bi se moglo doskočiti toplinskom obradom u inertnoj atmosferi, što nažalost nije bilo moguće ispitati zbog nedostatka opreme. U svakom slučaju, svakako je potrebno toplinsku obradu bez obzira na sastav atmosfere potrebno izvoditi pri tlakovima sličnim atmosferskom. Poznato je iz literature kako toplinskom obradom u vakuumu SnS₂ postepeno gubi sumpor te prelazi najprije u polisulfid te se u konačnici u potpunosti reducira u kositrov (II) sulfid [209].



Slika 4.5. Usporedba difraktograma SnS₂–SG prije i nakon toplinske obrade pri 270 °C u trajanju od 4h.

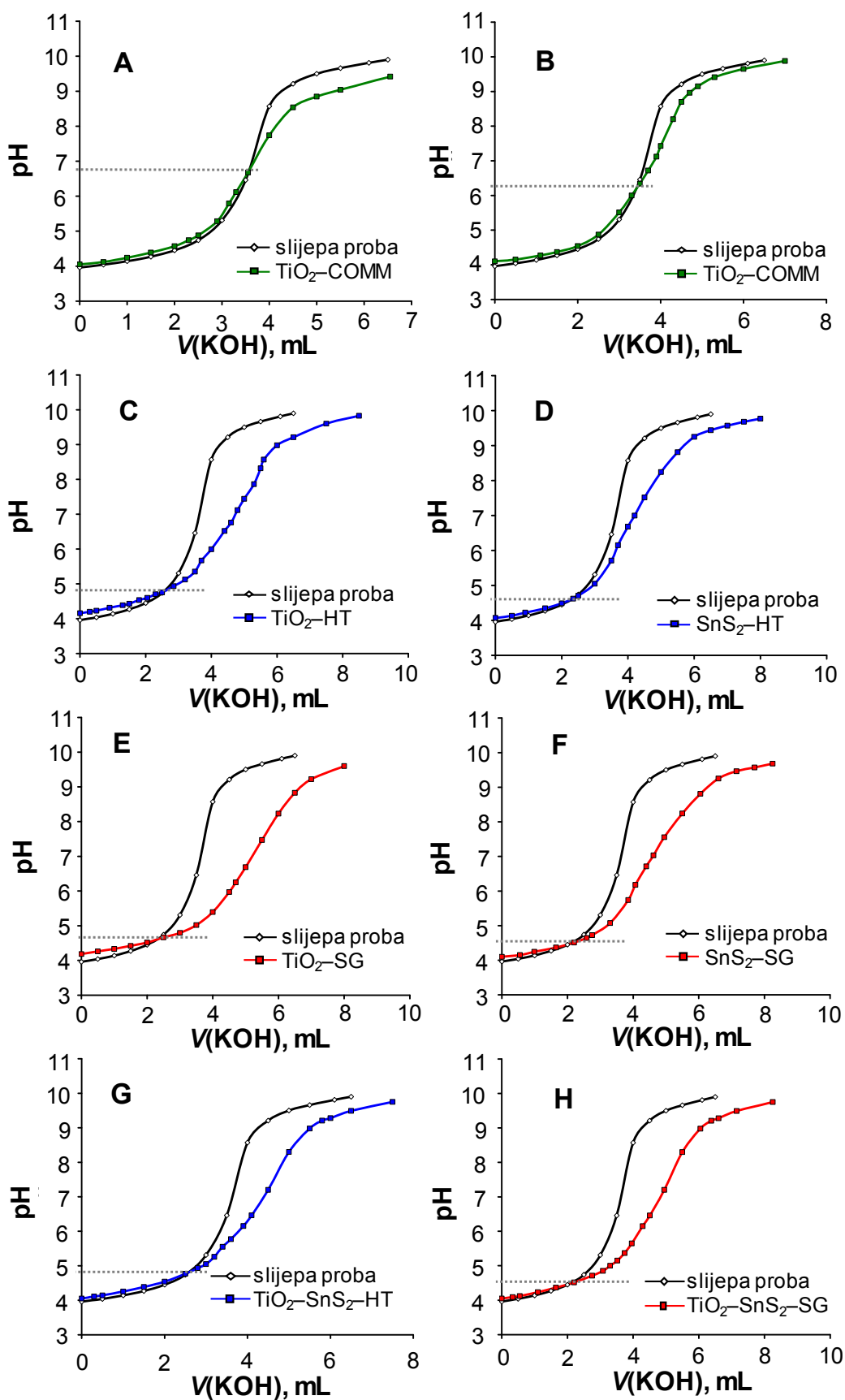
Međutim, već je prije rečeno kako se naknadnim obradama fotokatalizatora smanjuje atraktivnost sol-gel postupka u odnosu na hidrotermalni, kojemu naknadna obrada nije potrebna.

4.1.3. Točka nultog naboja

Poznavanje stanja naboja površine, odnosno točke nultog naboja, u vodenom mediju je izuzetno važna značajka za objašnjavanje adsorpcijskih fenomena onečišćivala na površinu fotokatalizatora. Točka nultog naboja određena je grafičkom metodom iz krivulja potenciometrijske titracije, prikazanih Slikom 4.6, za pojedinačne fotokatalizatore i kompozite. Konkretno, točka nultog naboja je za pojedini slučaj određena iz sjecišta krivulje potenciometrijske titracije fotokatalizatora s krivuljom slijepe probe. Tablični prikaz rezultata određenih vrijednosti pH_{PZC} nalazi se u Tablici 4.2.

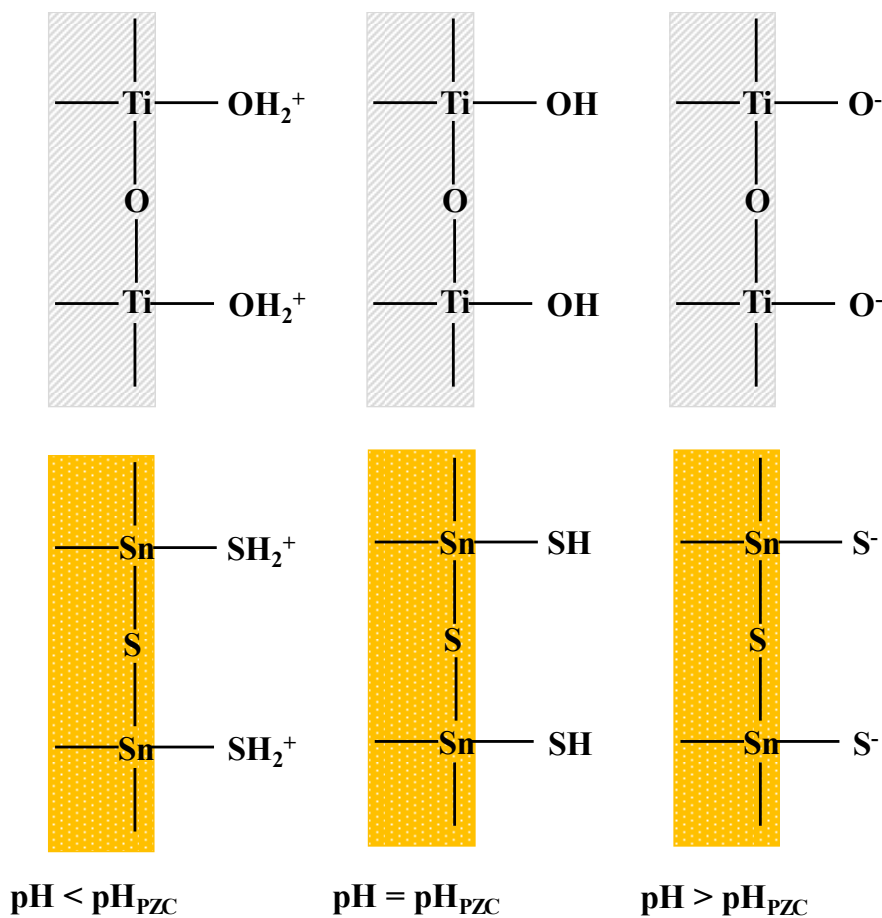
Tablica 4.2. Vrijednosti pH_{PZC} za pojedine fotokatalizatore:

fotokatalizator	pH_{PZC}
TiO ₂ -COMM	6,75
TiO ₂ -HT	4,82
TiO ₂ -SG	4,62
SnS ₂ -COMM	6,25
SnS ₂ -HT	4,58
SnS ₂ -SG	4,51
TiO ₂ -SnS ₂ -HT	4,80
TiO ₂ -SnS ₂ -SG	4,48



Slika 4.6. Grafičko određivanje točke nultog naboja, odnosno pHPZC.

Površine sintetiziranih fotokatalizatora su kiselog karaktera, što je vidljivo iz znatno nižih vrijednosti pH_{PZC} u odnosu na komercijalne TiO_2 i SnS_2 . Sintetizirani fotokatalizatori kiseliji su u odnosu na komercijalne, što je posljedica nehidroliziranih organskih kiselina na površini, što je ustanovljenom FTIR analizom u potpoglavlju 4.1.1. SnS_2 je općenito kiseliji u odnosu na TiO_2 , što se može se objasniti većom kiselosti površinskih tiola kod SnS_2 u odnosu na površinske hidroksilne skupine TiO_2 [154, 210]. Shematski prikaz naboja površine u ovisnosti o pH_{PZC} prikazan je Slikom 4.7.



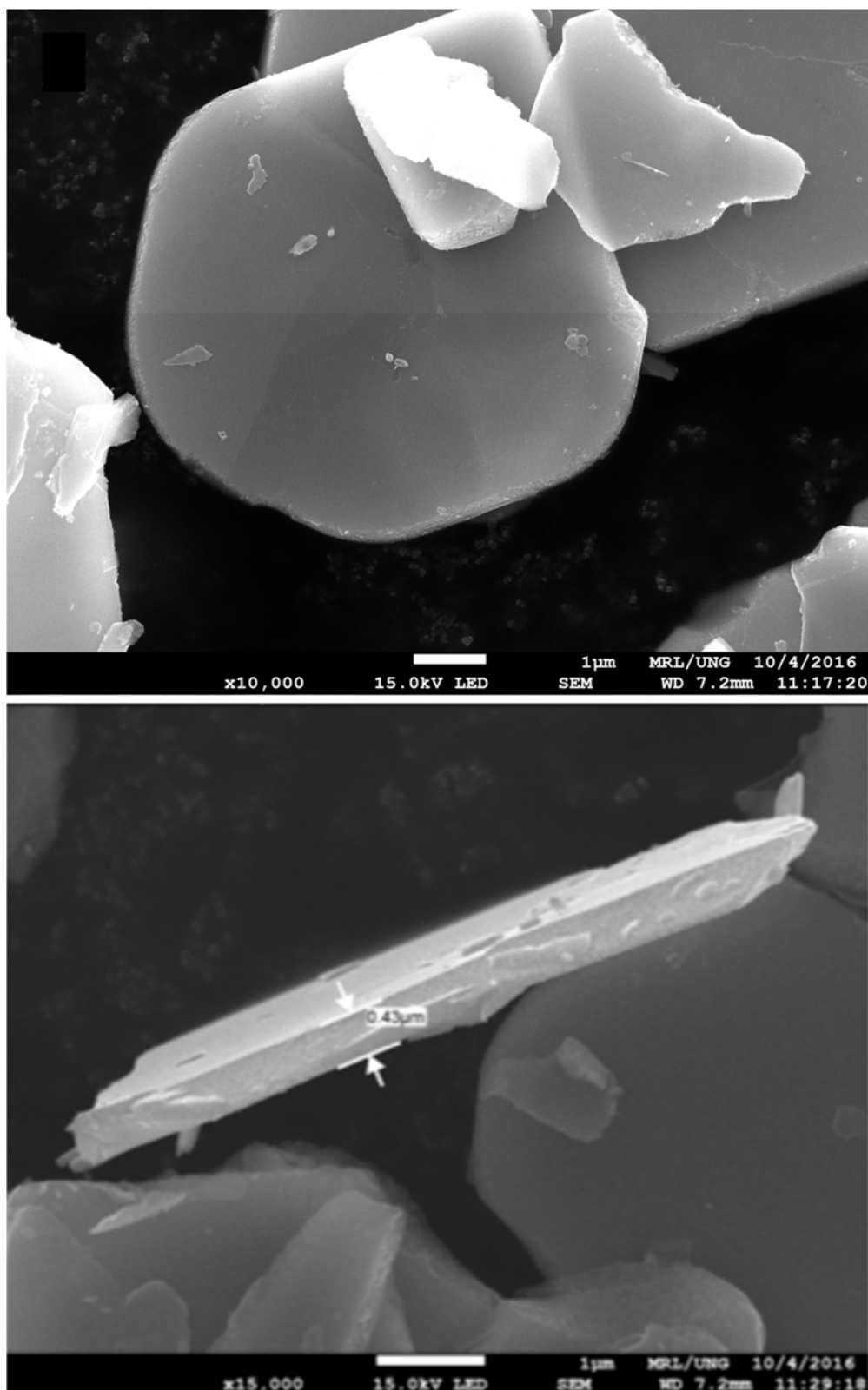
Slika 4.7. Shematski prikaz naboja površine TiO_2 i SnS_2 u ovisnosti o pH-u prema pH_{PZC} .

Točka nultog naboja izuzetno je važan parametar u fotokatalitičkim procesima, koji uvjetuje adsorpciju onečišćivala na fotokatalizator. Načelno, negativno nabijena onečišćivala će se preferencijalno adsorbirati na površinu koja je pozitivno nabijena, odnosno pri $pH < pH_{PZC}$ dok će se pozitivno nabijene molekule adsorbirati na negativnu površinu pri $pH > pH_{PZC}$. Primjerice poznato je iz literature kako se podešavanjem pH može selektivno fotokatalitički

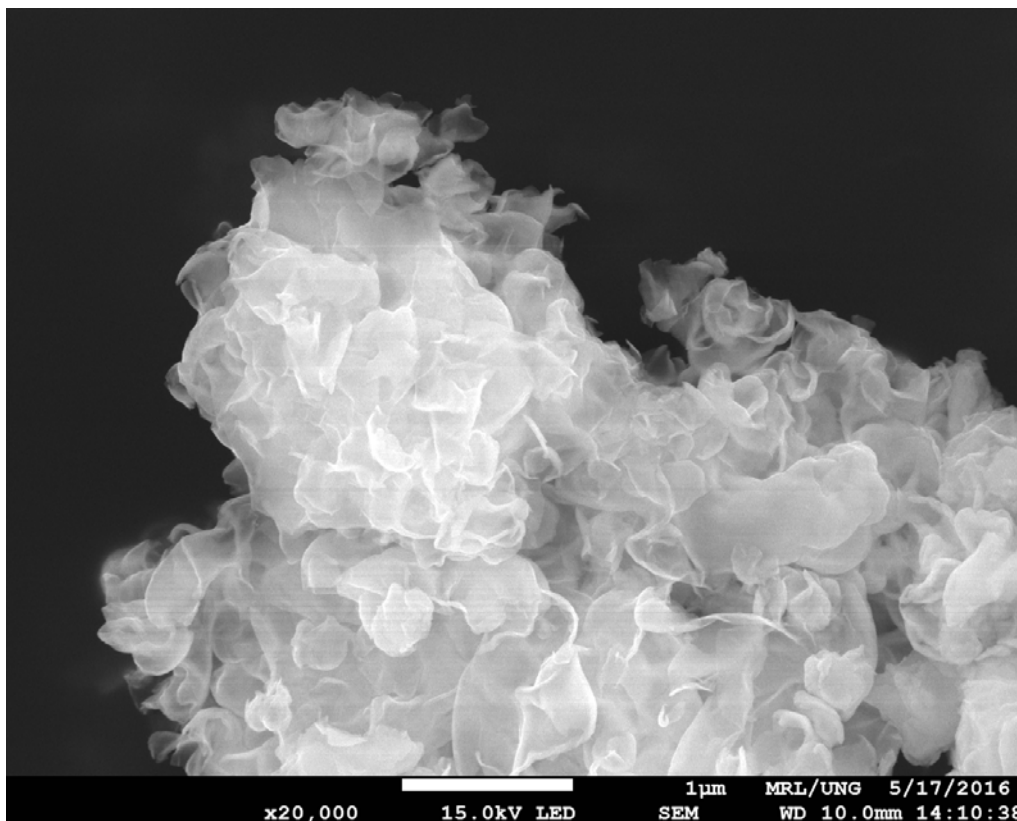
oksidirati 2-klorobifenil u vodenoj otopini octene kiseline i 2-klorobifenila. Konkretno, provedbom fotokatalize pri uvjetima neutralnog ili blago lužnatog pH na neutralan ili blago lužnat, ostvaruje se veća konverzija 2-klorobifenila u odnosu na octenu kiselinu, usprkos većoj koncentraciji octene kiseline [211]. Prema tome, ukoliko se onečišćivala prvenstveno razgrađuju mehanizmom putem šupljina, veća učinkovitost razgradnje ostvarit će se ukoliko pH bude povoljan za adsorpciju onečišćivala na fotokatalizator.

4.1.4. Morfološke značajke fotokatalizatora

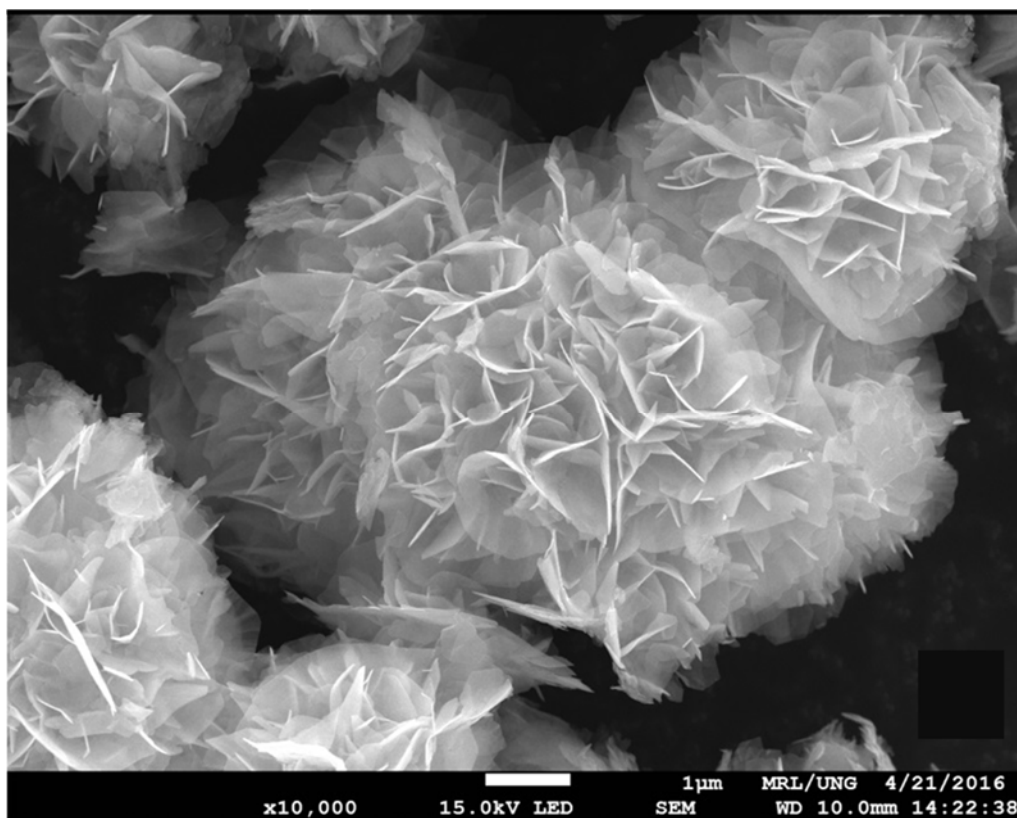
Analizom morfoloških značajki pretražnom elektronskom mikroskopijom može se karakterizirati međufazni kontakt dvaju poluvodiča fotokatalizatora, što je od izuzetnog značaja u prijenosu fotogeneriranih naboja. Morfologija površina SnS₂-COMM, kao referentnog SnS₂, prikazana je mikrografijom pretražne elektronske mikroskopije Slikom 4.8. Glavna obilježja SnS₂-COMM su heksagonalne pločice mikrometarskih dimenzija, debljine nekoliko stotinjak nanometara. U odnosu na SnS₂-COMM, SnS₂-SG prikazan Slikom 4.9. je znatno nepravilnije strukture. Vidljivi su aglomerati nepravilnih listića te se za razliku od SnS₂-COMM, ne nazire pravilna heksagonalna struktura. Uočena amorfnost je u skladu s očekivanjima analize difraktograma, koja ukazuje na znatan udio amorfne faze. Također vidljive su različite konformacije pojedinih listića, odnosno kako su neki od njih svinuti ili uvinuti analogno biljnom listu, što potvrđuje postojanje znatnih defekata u kristalnoj strukturi na što su također ukazivali široki i nepravilni difrakcijski maksimumi iz XRD analize. Međutim, zanimljivo je kako su pojedinačne pločice praktički prozirne pod elektronskim snopom mikroskopa, što ukazuje na izuzetno malu debljinu. Slikom 4.10. prikazana je mikrografija SnS₂-HT. Mikrografije su, u svakom slučaju, potvrdile hipoteze XRD analize.



Slika 4.8. SEM mikrografije SnS₂-COMM.



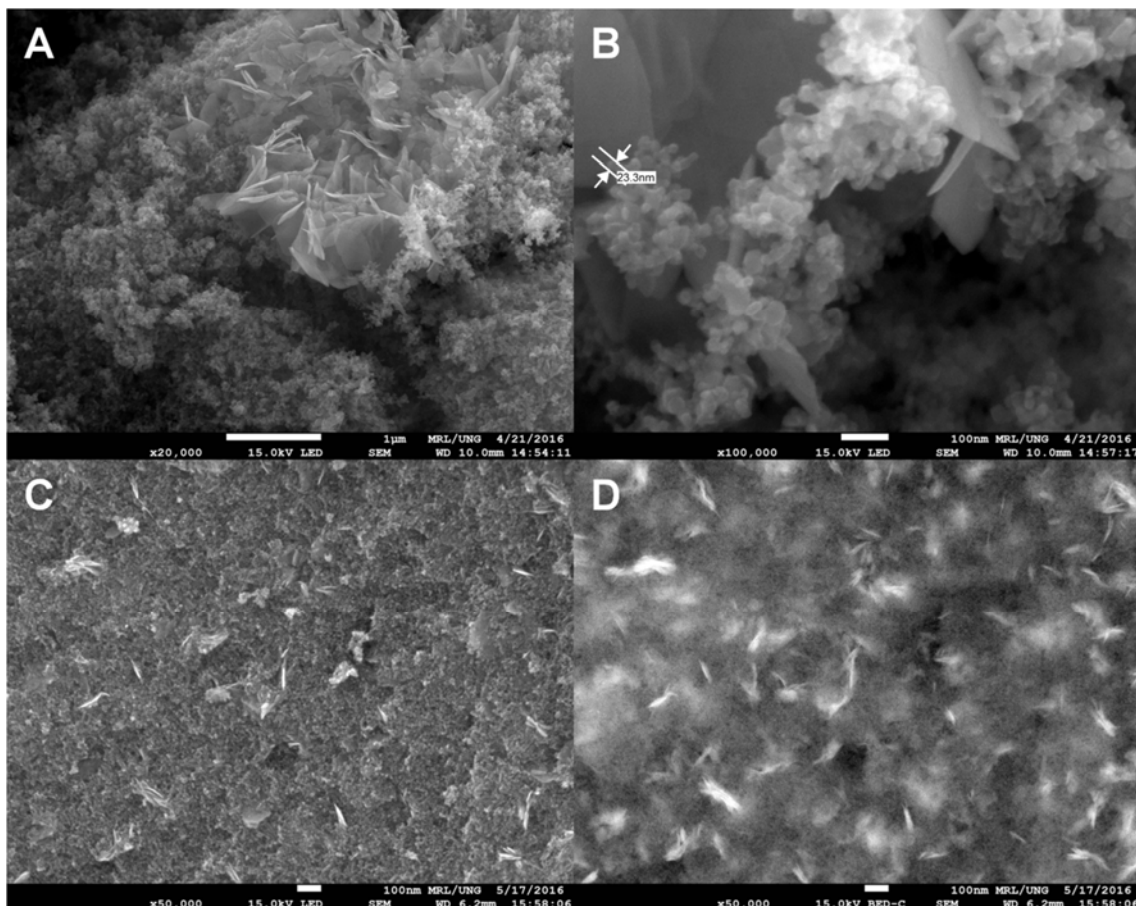
Slika 4.9. SEM mikrografija površine SnS₂-SG.



Slika 4.10. SEM mikrografija SnS₂-HT.

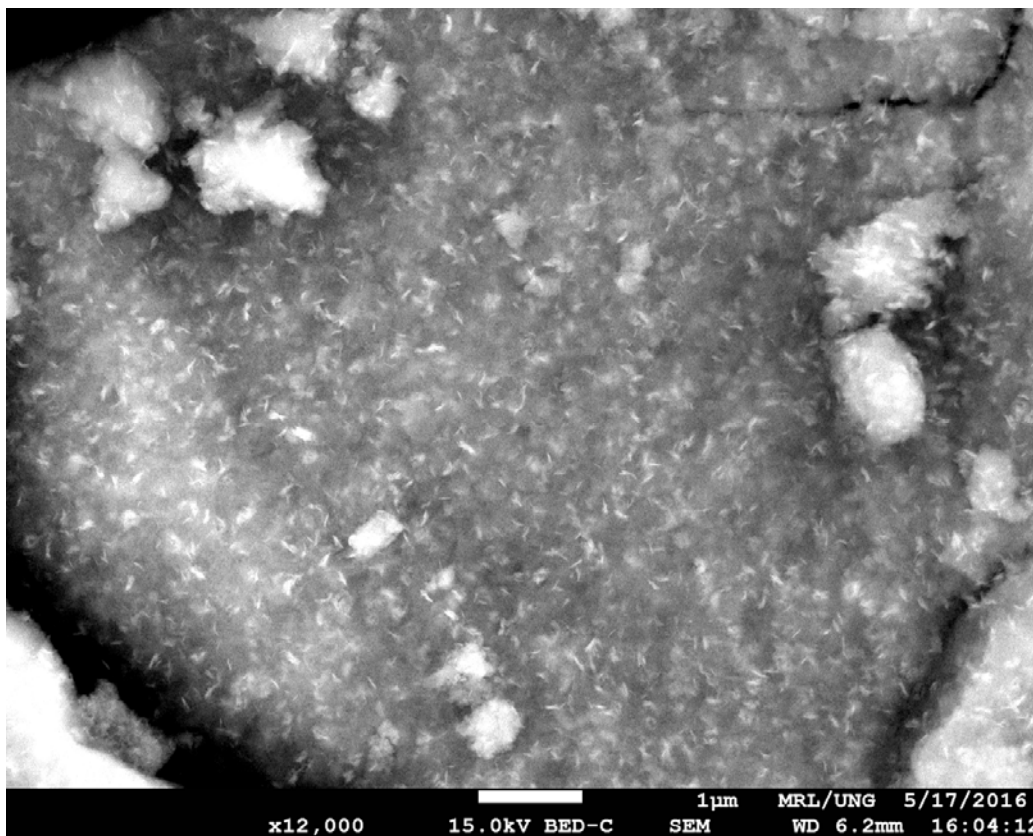
Uočavaju se impresivni cvjetoliki aglomerati pojedinačnih heksagonalnih listića SnS₂. Veličina kristalita u Tablici 4.1. ukazivala je na potencijalno veću specifičnu površinu u odnosu na SnS₂-COMM, za što sada postoji i vizualnu potvrdu otvorene i složene strukture brojnih tankih listića SnS₂. Mikrografije ukazuju na sličan mehanizam formiranja sol-gel i hidrotermalnog SnS₂, u kojem tijekom hidrolize prekursora najvjerojatnije dolazi do stvaranja više nukleacijskih centara koji imaju preferirani smjer rasta duž kristalne osi. Kako nukleacijski centri nastavljaju rasti depozicijom Sn⁴⁺ uz S²⁻ oslobođen hidrolizom tioacetamida, dolazi do njihova srašćivanja [212].

Na Slici 4.11. prikazane su SEM mikrografije TiO₂-SnS₂-SG te TiO₂-SnS₂-HT kompozita. Analizom TiO₂-SnS₂-SG mikrografija, Slika 4.11. A), može se pretpostaviti kako se hidroliza TiO₂ i SnS₂ nije odvijala simultano, odnosno kako su se odvijale u dvije odvojene faze. Na zasebnu hidrolizu i rast kristalnih faza ukazivala je pojava bijele suspenzije nakon 24h miješanja, koja je potom poprimila žuto-smeđu boju tek nakon 48 h. Mogući limitirajući faktor predstavlja mala brzina hidrolize tioacetamida pri sobnoj temperaturi [213]. S obzirom na prisutnost TiO₂ i SnS₂ kao zasebnih, aglomeriranih faza, može se pretpostaviti kako je međufazni prijelaz fotogeneriranih naboja time iznimno otežan. TiO₂ je prisutan u obliku aglomeriranih kuglica pojedinačnih veličina ~20 nm, što je vidljivo na Slici 4.11 B), dok je SnS₂ uglavnom prisutan kao aglomerirana, cvjetolika faza uz povremenu prisutnost pojedinačnih listića koji nisu dio veće nakupine. Prijelaz naboja s jedne na drugu fazu može nastupiti tek na točkama međusobnog dodira, koje nisu učestale u TiO₂-SnS₂-SG kompozitu. Prema tome TiO₂-SnS₂-SG kompozit ponašao bi se kao dva odvojena fotokatalizatora, bez sinergističkog djelovanja.



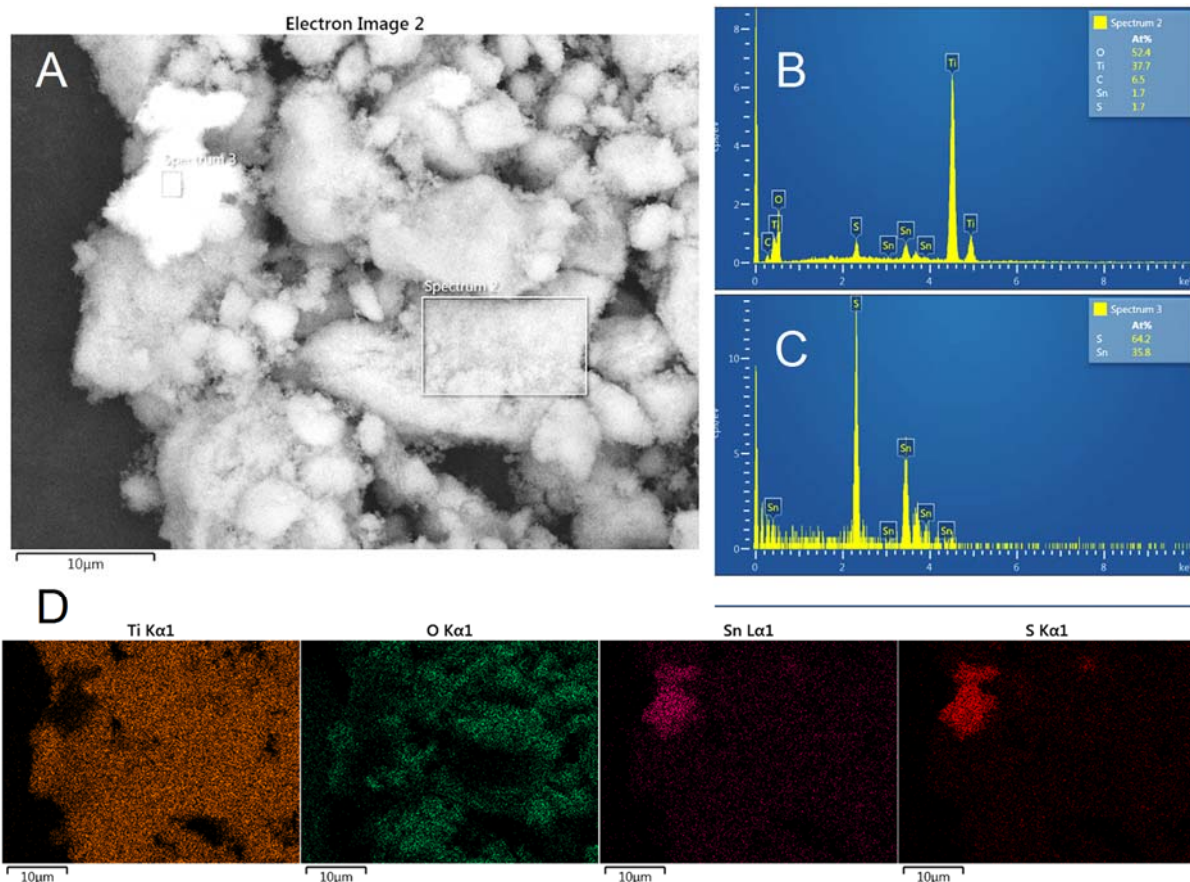
Slika 4.11. SEM mikrografije A) TiO₂-SnS₂-SG kompozita s vidljivim zasebnim TiO₂ i SnS₂ fazama, B) uvećane TiO₂ faze TiO₂-SnS₂-SG kompozita, C) protopločica SnS₂ u matrici TiO₂ u TiO₂-SnS₂-HT nanokompozitu te D) uvećanih protopločica TiO₂-SnS₂-HT nanokompozita.

Površina TiO₂-SnS₂-HT nanokompozita, Slika 4.11. C), je poprilično homogena i porozna struktura, u sklopu koje se naziru čestice TiO₂ i SnS₂, kao proto-listići nanometarskih dimenzija. Uvećani proto-listići SnS₂ vidljivi su na Slici 4.11. D). Povećanjem atomske mase, raste količina povratno raspršenih elektrona, čime se mogu lakše razaznati teži od lakših atoma snimanjem snopa povratno raspršenih elektrona (engl. *backscattered electrons*, BSE). U skladu s time, može se očekivati kako će SnS₂ zbog težih atoma u odnosu na TiO₂ biti svjetliji na BSE mikrografiji, što svakako je slučaj prema Slici 4.12.



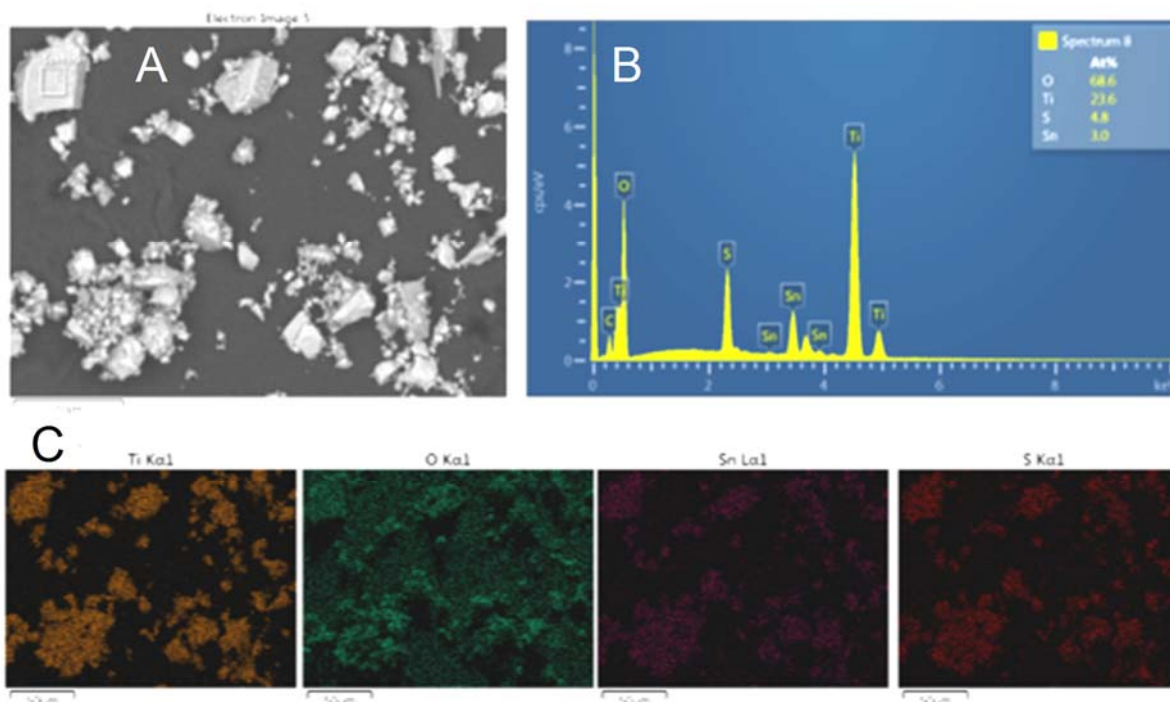
Slika 4.12. Mikrografija $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ nanokompozita snopom povratno raspršenih elektrona.

Bolja homogenost $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ ukazuje na potencijalno znatno veću fotokatalitičku aktivnost, uslijed veće vjerojatnosti za prijenos fotogeneriranih naboja sa SnS_2 na TiO_2 te na manju duljinu puta difuzije naboja iz unutrašnjosti čestica do površine fotokatalizatora. Nadalje, EDX analizom potvrđena je hipoteza o znatnoj separaciji faza te nesimultanom rastu tijekom sinteze prema Slici 4.13. Dio površine označen sa *Spectrum 3* na Slici 4.13. sastoji se isključivo od Sn te S dok *Spectrum 2* od uglavnom Ti, O te u znatno manjoj mjeri Sn i S. Prema mapiranju $\text{Ti } K\alpha$, $\text{O } K\alpha$, $\text{Sn } L\alpha$ te $\text{S } K\alpha$ također je vidljivo kako SnS_2 čini izolirane otoke u matrici TiO_2 te kako je sol-gel kompozit nehomogen.



Slika 4.13. EDX analiza $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-SG}$ nanokompozita, konkretno A) prikazuje odabrane površine za EDX analizu. Svjetlije područje na Slici A) odgovara aglomeratu SnS_2 , EDX spekter tog područja prikazan je na C) dok je EDX spekter tamnijeg područja prikazan na B). D) prikazuje karakteristične X-zrake Ti i Sn, pri čemu je vidljiva nehomogenost.

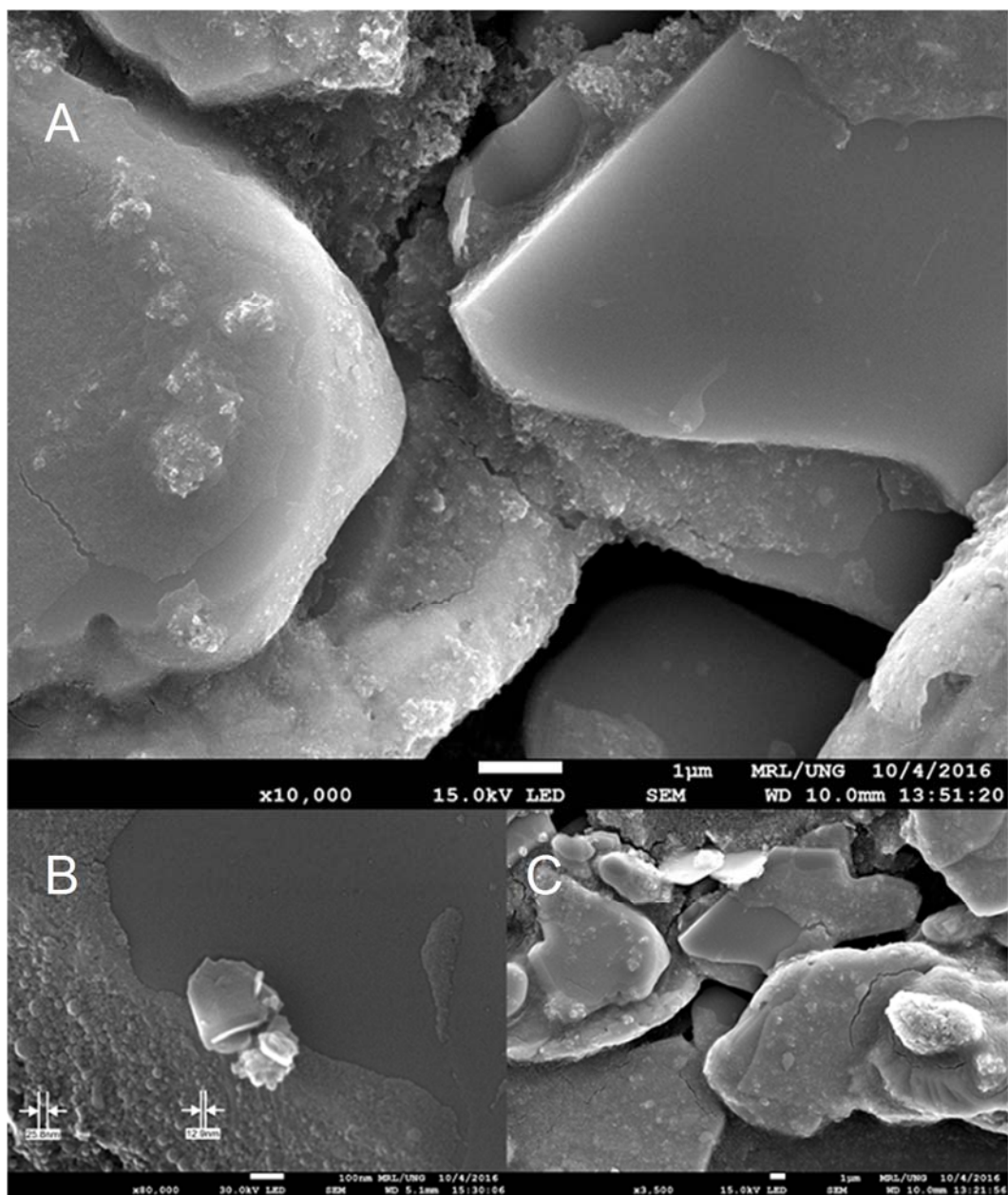
Omjer Sn i S u *Spectrum 3* odabranom dijelu površine fotokatalizatora, prikazane Slikom 4.13 A), na EDX spektru odgovara 1:2 prema analizi sastava na Slici 4.13. C), što je očekivano za SnS_2 . Međutim, EDX također ukazuje na potencijalnu prisutnost SnS faze u *Spectrum 2* uzorku površine na Slici 4.13 A). Naime, omjer Sn i S je 1:1 prema analizi na Slici 4.13 B). Redukcija Sn^{4+} u uvjetima sol-gel sinteze nije izvjesna, stoga se može pretpostaviti kako se radi o mješovitim oksidima i sulfidima kositra, uz TiO_2 . Karakteristična X-zračenja na Slici 4.13. D) elemenata Ti, O, Sn i S potvrđuju nehomogenost SG nanokompozita. Na postojanje oksida ukazuje i difraktogram na Slici 4.4., gdje se par neidentificiranih maksimuma može potencijalno pripisati SnO_2 . Međutim, većina karakterističnih maksimuma preklapa se ili nisu dovoljno istaknuti kako bi se sa sigurnošću mogla identificirati SnO_2 faza. Rezultati EDX mapiranja za $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ prikazani su Slikom 4.14.



Slika 4.14. A) odabrana površina za EDX analizu s B) EDX spektrom odarbanog područja. Karakteristične X-zrake Ti i Sn prikazane su na C), pri čemu je vidljiva dobra homogenost TiO_2 i SnS_2 .

EDX analiza za $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ potvrđuje dobru homogenost hidrotermalnog kompozita, odnosno nisu vidljive izolirane TiO_2 i SnS_2 faze. Sn te S prisutni su u približnom omjeru 1:2, što je vidljivo sa Slike 4.14. B). Takav rezultat je u skladu s očekivanjima prema SEM mikrografijama na Slici 4.11 C) te D).

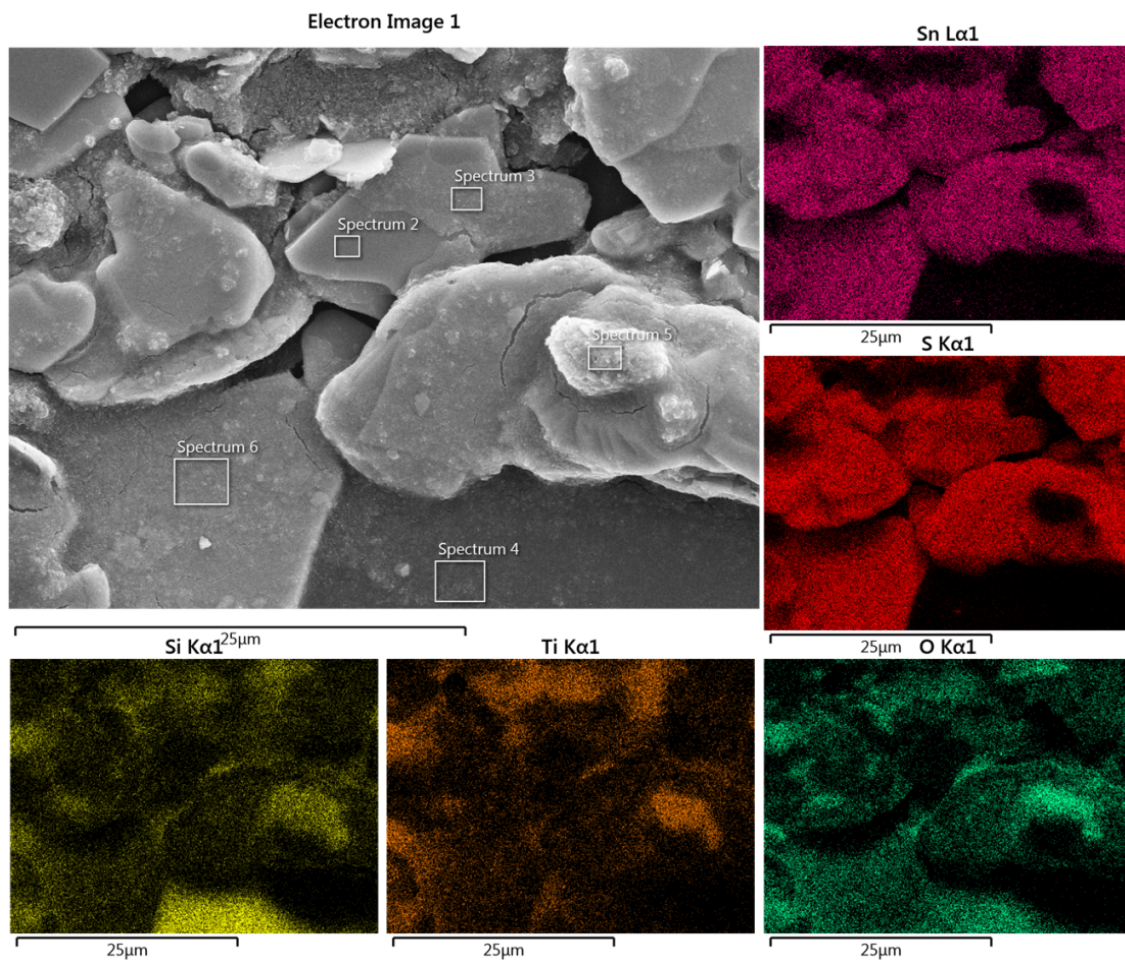
Uz sol-gel i hidrotermalne kompozite, pripremljen je COMM kompozit *in situ* mobilizacijom opisanom u potpoglavlju 3.2. te je analizirana morfologija $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-COMM}$ kompozita na Slici 4.15. Kompozit je razmjerno nehomogene strukture, s prisutnošću odvojenih faza vidljivih na Slici 4.15 A). Zasebne SnS_2 i TiO_2 faza u matrici SiO_2 veziva, vidljive su na Slici 4.15. B), što doduše nije iznenađujuće uzevši u obzir dimenzije i morfologiju $\text{SnS}_2\text{-COMM}$ na Slici 4.7. Međufazni kontakt ostvaren je na Slici 4.15 C), pri čemu se vidi kako $\text{TiO}_2\text{-COMM}$ čestice u matrici veziva prekrivaju površinu $\text{SnS}_2\text{-COMM}$.



Slika 4.15. SEM mikrografija imobiliziranog $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-COMM}$ kompozita. Sa slike A) vidljive su individualne pločice SnS_2 , djelomično prekrivene SiO_2 vezivom te pukotine u vezivu. Na Slici B) vidljive su zasebne aglomerirane čestice TiO_2 te zasebna SnS_2 čestica. Na slici C) prikazani su aglomerati SnS_2 u matrici veziva.

EDX analiza $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-COMM}$ prikazana je Slikom 4.16. Usprkos manje poželjnim morfološkim značajkama $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-COMM}$ u odnosu na $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$, potencijalna prednost COMM kompozita je upravo TiO_2 P25. Može se očekivati kako će $\text{SnS}_2\text{-COMM}$ s obzirom na veliku površinu pločica i kristalita moći apsorbirati značajnu količinu fotona u vidljivom području te doprinijeti separaciji fotogeneriranih naboja u $\text{TiO}_2\text{-COMM}$ na granici

faza TiO_2 i SnS_2 te poboljšati fotoaktivnost samog TiO_2 . Stoga je COMM kompozit uzet u daljnje razmatranje.



Slika 4.16. EDX analiza TiO_2 - SnS_2 -COMM kompozita.

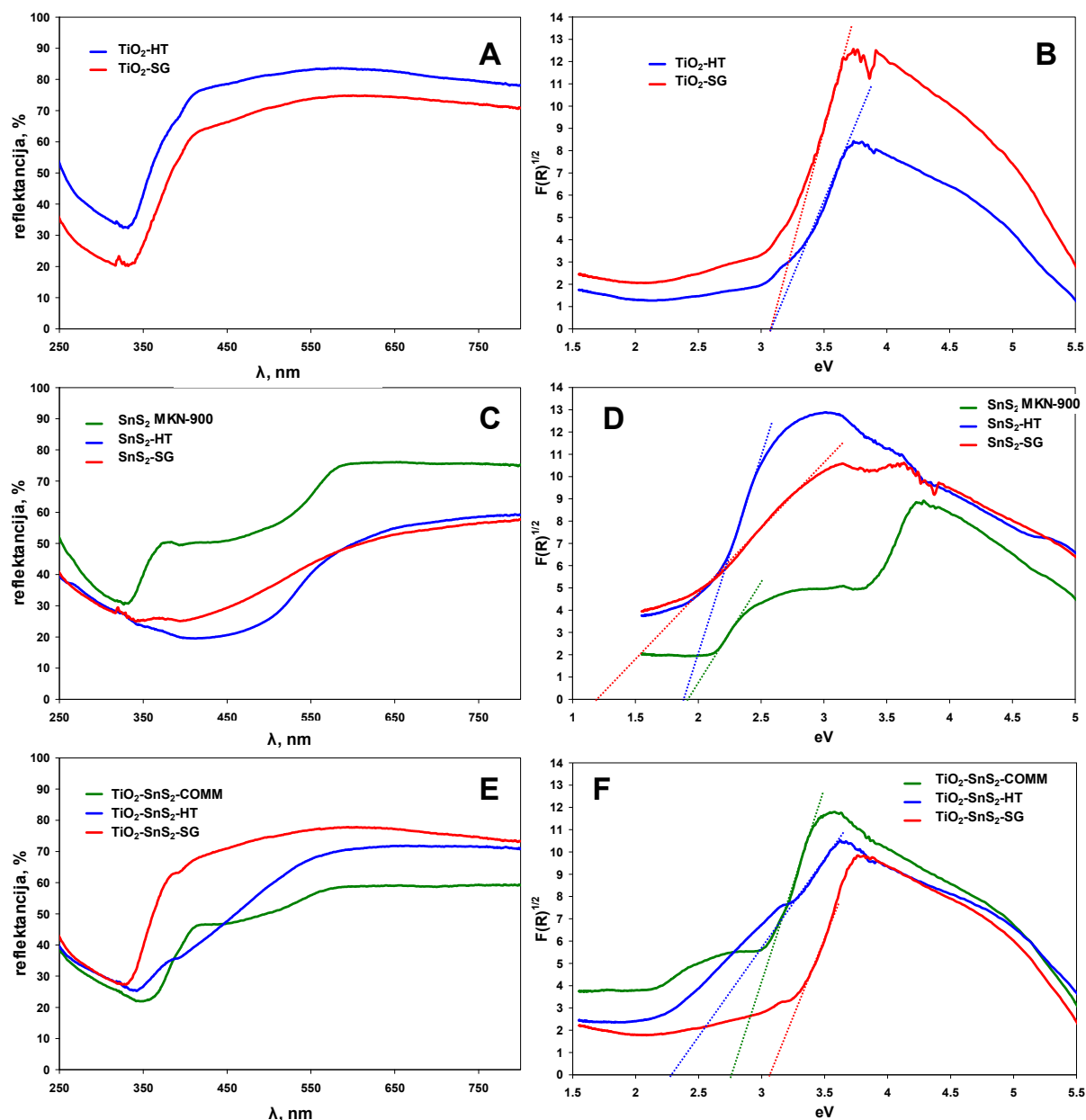
4.1.5. Širina zabranjene zone

Širina zabranjene zone određena je Kubelka-Munk transformacijom snimljenih refleksijskih spektara imobiliziranih filmova prikazanih Slikom 4.17. Tablični prikaz grafički određenih širina zabranjenih zona nalazi se u Tablici 4.3.

Tablica 4.3. Širine zabranjenih zona određene Kubelka-Munk transformacijama difuznih refleksijskih spektara pojedinačnih fotokatalizatora i pripadajućih kompozita s $w(\text{SnS}_2) = 27,5\%$:

fotokatalizator	E_g (eV)
TiO ₂ –COMM	3,047
TiO ₂ –HT	3,089
TiO ₂ –SG	3,085
SnS ₂ –COMM	1,914
SnS ₂ –HT	1,884
SnS ₂ –SG	1,196
TiO ₂ –SnS ₂ –COMM	2,748
TiO ₂ –SnS ₂ –HT	2,291
TiO ₂ –SnS ₂ –SG	3,067

Širine zabranjenih zona TiO₂ slične su literaturnim vrijednostima za slične materijale i TiO₂ P25 [214, 215]. Širine indirektno zabranjene zone SnS₂–HT te COMM u skladu su prema vrijednostima iz literature [215]. Izuzetak je SnS₂–SG s izuzetno malom širinom zabranjene zone, koja je sličnija onoj SnS-a ili Sn₂S₃. Kristalni defekti, detektirani XRD analizom i SEM mikrografijama, znatno utječu na smanjenje širine zabranjene zone [216, 217]. Na difuznim refleksijskim spektrima naziru se dva prijelaza te je osobito uočljivo kod SnS₂–COMM. Prijelaz pri većim energijama fotona, koji odgovara ~3 eV, mogu se pripisati titanatnom dijelu sol-gel veziva.



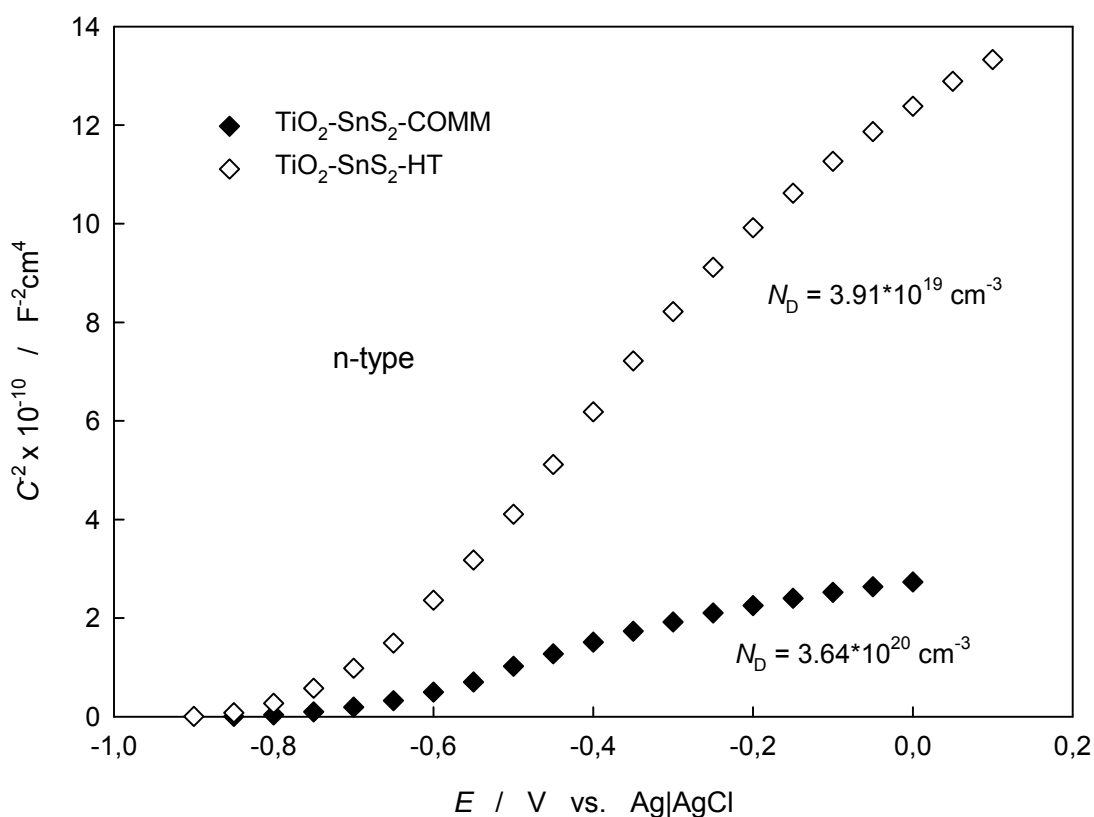
Slika 4.17. Difuzni refleksijski spektri A) TiO_2 , C) SnS_2 te E) pripadajućih kompozita uz prikaz pripadajućih Kubelka-Munk funkcija B), D), F) u ovisnosti o energiji fotona.

U drugim slučajevima, prijelaz koji se može pripisati vezivu nije toliko izražen. Prijelaz pri niskim energijama u slučaju $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-COMM}$ je relativno malen, stoga je veći pripisan kompozitu. Donji prijelaz potencijalno u spektru $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-COMM}$ može se pripisati pojedinačnim česticama SnS_2 čija je kristalna struktura narušena tijekom postupka pripreme i imobilizacije. Širina zabranjene zone $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-SG}$ je visoka te je vrlo slična onoj čiste TiO_2 faze. Toliko visoka energija zabranjene zone je izravna posljedica nehomogenosti kompozita, tj. jasne separacije faza. Nazire se pseudo-prijelaz pri manjim energijama uzrokovan pojavom

lokalnog, prisnog međufaznog kontakta TiO_2 i SnS_2 . Na temelju dosadašnjih analiza može se isključiti $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-SG}$ kompozit iz daljnjeg razmatranja, na temelju loše morfologije i nezadovoljavajuće širine zabranjene zone.

4.1.6. Poluvodička karakterizacija fotokatalizatora

Mott-Schottkyevom analizom kompozita $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-COMM}$ te $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ određena je linearna ovisnost kapaciteta prostornog naboja C_{sc}^{-2} u ovisnosti o promjeni potencijala, E prema Slici 4.18.



Slika 4.18. Mott-Schottkyev graf ovisnosti kapaciteta prostornog naboja, C_{sc}^{-2} , i potencijala, E .

Pozitivan nagib pravca posljedica je n-tipa poluvodičkog ponašanja za oba kompozitna filma. Usljed uvjeta osiromašenja, Mott-Schottkyeva aproksimacija (4.2.) odnosa kapacitet-naboj za poluvodič n-tipa poprima oblik:

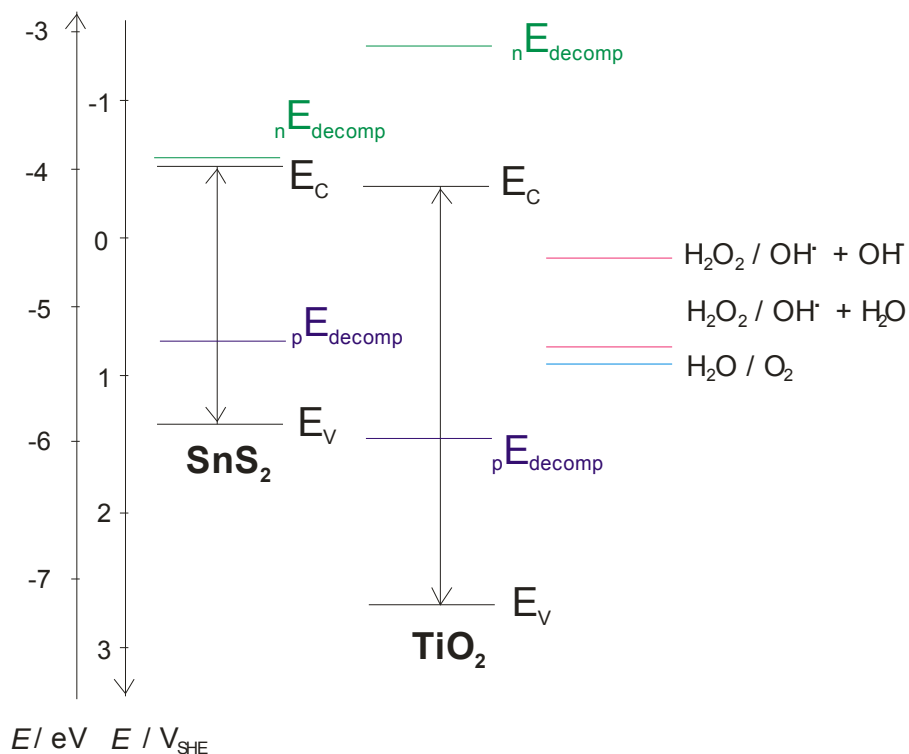
$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{(\epsilon\epsilon_0 e N_D)} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (4.2.)$$

Prije čemu je ϵ_0 permitivnost vakuuma, ϵ je dielektrična konstanta kompozitnog filma fotokatalizatora, e je naboj elektrona, N_D je koncentracija donora, E_{FB} je potencijal ravnih vrpci, k je Boltzmannova konstanta a T je termodinamička temperatura. Iz nagiba pravaca linearnog područja na Slici 4.18. određen je N_D za $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-COMM}$ te iznosi $3,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dok za $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ iznosi $3,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Manja vrijednost N_D očekivana je za filmove veće kristaliničnosti. Potencijali ravnih vrpci određeni su prema modificiranoj Nernstovoj jednadžbi:

$$E_{FB} = \frac{-E_F^0}{(q + \Delta\phi_H)} \quad (4.3.)$$

$$\Delta\phi_H = 0,059V \cdot (\text{pH}_{\text{PZC}} - \text{pH}) \quad (4.4.)$$

Pri čemu je E_F^0 Fermijev nivo pri pH_{PZC} poluvodiča, a $\Delta\phi_H$ je pad potencijala u Helmholtzovom dvosloju na međufaznoj granici poluvodič|elektrolit. Pri potencijalu kada nema prijenosa naboja između poluvodiča i elektrolita, tada je potencijal poluvodiča jednak potencijalu Fermijeva nivoa. Prema tomu, određen je $E_{FB} = -0,61V$ za $\text{TiO}_2\text{-HT}$ te $E_{FB} = -0,77V$ za $\text{SnS}_2\text{-HT}$. Uzevši u obzir rezultate Mott-Schottky analize te širine zabranjenih zona, moguće je konstruirati energija-vrpca dijagram prema Slici 4.19. Položaji Fermijevih nivoa za anodnu i katodnu razgradnju te potencijali kompetitivnih redoks reakcija na granici $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{|elektrolit}$ izračunati su što na temelju izmjerenih vrijednosti E_{FB} i E_g što na temelju literaturnih termodinamičkih podataka. Vidljivo je kako je prijelaz elektrona s SnS_2 na TiO_2 termodinamički povoljan proces, što je poželjno sa stajališta inhibicije rekombinacije.



Slika 4.19. Energija-vrpca dijagram za TiO₂–SnS₂–HT fotokatalizator.

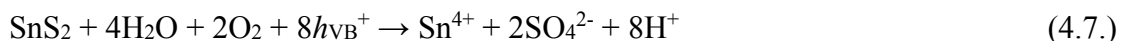
Razlikujemo dva ishoda polureakcija raspada fotokatalizatora pod uvjetima osvjetljenja u vodenom mediju, a to su katodna fotokorozija pri potencijalu nE_{decomp} te anodna fotokorozija pri pE_{decomp} . Reakcije katodne fotokorozije za TiO₂ i SnS₂ prikazane su jednadžbama 4.5.A i 4.5.B:



S obzirom kako je potencijal katodne razgradnje van položaja vrpce prema Gerischerovom pristupu, TiO₂ i SnS₂ su otporni ka katodnoj razgradnji. Međutim, potencijal za anodnu razgradnju nalazi se unutar zabranjene zone, stoga su reakcije anodne razgradnje potencijalno moguće. Razgradnju može inhibirati „scavenger“ te je teoretski ispitana adekvatnost H₂O₂ u toj ulozi. H₂O₂ je zanimljiv zbog stvaranja dodatnih •OH, ukoliko dolazi do redukcije prema jednadžbi (4.6.):



Potencijal reakcije (4.6.) nalazi se netom ispod potencijala anodne razgradnje SnS₂ prema jednadžbi (4.7.):



Stoga možemo zaključiti kako su reakcije (4.6) te (4.7) kompetitivni procesi.

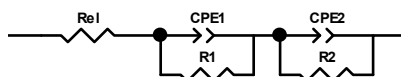
Ujedno su kompetitivne reakcije anodna razgradnje TiO₂ (4.8.) u ispitivanom elektrolitu te razvijanje kisika (4.9.):



Međutim, reakcija (4.9) je kinetički preferirana. Međufazna granica Ti|TiO₂-SnS₂|elektrolit opisana je ekvivalentnim električnim krugom, u kojemu je kondenzator zamijenjen s konstantno faznim elementom (engl. *constant phase element*, CPE). Numeričke vrijednosti međufaznih kapaciteta, C , izračunate su prema Brugovoj relaciji (4.10.) [218]:

$$C = (Q \cdot R_{\text{el}}^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad (4.10.)$$

Nužan preduvjet za valjanost Brugove relacije je $R_{\text{el}} \ll R_{\text{ct}}$, odnosno otpor elektrolita mora biti znatno manji u odnosu na otpor međufaznog prijelaza naboja, R_{ct} . Izmjerenom Z_{imag} vrijednošću iz rezultata EIS-a moguće je odrediti vrijednost CPE, eksponent n te omski (nekompenzirani) otpor, R_{Ω} . Slikom 4.20. prikazan je korišten ekvivalentni krug, odnosno elementi Randlesove ćelije [218].



Slika 4.20. Prikaz Randlesove ćelije kojom je opisano ponašanje međufazne granice poluvodič|elektrolit.

Impedancijski parametri ekvivalentnog kruga prikazani su Tablicom 4.4.

Tablica 4.4. Impedancijski parametri opisanog ekvivalentnog (Randlesovog) električnog kruga za međufaznu granicu Ti|TiO₂-SnS₂-COMM te Ti|TiO₂-SnS₂-HT:

TiO ₂ -SnS ₂ -COMM					
elektrolit	$R_{\Omega} /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$C_{dl} /$ $\mu\text{F cm}^{-2}$	$R_{ct} /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$C_f /$ $\mu\text{F cm}^{-2}$	$R_f /$ $\text{M}\Omega \text{ cm}^2$
NaCl	7,6	45,0	17,63	49,8	1,21
NaCl+DCF	63,3	63,8	4,51	52,3	1,29
TiO ₂ -SnS ₂ -HT					
NaCl	4,5	61,5	0,95	47,8	0,24
NaCl+DCF	4,0	230,6	0,13	31,8	0,81

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom potvrđene su slutnje iz SEM analize o nedovoljno prisnom međufaznom kontaktu TiO₂ te SnS₂ u TiO₂-SnS₂-COMM kompozitu, uslijed razmjerno velikog međufaznog otpora R_{ct} . Doduše u TiO₂-SnS₂-HT kompozitu međufazni kontakt je odličan, što je vidljivo iz niskih R_{ct} vrijednosti u slučaju TiO₂-SnS₂-HT kompozita. Veći kapacitet dvosloja TiO₂-SnS₂-HT u 3 % NaCl-u je najvjerojatnije posljedica veće očekivane specifične površine HT kompozita. Dodatkom DCF-a u elektrolit kapacitet dvosloja drastično raste, 3,6 puta u odnosu COMM kompozit, zahvaljujući izrazitom doseg u adsorpcije DCF-a na površinu HT kompozita. Adsorpcija je u fotokatalitičkim procesima općenito poželjan proces, ukoliko dolazi do izravne razgradnje onečišćivala šupljinama na površini fotokatalizatora. Ujedno može se pretpostaviti čak i vrlo dobar prijenos naboja između adsorbiranog DCF-a te TiO₂-SnS₂-HT kompozita uslijed neosjetljivosti promjene omskog, nekompensiranog otpora u elektrolitu bez i sa DCF-om. Otpor međufaznom prijelazu naboja, R_{ct} , je drastično manji kod HT kompozita, uslijed lakog prijelaza naboja SnS₂ ↔ TiO₂. R_f vrijednost je očekivano veća u slučaju TiO₂-SnS₂-COMM, odnosno veća je transverzalna otpornost filma ukoliko je prijenos naboja između TiO₂ te SnS₂ otežan, na što je već upućivao R_{ct} parametar. Neizravno R_f ukazuje na stabilnost filma, makar u ovom slučaju najvjerojatnija lošija poluvodička svojstva TiO₂-SnS₂-COMM naizgled ukazuju na veću stabilnost.

4.1.7. Specifična površina fotokatalizatora određena B.E.T.-om

Morfološke značajke određene elektronskom mikroskopijom, rendgenskom difrakcijom prašaka i elektrokemijskom karakterizacijom upućivali su na veliku specifičnu površinu TiO₂-SnS₂-HT nanokompozita, što je potvrđeno i B.E.T. analizom u Tablici 4.5.

Tablica 4.5. B.E.T. analiza sintetiziranih pojedinačnih poluvodiča fotokatalizatora, kompozita s masenim udjelom SnS₂ od 27,5 %, komercijalnih fotokatalizatora, silikatnog veziva te imobiliziranih kompozita:

uzorak	$S_p, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
P25 [219]	50 ± 15
SnS ₂ -COMM	$0,83 \pm 0,01$
TiO ₂ -HT	$128,39 \pm 1,87$
SnS ₂ -HT	$22,62 \pm 0,29$
TiO ₂ -SnS ₂ -HT	$154,17 \pm 0,87$
silikatno vezivo	$198,27 \pm 0,79$
TiO ₂ -SnS ₂ -COMM (u vezivu)	$96,00 \pm 0,78$
TiO ₂ -SnS ₂ -HT (u vezivu)	$160,58 \pm 0,46$

Specifične površine TiO₂-HT te SnS₂-HT pokazale su se superiorne komercijalnim fotokatalizatorima, osobito u slučaju SnS₂-HT s gotovo trideset puta većom specifičnom površinom u odnosu na SnS₂-COMM. Specifična površina silikatnog veziva je izuzetno velika, međutim ne dominira specifičnom površinom kompozita na što ukazuju rezultati analize kompozita. Temeljem elektrokemijske karakterizacije i određenih specifičnih površina TiO₂-SnS₂-COMM kompozit isključen je iz daljnjih razmatranja.

4.1.8. Gravimetrijska analiza tankih filmova fotokatalizatora

Gravimetrijskom analizom taljenjem s piro-sulfatom i precipitacijom pojedinačnih komponenti ustanovljeni su udjeli veziva i fotokatalizatora u konačnom solu za imobilizaciju te udjeli TiO_2 i SnS_2 u TiO_2 - SnS_2 -HT kompozitu. Rezultati su prikazani Tablicom 4.6.

Tablica 4.6. Gravimetrijska analiza udjela (i) veziva iz sol-gel postupka imobilizacije TiO_2 - SnS_2 -HT, (ii) fotokatalizatora te (iii) TiO_2 , SnS_2 kao komponenti fotokatalizatora:

opis	<i>m</i> , mg	<i>w</i> , %
uzorak	50,2	100
vezivo (SiO_2)	42,2	84,06
TiO_2	5,6	11,16
SnS_2	2,1	4,18
ostatak	0,3	0,60

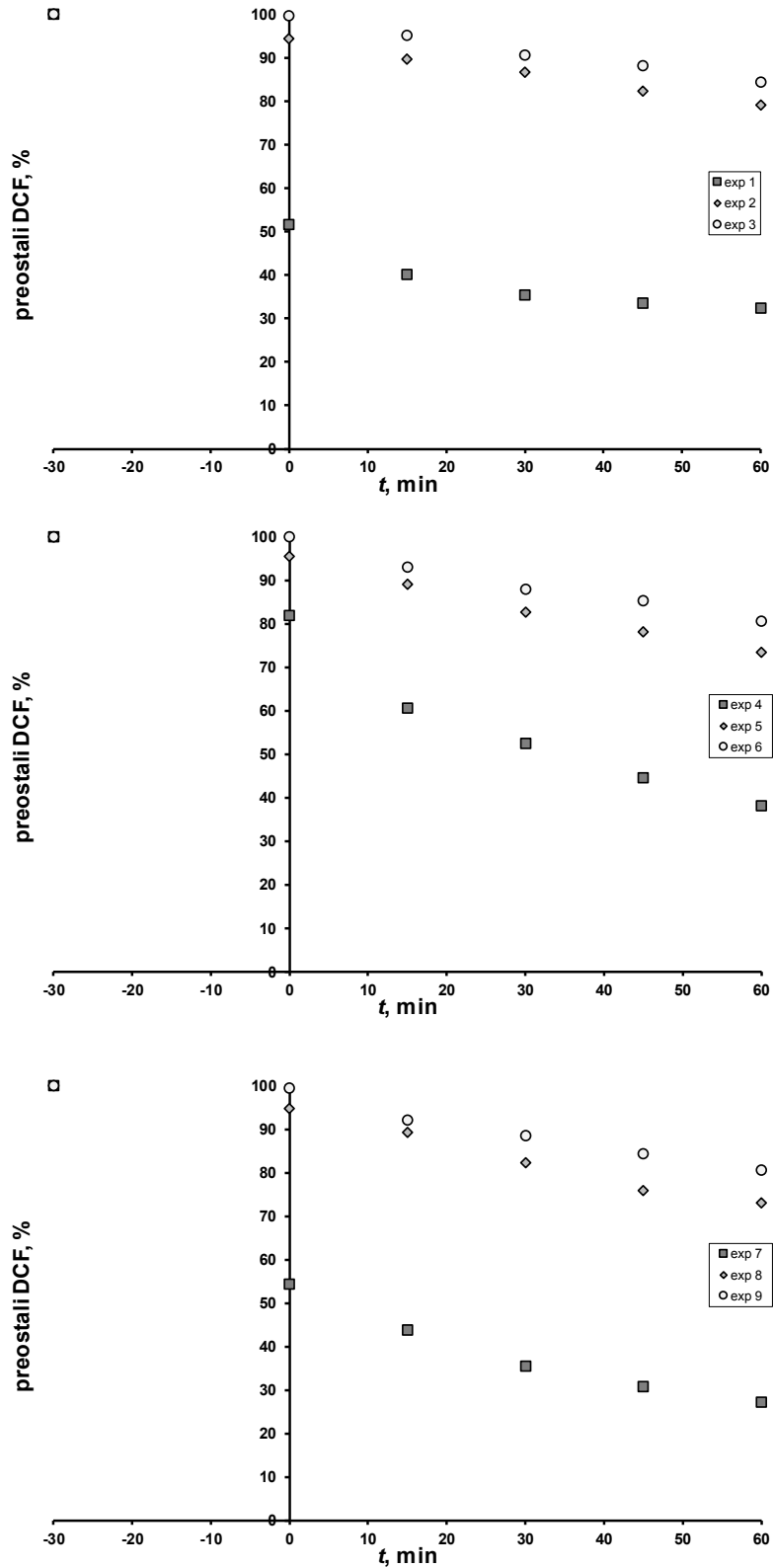
Ustanovljeno je kako udio silikatnog i titanatnog veziva iznosi 84,06 %, fotokatalizatora 15,34 % te ostatak jednak 0,60 %. Maseni udjeli TiO_2 i SnS_2 u fotokatalizatoru iznose 72,75 % te 27,25 %, što je gotovo istovjetno očekivanom udjelu (72,5 % te 27,5 %). S obzirom na znatan udio titanata u vezivu, očekivan je veći udio TiO_2 , međutim čini se kako matrica SiO_2 uspješno štiti TiO_2 integralan vezivu od reakcije s piro-sulfatom. Neidentificirani ostatak, jednak 0,6 % početne mase uzorka, pripisan je sadržaju vlage i rezidualnim organskim onečišćenjima u uzorku. Nakon gravimetrijske analize, keramički lončić je temeljito opran i ponovno žaren. Ustanovljeno je kako se masa lončića tijekom analiza smanjila za 0,1 mg.

Gravimetrijskom analizom također je ustanovljena masa pojedinačnih imobiliziranih slojeva, $m_{\text{sloj}} = 14,31 \pm 0,09$ mg. Uzevši u obzir udio fotokatalizatora u solu za imobilizaciju, može se zaključiti kako je masena koncentracija fotokatalizatora tijekom eksperimenata jednaka $25,44 \pm 0,11$ mg L⁻¹.

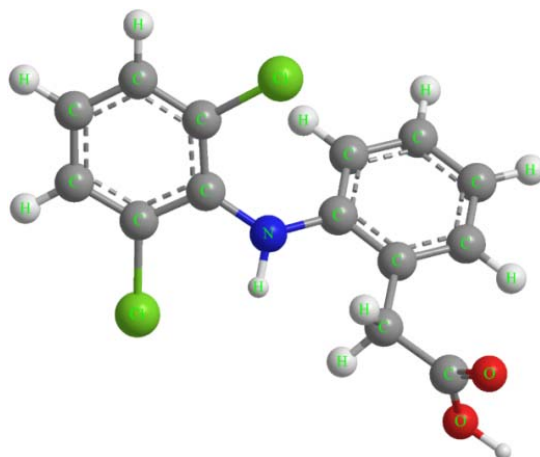
4.2. Fotokatalitička aktivnost odabranog hidrotermalnog fotokatalizatora za razgradnju diklofenaka

Ekperimenti su provedeni uz dodatak vodikova peroksida, s trostrukom ulogom: (i) suzbijanja rekombinacije fotogeneriranih naboja uz (ii) simultano povećanje fotokatalitičke aktivnosti uslijed stvaranja dodatnih hidroksilnih radikala te (iii) inhibicije anodne fotokorozije prema jednadžbi 4.7. Slikom 4.21. prikazana je promjena koncentracije DCF-a tijekom provedbe eksperimenata solar/TiO₂-COMM/H₂O₂ prema punom faktorskom planu. Može se uočiti kako je doseg adsorpcije u kiselim uvjetima, odnosno pri pH 4, znatno veći no bliže neutralnom pH. Uzevši u obzir kako je $pK_{a(\text{DCF})} = 4,15$ te negativan naboj površine TiO₂-COMM pri pH, shematski prikazan Slikom 4.7., može se očekivati kako će elektronima bogat aromatski prsten DCF-a i karboksilna skupina imati popriličan afinitet adsorpciji na protoniranu površinu TiO₂. Molekuli DCF-a adsorpciju olakšava relativna sloboda zakretanja oko amidne veze, Slika 4.23., stoga može poprimiti pogodnu konformaciju za adsorpciju na površinu, naravno ukoliko se radi o termodinamički povoljnom procesu.

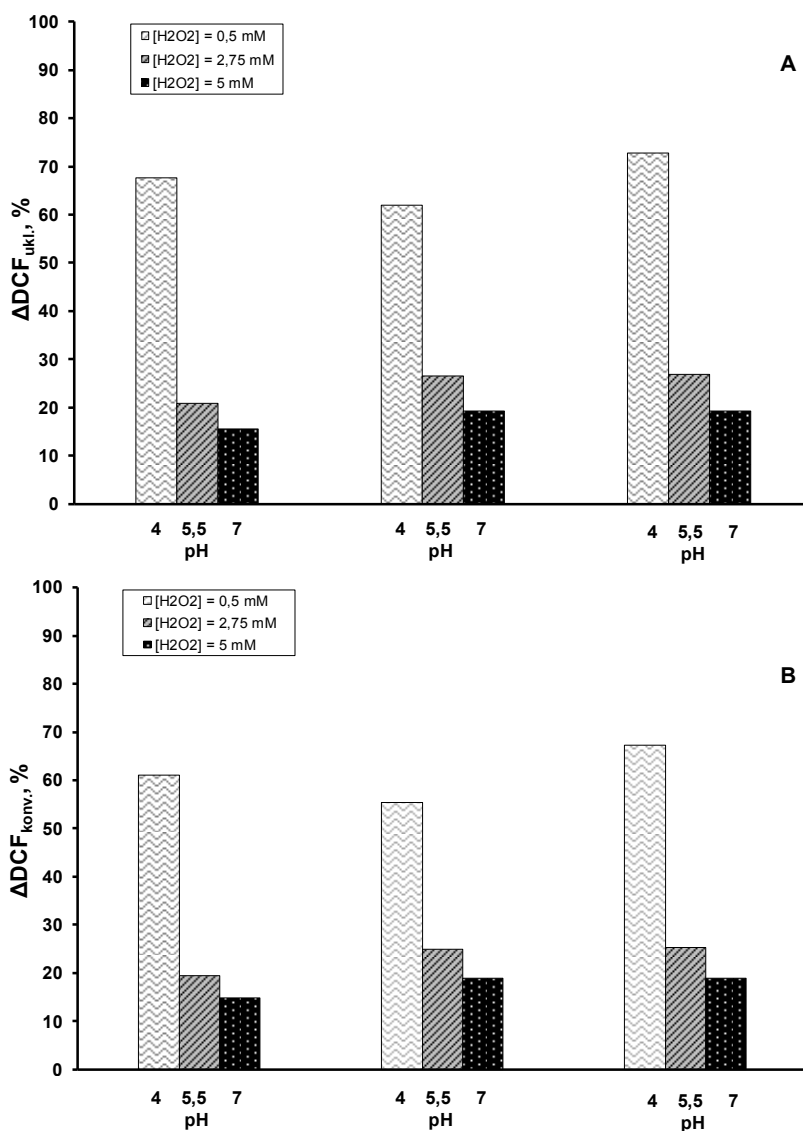
Slikom 4.23. prikazana je učinkovitost uklanjanja te konverzije DCF-a u procesu solar/TiO₂-COMM/H₂O₂ kao referentnog procesa. Očekivano, niski pH doprinosi većem doseg uklanjanja (adsorpciji) i konverziji DCF-a. Ujedno je vidljivo kako je pri najvećoj koncentraciji H₂O₂ ostvareno najveće uklanjanje i konverzija DCF-a. Takav rezultat ne iznenađuje, poznato je kako H₂O₂ znatno doprinosi povećanju fotokatalitičke aktivnosti Aeroxide P25 i kompozita [215]. Prema primijenjenom eksperimentalnom planu, najveće ostvareno uklanjanje i konverzija u procesu solar/TiO₂-COMM iznose 72,8 %, odnosno 67,3 %. Iz navedenog može se zaključiti kako adsorpcija igra izuzetno veliku ulogu u učinkovitosti cjelokupnog procesa, što je naime nametnuto geometrijom reaktora i ograničenjima u prijenosu tvari i energije. Razgradnja se odvija neposredno uz ili na samoj površini fotokatalizatora, stoga će veći doseg adsorpcije svakako pridonijeti i većoj konverziji. Konkretno, posredstvom adsorpcije moguća je izravna razgradnja djelovanjem šupljina na samoj površini te se difuzijski put OH radikala znatno skraćuje. Time adsorpcija neposredno doprinosi većoj učestalosti reakcije OH radikala s DCF-om, umjesto neželjenim reakcijama terminacije. Prema tome evidentno je kako dodatak H₂O₂ ima blagotvoran učinak za inhibiciju rekombinacije te stvaranje dodatnih hidroksilnih radikala.



Slika 4.21. Promjena koncentracije DCF-a u procesu solar/TiO₂-COMM/H₂O₂ prema FFD eksperimentalnom planu.



Slika 4.22. Konformacija molekule DCF-a u stanju minimalne energije nakon DFT B3LYP/6-311G optimizacije.



Slika 4.23. A) uklanjanje DCF-a te B) konverzija DCF-a procesu solar/TiO₂-COMM/H₂O₂.

Pri pH 5,5 te 7 znatno je smanjen doseg uklanjanja a posljedično i konverzije. Uzrok tomu je povećanje hidrofilnog karaktera molekule DCF-a disocijacijom karboksilne skupine, čime se neposredno smanjuje afinitet adsorpciji na TiO₂-COMM. Premda se intuitivno očekuju povoljne elektrostatske interakcije ukoliko su zadovoljeni uvjeti $\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}}(\text{DCF})$ te $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}(\text{TiO}_2)$, odnosno privlačenje između disocirane karboksilne skupine DCF-a te protoniranih površinskih hidroksilnih skupina (OH_2^+) TiO₂, očito je solvacija DCF-a molekulama vode povoljniji proces. Pri $\text{pH} > 6,75$ površina TiO₂-COMM postaje negativno nabijena, stoga je dodatan pad afiniteta adsorpciji razumljiv. Hipoteza o važnosti i međutjecaju parametara može se potvrditi ili opovrgnuti analizom varijance modela procesa za konverziju DCF-a. Modelom *M1* (4.11.) opisan je proces uklanjanja DCF-a u procesu solar/TiO₂-COMM/H₂O₂:

$$Y_1 = 25,67 - 26,04X_1 + 2,50X_2 - 0,36X_1 \times X_2 + 19,33X_1^2 - 1,40X_2^2 \quad (4.11.)$$

dok je modelom *M2* matematički opisana konverzija DCF-a solar/TiO₂-COMM/H₂O₂ jednadžbom (4.12.):

$$Y_2 = 24,08 - 23,18X_1 + 2,73X_2 - 0,53X_1 \times X_2 + 17,53X_1^2 - 1,30X_2^2 \quad (4.12.)$$

Pripadajuća analiza varijance za model *M1* te *M2* prikazana je Tablicom 4.7.

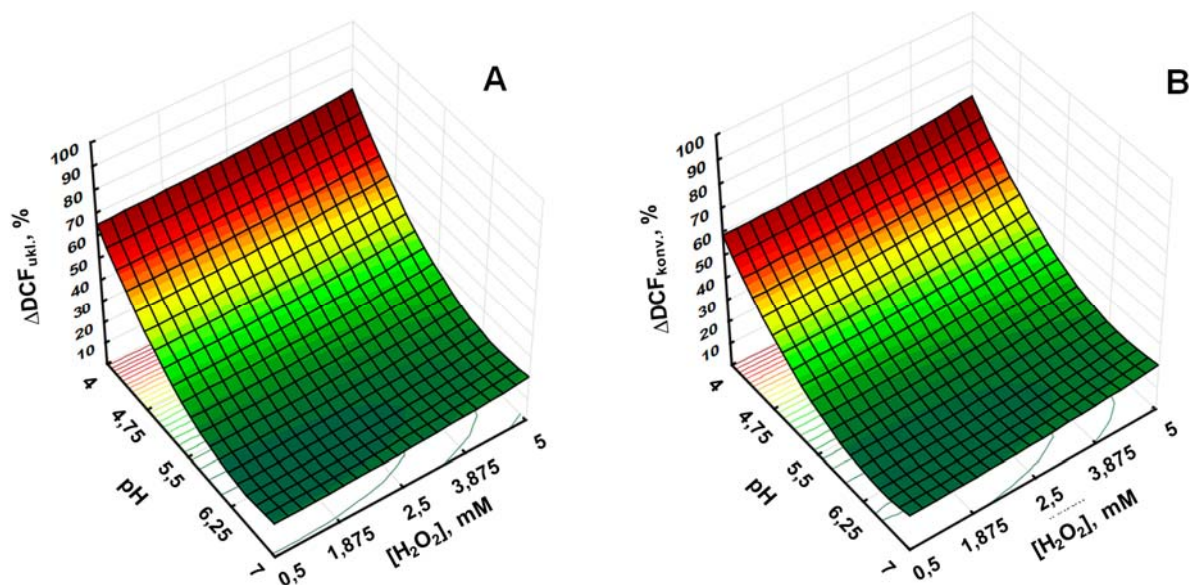
Tablica 4.7. Analiza varijance (ANOVA) modela *M1* uklanjanja te *M2* konverzije DCF-a u procesu solar/TiO₂-COMM/H₂O₂:

Faktor (kodirani)	ANOVA									
	SS		df		MSS		F		p*	
	M1	M2	M	M	M1	M2	M1	M2	M1	M2
Model	4858,2	3886,6	5	5	971,65	777,33	822,66	596,16	<0,000	0,0001
X ₁	4069,1	3222,7	1	1	4069,1	3222,76	3445,2	2471,6	<0,000	<0,000
X ₂	37,36	44,57	1	1	37,36	44,57	31,63	34,18	0,0111	0,0100
X ₁ ×X ₂	0,53	1,13	1	1	0,53	1,13	0,45	0,87	0,5512	0,4206
X ₁ ²	747,28	614,79	1	1	747,28	614,79	632,70	471,50	0,0001	0,0002
X ₂ ²	3,93	3,38	1	1	3,93	3,38	3,32	2,59	0,1658	0,2058
ostatak		3,91	3	3	1,18	1,30				
ukupno		3890,5	8	8						

*p < 0,05 smatraju se signifikantnim

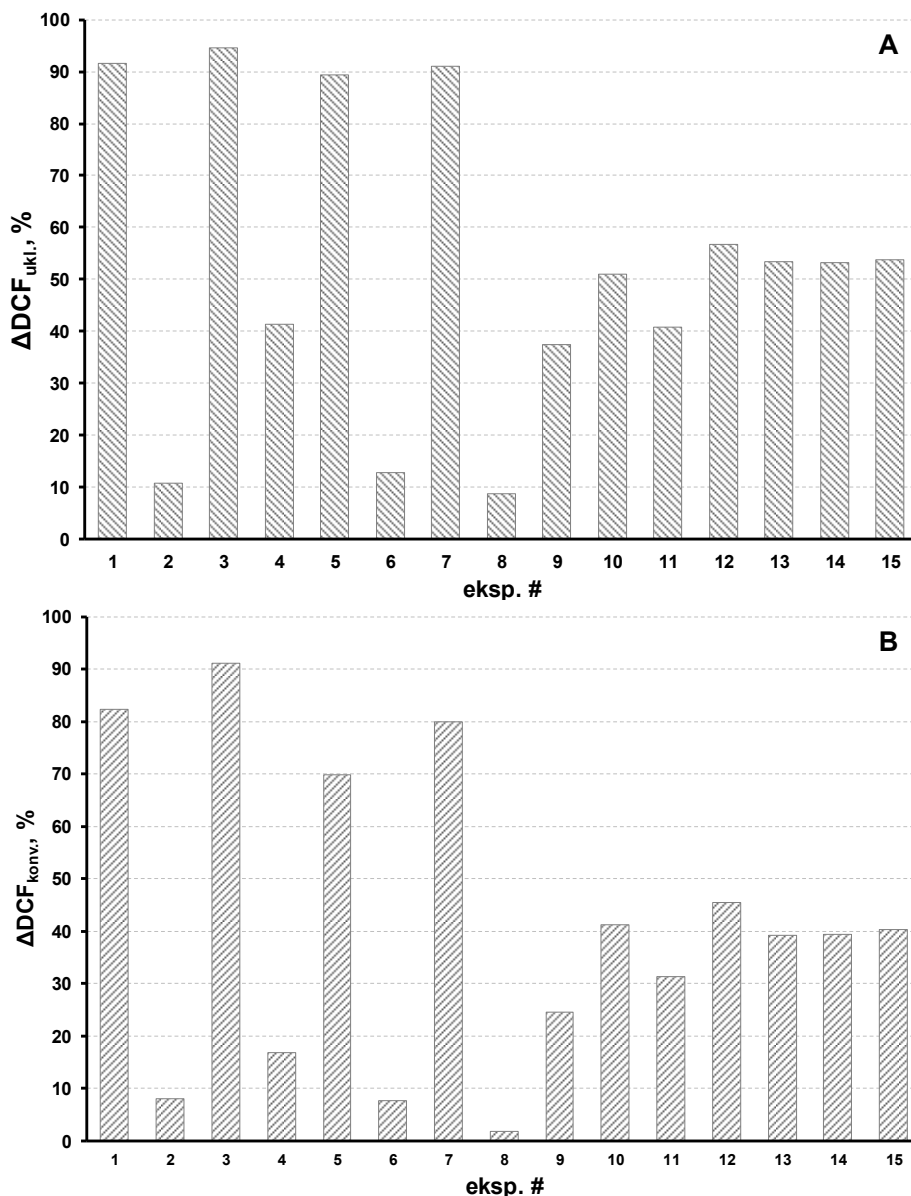
Korelacijski koeficijent R^2 za model *M1* iznosi 0,9993, a korelacijski koeficijent predviđanja $\text{Pred-}R^2 = 0,9924$, dok za model *M2* iznose $R^2 = 0,9990$ te $\text{Pred-}R^2 = 0,9894$, iz čega proizlazi

kako su modeli $M1$ te $M2$ signifikantni i točni. Prema analizi varijance vidljivo je kako pH predstavlja uvjerljivo najznačajniji parametar kako za uklanjanje tako i konverziju DCF-a u modelima $M1$ te $M2$. Koncentracija H_2O_2 je signifikantna, odnosno H_2O_2 ima očekivanu ulogu u vidu smanjenja rekombinacije i povećanja $[•OH]$. Parametar $X_1 \times X_2$ indicira kako ne postoji međuovisnost pH i H_2O_2 u sustavu, konkretno kako na odvijanje fotokatalitičkih mehanizama s H_2O_2 u istraživanom području pH nema utjecaja. Odzivne površine modela $M1$ i $M2$ prikazane su Slikom 4.24.



Slika 4.24. Odzivne površine A) modela $M1$ i B) $M2$ za uklanjanje, odnosno konverziju DCF-a u solar/ TiO_2 - SnS_2 -HT/ H_2O_2 procesu.

S obzirom kako je ustanovljena učinkovitost referentnog procesa za uklanjanje i konverziju DCF-a, učinak hidrotermalnog nanokompozitnog fotokatalizatora analiziran je u eksperimentima solar/ TiO_2 - SnS_2 -HT/ H_2O_2 procesa prema Box Behnkenovom planu. Analogno solar/ TiO_2 -COMM/ H_2O_2 procesu, na Slici 4.25. najprije su u razmatranje uzeti uklanjanje i konverzija DCF-a prema eksperimentalnom planu.



Slika 4.25. A) uklanjanje DCF-a te B) konverzija DCF-a procesu solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂ prema BBD eksperimentalnom planu.

Tijekom početnog perioda adsorpcije u mraku dolazi do najvećeg uklanjanja DCF-a, a nakon osvjetljavanja je izgledno kako dolazi do uspostavljanja ravnoteže između adsorpcije DCF-a i razgradnih produkata, uslijed čega dolazi do smanjenja brzine uklanjanja tijekom perioda provedbe fotokatalitičke razgradnje. Doseg adsorpcije DCF-a u kiselim uvjetima pokazao se općenito većim no u blago kiselim ili neutralnim, analogno solar/TiO₂-COMM/H₂O₂. Kao i do sada, odnosno kao u slučaju solar/TiO₂-COMM/H₂O₂, veći doseg uklanjanja pogoduje i većoj konverziji onečišćivala. S obzirom kako se radi o simultanom višeparametarskom ispitivanju, zaključke o utjecaju parametara najbolje se stječu proučavanjem analize varijance

modela $M3$ i $M4$, odnosno modela za uklanjanje i konverziju DCF-a u Tablici 4.8. Jednadžbe (4.13.) te (4.14.) odnose se na modele $M3$ te $M4$:

$$Y_3 = 53,47 - 36,60X_1 + 7,90X_2 + 0,81X_3 + 6,90X_1 \times X_2 - 1,43X_1 \times X_3 + 0,63X_2 \times X_3 + 5,04X_1^2 + 1,03X_2^2 - 8,02 X_3^2 \quad (4.13.)$$

$$Y_4 = 39,70 - 36,16X_1 + 6,02X_2 + 1,89X_3 - 0,036X_1 \times X_2 - 3,96X_1 \times X_3 - 0,62X_2 \times X_3 + 6,95X_1^2 + 2,79X_2^2 - 6,88 X_3^2 \quad (4.14.)$$

Tablica 4.8. Analiza varijance (ANOVA) modela $M3$ uklanjanja te $M4$ konverzije DCF-a u procesu solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂ prema BBD eksperimentalnom planu:

Faktor (kodirani)	ANOVA									
	SS		df		MSS		F		p*	
	M3	M4	M3	M4	M3	M4	M3	M4	M3	M4
Model	11783,88	11252,80	9	9	1309,32	1250,31	67,91	164,62	0,0001	<0,0001
X_1	10717,66	10457	1	1	10717,66	10457,91	555,85	1376,92	<0,0001	<0,0001
X_2	498,66	290,34	1	1	498,66	290,34	25,86	38,23	0,0038	0,0016
X_3	5,20	28,62	1	1	5,20	28,62	0,27	3,77	0,6257	0,1099
$X_1 \times X_2$	190,43	<0,005	1	1	190,43	<0,005	9,88	<0,005	0,0256	0,9801
$X_1 \times X_3$	8,16	62,77	1	1	8,16	62,77	0,42	8,26	0,5441	0,0348
$X_2 \times X_3$	1,60	1,54	1	1	1,60	1,54	0,083	0,20	0,7850	0,6714
X_1^2	93,85	178,30	1	1	93,85	178,30	4,87	23,48	0,0785	0,0047
X_2^2	3,94	28,70	1	1	3,94	28,70	0,20	3,78	0,6700	0,1095
X_3^2	237,46	174,95	1	1	237,46	174,95	12,32	23,03	0,0171	0,0049
ostatak	96,41		5	5	19,28					
ukupno	11880,29		14	14						

* $p < 0,05$ smatraju se signifikantnim

Modeli su točni i signifikantni s $0,9919 < R^2 < 0,9966$ i $0,8703 < \text{Pred-}R^2 < 0,9468$. Sasvim očekivano pH se pokazao izuzetno važnim parametrom u procesu. Međutim, prema modelu linearni parametar X_3 , odnosno maseni udio SnS₂ u kompozitu nije signifikantan parametar modela za uklanjanje niti konverziju DCF-a u procesu solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂. Doduše, član X_3^2 je signifikantan, što u konačnici ukazuje na značaj udjela SnS₂ u fotokatalizatoru. Signifikantnost parametra $X_1 \times X_3$, odnosno međuovisnosti pH te udjela SnS₂, modela $M4$ doduše ukazuje na važnost $w(\text{SnS}_2)$ pri određenom pH za doseg konverzije. Tako primjerice pri uvjetima pH 4 te $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,75 \text{ mM}$ s udjelom $w(\text{SnS}_2) = 5 \%$ i 50% uklanjanje DCF-a

iznosi 89,4 %, odnosno 91,0 % dok su odgovarajuće konverzije 69,9 %, odnosno 79,8 %. Povećanjem $[H_2O_2]$, primjerice u eksperimentima pri pH 5,5 te $w(SnS_2) = 5 \%$, uz $[H_2O_2] = 0,5 \text{ mM}$ te $[H_2O_2] = 5 \text{ mM}$ uklanjanje raste sa 37,5 % na 60,0 % a odgovarajuće konverzije sa 24,5 % na 41,2 % povećanjem koncentracije peroksida. Prvenstveno drastičan utjecaj H_2O_2 na učinkovitost uklanjanja iznenađuje. Uloga peroksida u konverziji je intuitivno jasna, očekujemo smanjenje rekombinacije te povećanje koncentracije OH radikala no ne očekujemo značajan učinak na adsorpciju. H_2O_2 do povećanja adsorpcije dovodi neposredno, uslijed izvedbe eksperimenta, odnosno alikvot H_2O_2 dodaje se neposredno prije osvjetljavanja reaktora pod simulatorom Sunčeva zračenja, s ciljem ograničavanja dosega radikalskih reakcija razgradnje tijekom perioda adsorpcije u mraku. Raspad vodikova peroksida kataliziran je prijelaznim metalima u heterogenim sustavima, a energija aktivacije, E_a , za razgradnju H_2O_2 na TiO_2 iznosi svega 37 kJ mol^{-1} , stoga je naknadni dodatak alikvota neposredno prije perioda osvjetljenja smatran eksperimentalno valjanim rješenjem [220, 221]. Vodikov peroksid korišten u eksperimentima je stabiliziran radi duljeg vijeka skladištenja, stabilizatori su najčešće pirofosfati u koncentracijama od 25 do 250 mg L^{-1} [222]. Izmjereni pH $[H_2O_2] = 0,5 \text{ mM}$ iznosi 5,80 a $[H_2O_2] = 5 \text{ mM}$ otopine pH = 5,50, što potvrđuje hipotezu o zakiseljavanju otopine dodatkom peroksida. Prema tome, dodatak alikvota peroksida izravno utječe na učinkovitost uklanjanja smanjujem pH otopine, što neposredno ima povoljan učinak na konverziju. Izravan utjecaj peroksida, u vidu smanjenja i povećanja koncentracije OH radikala nije neposredno ustanovljen. Praćenjem koncentracije vodikova peroksida tijekom eksperimenata ustanovljeno je kako naizgled ne dolazi do potrošnje vodikova peroksida jer je koncentracija H_2O_2 prema metavanadatnoj metodi nakon provedbe eksperimenta jednaka početnoj. Istraženo je u nastaje li, i u kolikoj mjeri, vodikov peroksid tijekom fotokatalize. Kako bi se potaknula sinteza H_2O_2 , otopina je aerirana zrakom pomoću minijaturne pumpe s dijafragmom uz protok zraka od $\sim 30 \text{ L h}^{-1}$. Međutim, nastanak vodikova peroksida nije detektiran, odnosno možda nastaje ali u koncentracijama nižim od granice detekcije metode. Granica detekcije, L_D , prema jednadžbi (4.15.) glasi [223]:

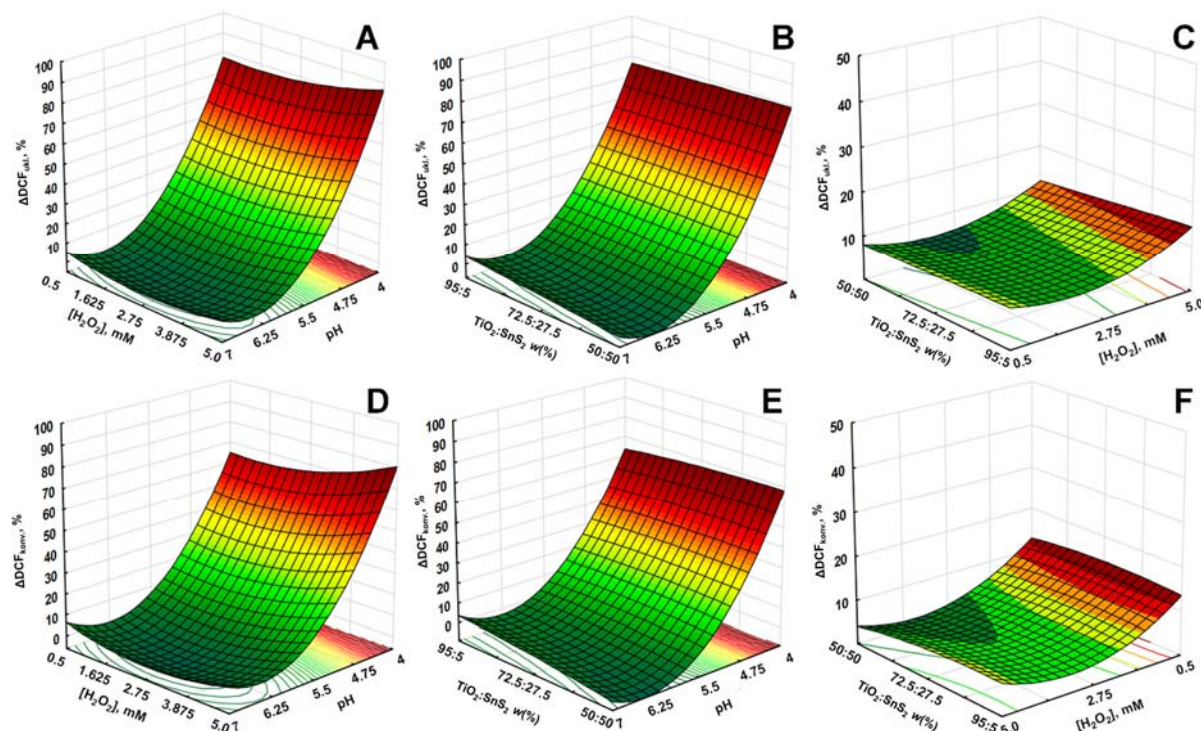
$$L_D = 3,3 \frac{\sigma}{a} \quad (4.15.)$$

Pri čemu σ standardna devijacija odziva, dok je a nagib kalibracijskog pravca. Parametri za izračun granice detekcije H_2O_2 metavanadatnom metodom, dobiveni pripremom pojedinačnih otopina reagensa, prikazani su Tablicom 4.9.

Tablica 4.9. Parametri jednadžbe pravca za određivanje granice detekcije H₂O₂ metavanadatnom metodom:

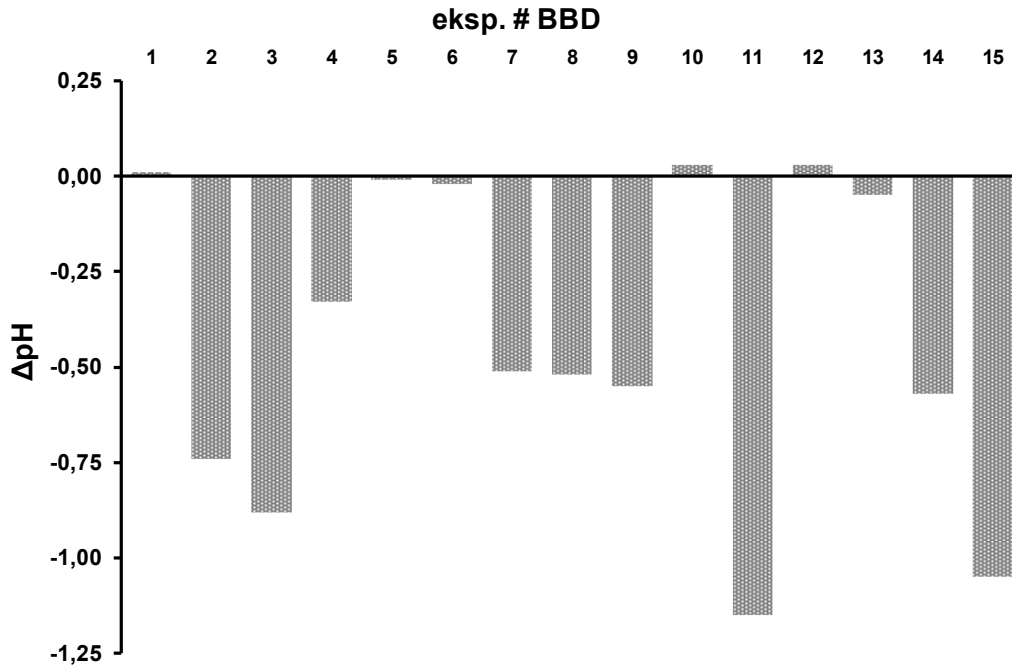
[H ₂ O ₂], mM	ABS, AU		
0	0,023	0,022	0,023
0,5	0,033	0,034	0,033
1	0,042	0,045	0,039
5	0,107	0,098	0,106
10	0,180	0,172	0,175
<i>a</i> =	0,0254	0,0260	0,0249
<i>b</i> =	0,0156	0,0146	0,0152
<i>R</i> ² =	0,9988	0,9976	0,9979

Prema podacima iz Tablice 4.9 te Jednadžbe 4.10. granice detekcije iznosi 0,12 mM. Stoga ne može se sa sigurnošću utvrditi dolazi li, i u kojoj mjeri, do nastanka vodikova peroksida u solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂ procesu ukoliko se radi o koncentracijama $\leq 0,12$ mM a prema literaturi, konstante brzine nastajanja H₂O₂ su reda veličine nekoliko desetaka $\mu\text{M h}^{-1}$ [224, 225]. Stoga jedna od pretpostavki kako je brzina stvaranja peroksida u solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂ veća no potrošnja, međutim peroksid bi se stvarao neobično velikom brzinom i to u reakcijskom sustavu koji nije konfiguriran za iskorištenje na peroksidu. Drugo, prema energija-vrpca dijagramu na Slici 4.19. redukcija peroksida trebala bi igrati važnu ulogu u sprječavanju anodne fotokorozije SnS₂. Izgledno je postojanje kinetički kompetitivne reakcije koja inhibira redukciju H₂O₂, najvjerojatnije redukciju O₂ u O₂^{•-}. Recimo u literaturi se navodi mogućnost primjene SnS₂ kao poluvodičkog senzora za kisik [225]. U prisutnosti kisika otpor SnS₂ drastično raste, što indicira na uklanjanje slobodnih nosilaca naboja djelovanjem kisika. Obzirom kako je elektrokemijskom karakterizacijom ustanovljen *n*-tip vodljivost SnS₂, može se pretpostaviti kako dolazi upravo do redukcije kisika. Stoga, postavlja se pitanje je li dodatak peroksida potreban u procesu solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂, odnosno postoji li još jedna uloga peroksida koja je potencijalno previđena. Odzivne površine procesa na Slici 4.26. mogu pružiti odgovor na to pitanje.



Slika 4.26. Odzivne površine A), B), C) modela *M3* za uklanjanje DCF-a te D), E), F) *M4* za konverziju DCF-a u procesu solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂.

Uočljivo je razmjerno malen doprinos ukupnoj učinkovitosti procesa, prema Slici 4.26. C) te F). Prema odzivnim površinama čini se kako H₂O₂ djeluje prvenstveno kao slabe kiseline te potiče adsorpciju DCF-a na TiO₂-SnS₂-HT. Slika 4.27. može poslužiti u prilog hipoteze kako H₂O₂ doprinosi prvenstveno kao slaba kiselina. Primjerice kodirani uvjeti u eksperimentu #2 i #3 sa Slike 4.27. su slični, početni pH 5,5 te $w(\text{SnS}_2) = 5\%$ izuzev početne koncentracije peroksida koja eksperimentu #2 iznosi 0,5 mM, odnosno 5 mM u eksperimentu #3. Smanjenje pH ne prati nužno i ostvareno uklanjanje ili konverziju procesom. Primjerice u eksperimentu #11 ostvareno uklanjanje iznosi 41,40 %, konverzija 16,52 % dok u eksperimentu #15 uklanjanje iznosi 8,73 % a konverzija 1,77 %, pri čemu su promjene pH na kraju eksperimenta gotovo istovjetne. U oba eksperimenta početni pH je 7, no razlikuju se u količini dodanog peroksida, 2,75 naspram 5 mM te udjelu SnS₂; 27,5 naspram 50 %. Stoga može se zaključiti kako glavni doprinos smanjenju pH nemaju nužno potencijalni kiseli razgradni produkti, nego kiselost površine same SnS₂ te dodatak peroksida.



Slika 4.27. Promjena pH nakon fotokatalitičke obrade DCF-a solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂ procesom.

U novom FFD eksperimentalnom planu ispitana je učinkovitost solar/TiO₂-SnS₂-HT procesa za uklanjanje DCF-a. Modeli *M5* te *M6* za uklanjanje, odnosno konverziju DCF-a solar/TiO₂-SnS₂-HT procesom prikazani su jednadžbama (4.16.) te (4.17.):

$$Y_5 = 70,56 - 34,75X_1 + 8,69X_2 - 3,00X_1 \times X_2 - 17,52X_1^2 - 6,91X_2^2 \quad (4.16.)$$

$$Y_6 = 57,44 - 28,93X_1 + 6,27X_2 - 3,00X_1 \times X_2 - 12,80X_1^2 - 5,43X_2^2 \quad (4.17.)$$

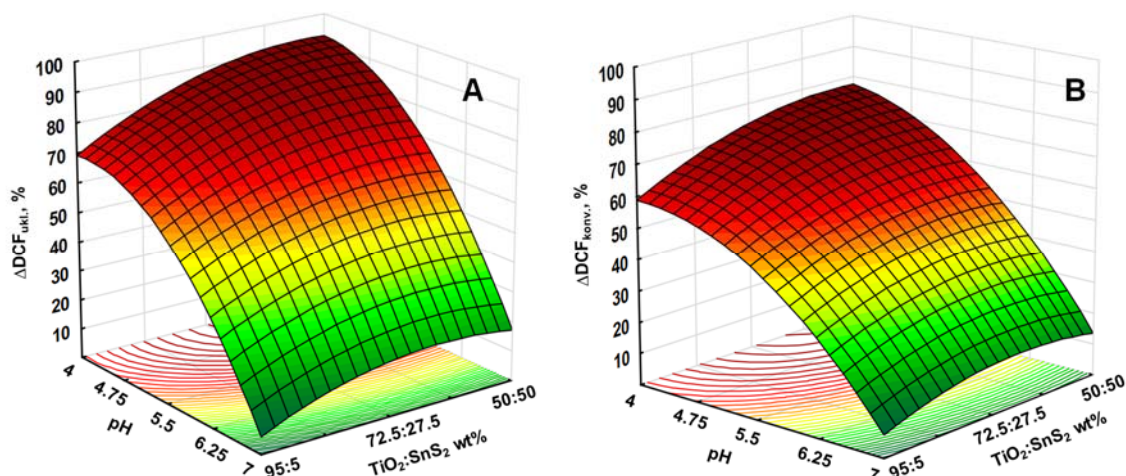
Analiza varijance modela prema FFD eksperimentalnom planu solar/TiO₂-SnS₂-HT za uklanjanje i konverziju DCF-a prikazana je Tablicom 4.10.

Tablica 4.10. Analiza varijance (ANOVA) modela *M5* uklanjanja te *M6* konverzije DCF-a u procesu solar/TiO₂–SnS₂–HT prema FFD eksperimentalnom planu:

Faktor (kodirani)	ANOVA									
	SS		df		MSS		F		p*	
	M5	M6	M5	M6	M5	M6	M5	M6	M5	M6
Model	8444,84	5679,54	5	5	1688,97	1135,91	43,31	279,40	0,0054	0,0003
X_1	7245,98	5020,35	1	1	7245,98	5020,35	185,80	1234,85	0,0009	<0,0001
X_2	453,3	236,21	1	1	453,33	236,21	11,62	58,10	0,0422	0,0047
$X_1 \times X_2$	35,89	36,07	1	1	35,89	36,07	0,92	8,87	0,4082	0,0587
X_1^2	614,02	327,83	1	1	614,02	327,83	15,74	80,64	0,0286	0,0029
X_2^2	95,63	59,07	1	1	95,63	59,07	2,45	14,53	0,2153	0,0317
ostatak	117,0	12,20	3	3	39,00	4,07				
ukupno	8561,84	5691,73	8	8						

* $p < 0,05$ smatraju se signifikantnim

Modeli *M5* te *M6*, $0,9863 < R^2 < 0,9979$ te $0,8440 < \text{Pred-}R^2 < 0,9740$, daju realniju sliku, u kojoj je utjecaj udjela SnS₂ signifikantan parametar procesa. Utjecaj pH u procesu naravno više ne iznenađuje, s time kako rubna signifikantnost parametra $X_1 \times X_2$ modela *M6* ukazuje na moguću važnost interakcija pH i udjela SnS₂. Povećanjem udjela SnS₂ kompozit postaje kiseli, što pogoduje adsorpciji DCF-a te vjerojatno početni pH ima manji utjecaj na doseg adsorpcije. Na Slici 4.28. prikazane su odzivne površine modela *M5* te *M6* za uklanjanje, odnosno konverziju DCF-a u procesu solar/TiO₂–SnS₂–HT.

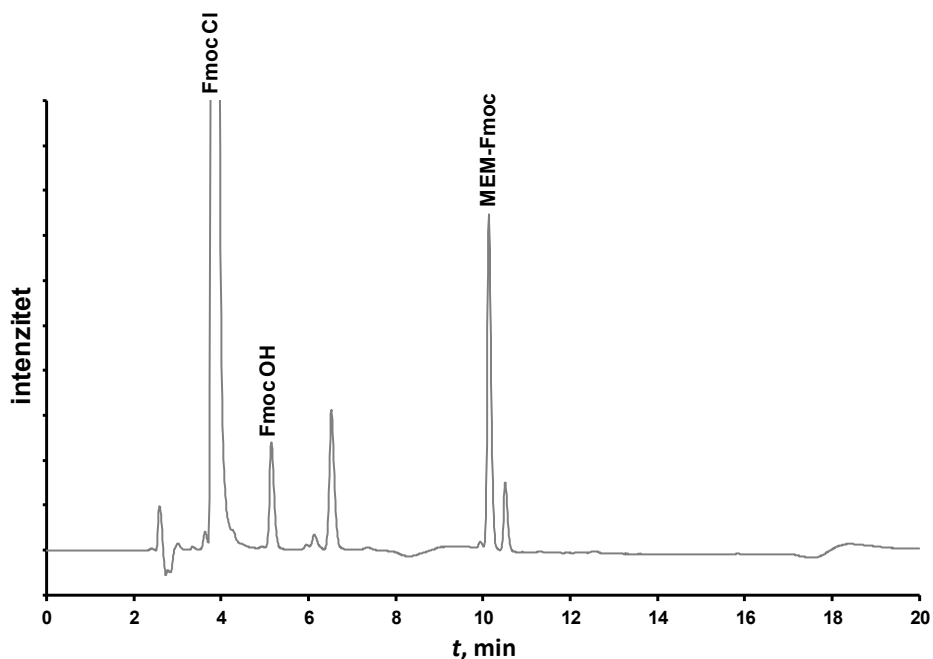


Slika 4.28. Odzivne površine A) modela *M5* uklanjanja DCF-a te B) modela *M6* konverzije DCF-a procesu solar/TiO₂–SnS₂–HT.

Usporedivši učinkovitost solar/TiO₂-SnS₂-HT s referentnim solar/TiO₂-COMM/H₂O₂ procesom, može se očekivati veća konverzija pri optimalnim uvjetima u procesu solar/TiO₂-SnS₂-HT. Konkretno u procesu solar/TiO₂-COMM/H₂O₂ pri optimalnim uvjetima (pH 4, [H₂O₂] = 5 mM) model predviđa konverziju od 66,75 % (ostvareno 67,29 %) dok u solar/TiO₂-SnS₂-HT (pH 4, w(SnS₂) = 40 %) model predviđa konverziju od 77,03 % nakon sat vremena razgradnje. Međutim, solar/TiO₂-SnS₂-HT proces ostvaruje znatno veću konverziju DCF-a pri blago kiselim uvjetima u odnosu na referentni proces. Tako će primjerice pri pH 5,5 uz [H₂O₂] od 5 mM solar/TiO₂-COMM/H₂O₂ ostvariti konverziju DCF-a od 25,51 % prema modelu *M2*, dok će prema modelu *M6* solar/TiO₂-SnS₂-HT s udjelom w(SnS₂) = 40 % ostvariti čak 60,7 % konverzije pri čemu nije potreban dodatak oksidansa u sustavu, što je svakako poželjno sa stajališta smanjenja operativnih troškova procesa u realnim uvjetima. Razmjerno velik udio SnS₂ u kompozitu je najvjerojatnije poželjan zbog pogodnog učinka na povećanje fotoaktivnosti uslijed rekombinacije fotogeneriranih naboja te povećanja kiselinskog karaktera površine s većim udjelom SnS₂, što pogoduje adsorpciji DCF-a te posljedično izravnoj razgradnji fotogeneriranim šupljinama.

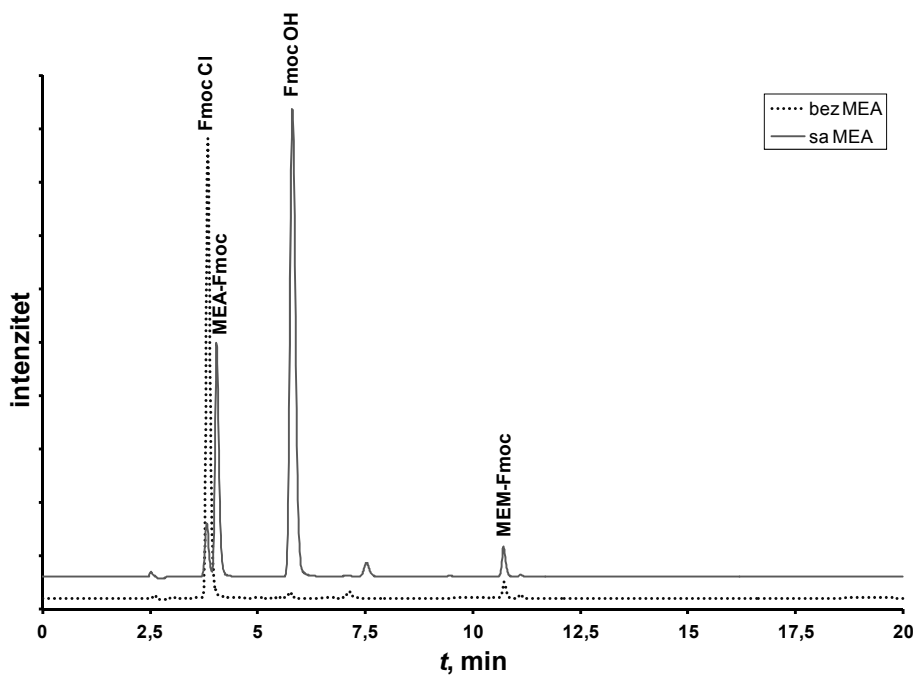
4.3. Razvoj metode za kvantifikaciju memantina

Teorijskim pregledom u potpoglavlju 2.2.3.1. izložen je dio problematike kvantificiranja memantina. Primjenom modificirane metode pretkolonske derivatizacije na temelju izloženih u potpoglavlju 2.2.3.1., uočena je razmjerno loša ponovljivost u kvantifikaciji koja je pripisana hidrolitičkoj nestabilnosti Fmoc Cl-a. Ujedno poteškoću u pouzdanoj identifikaciji i kvantifikaciji memantina predstavljale su nečistoće koje su se očitovale na kromatogramu prikazanom na Slici 4.29. Prisutne nečistoće potencijalnu potječu najvjerojatnije od korištenog Fmoc Cl-a (97 % čistoće), borne kiseline i natrijeva hidroksida korištenog za pripremu pufera. Na prikazanom kromatogramu vidljivo je kako se neposredno prije MEM-Fmoc derivata, $t_r = 10,1$ min, javlja maksimum koji ometa integriranje površine MEM-Fmoc djelomičnim preklapanjem. Prema tomu odlučeno je upotrijebiti metodu unutarnjeg standarda i primijeniti metodu dekonvolucije maksimuma kako bi anulirale pogreške tijekom derivatizacije te obrade kromatograma. Unutarnji standard treba imati slična fizikalno-kemijska svojstva analitu te ne smije biti prisutan u uzorcima.



Slika 4.29. Kromatogram memantina derivatiziranog s Fmoc Cl u boratnom puferu (pH 10).

U radu Puente i suradnika rimandatin je korišten kao unutarnji standard [78]. Međutim, prema kromatogramima izloženim u radu rimantadin se ne čini osobito dobrim unutarnjim standardom zbog: (i) memantinu bliskog retencijskog vremena, (ii) mogućeg preklapanja maksimuma derivatiziranog rimantadina i nepoznatog derivata koji eluira neposredno prije memantina te (iii) cijene rimantadina. Pogodnim kandidatom činio se monoetanolamin, odnosno MEA. Tijekom fotokatalize nije izgledan nastanak MEA razgradnjom MEM-a te s obzirom na aminsku strukturu reagira na poznati način s Fmoc Cl, odnosno zadovoljen je uvjet kako se ne očekuje prisutnost unutarnjeg standarda kao onečišćenja u svakodnevnim uzorcima. Retencijsko vrijeme MEA-Fmoc derivata je neznatno veće od Fmoc-a, stoga ne može se dobiti teoretski poželjan separacijski faktor oba maksimuma. Međutim, navedeno nije osobita poteškoća, ukoliko se razmotri kako je potrebno dekonvulirati maksimum MEM-Fmoc. Prema tome MEA-Fmoc čini svojevrsan unutarnji standard i za sam proces naknadne dekonvolucije. Uz MEA, dodan je i „quench“ metanola za uklanjanje Fmoc Cl-a te za povećanje topljivosti nastalih derivata. Usporedba kromatograma s dodatkom MEA i bez dodatka MEA prikazana je Slikom 4.30.



Slika 4.30. Usporedba kromatograma bez dodatka MEA prije derivatizacije (iscrtkana linija) i s dodatkom MEA (puna linija).

Maksimum MEA-Fmoc je znatno viši te posljedično veće površine od MEM-Fmoc, s razlogom smanjenja utjecaja nehidroliziranog Fmoc-a na dekonvoluciju MEA-Fmoc derivata. Potpuno uklanjanje Fmoc-a pri uvjetima korištenim u derivatizaciji pokazalo se teško ostvarivim. Druga poteškoća koja se javlja tijekom derivatizacije, odnosno ispitivanja pogodnog omjera otapala je precipitacija. Omjer otapala acetonitril:metanol:voda = 0,4:0,067:0,533 pokazao se u praksi zadovoljavajućim. Povećanjem udjela acetonitrila ili metanola od navedenoga dolazi do precipitacije pufera i anorganskih soli u uzorku a smanjenjem udjela organske faze dolazi do taloženja derivata MEA-Fmoc te MEM-Fmoc. Usporedba parametara kalibracijske krivulje metodom vanjskog standarda i unutarnjeg standarda prikazana je Tablicom 4.11.

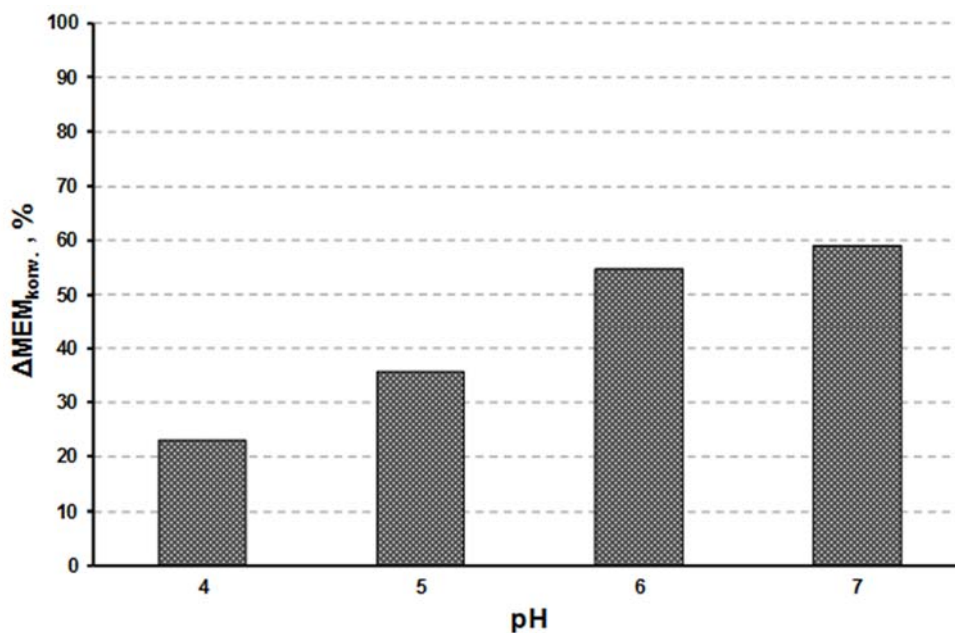
Tablica 4.11. Usporedba koeficijenta korelacije, R^2 , regresijskih pravaca u metodi vanjskog standarda i unutarnjeg standarda za MEM:

$c(\text{MEM}), \mu\text{M}$	vanjski standard	unutarnji standard	
	$A(\text{MEM-Fmoc})$	$A(\text{MEA-Fmoc})$	$A(\text{MEM-Fmoc})$
10	1202,61	110467,1	1440,5
20	1537,22	116169,0	2748,2
50	4442,39	112747,4	7337,6
100	7526,96	115515,4	14776,7
R^2	0,9888	0,9994	

Vidljivo je iz Tablice 4.11. kako je unutarnji standard značajno poboljšao preciznost određivanja MEM-Fmoc Cl-a.

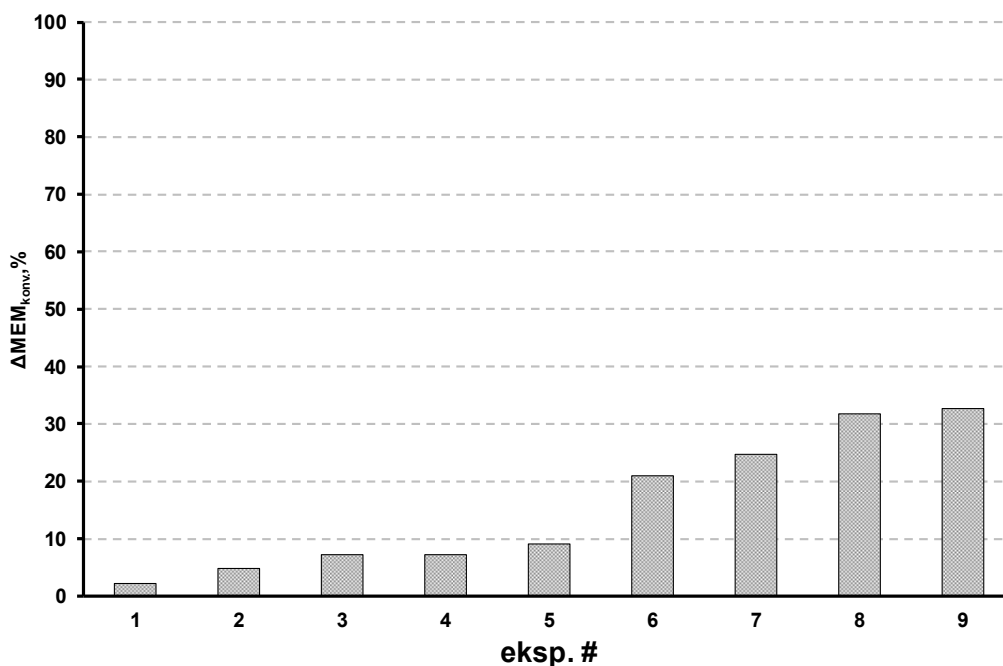
4.4. Fotokatalitička aktivnost odabranog hidrotermalnog kompozita za razgradnju memantina

Prema rezultatima iz potpoglavlja 4.2. odlučeno je izostaviti vodikov peroksid iz eksperimentalnog plana, s obzirom kako nije ostvaren očekivani učinak uz $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ kao fotokatalizator. Ujedno je odlučeno ispitati učinkovitost $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ za razgradnju memantina, farmaceutika znatno drugačijih, gotovo dijametralno suprotnih, fizikalno-kemijskih svojstva DCF-u te ustanoviti kakva je učinkovitost fotokatalizatora za razgradnju ovakvog tipa onečišćivala. Prije svega potrebno je ustanoviti učinkovitost referentnog procesa, koji je u ovom slučaju solar/ $\text{TiO}_2\text{-COMM}$. Ispitana je učinkovitost konverzije MEM-a procesom solar/ $\text{TiO}_2\text{-COMM}$ pri različitim pH vrijednostima. Uklanjanje MEM-a je praktički nepostojeće, odnosno pri uvjetima $\text{pH} < 7$ doseg adsorpcije kreće se unutar uvriježene statističke pogreške od 5 %. Tek se pri $\text{pH} 7$ javlja nešto veći doseg adsorpcije, konkretno 7,69 %. Iznad $\text{pH} 6,75$, površina $\text{TiO}_2\text{-COMM}$ je deprotonirana, dok je memantin pri tom pH protoniran. Prema literaturi, $\text{p}K_a$ memantina iznosi 10,7, stoga je u svim istraživanim uvjetima pH prisutan kao protonirana (dobro topljiva) baza [226]. Mjerljivi doseg adsorpcije pri $\text{pH} 7$ očito je posljedica povoljnih elektrostatskih interakcija memantina i TiO_2 . Slikom 4.31. prikazane su ostvarene vrijednosti konverzije MEM-a solar/ $\text{TiO}_2\text{-COMM}$ procesom.



Slika 4.31. Konverzija MEM-a solar/TiO₂-COMM procesom.

Ostvarena konverzija raste s povećanjem pH uslijed povećanja afiniteta adsorpcije memantina na površinu TiO₂ kojoj se povećanjem pH smanjuje stupanj protonacije OH skupina. Učinkovitost solar/TiO₂-SnS₂-HT procesa za razgradnju MEM-a ispitana je odgovarajućim eksperimentalnim FFD planom. Ostvarene konverzije prikazane su Slikom 4.32.



Slika 4.32. Ostvarene konverzije MEM-a u solar/TiO₂-SnS₂-HT procesu.

TiO₂-SnS₂-HT pokazao se manje učinkovitim u odnosu na TiO₂-COMM, što je suprotno očekivanjima. Naime, očekivano je kako će niži pH_{PZC} SnS₂-HT u odnosu na TiO₂-COMM pogodovati adsorpciji MEM-a te posljedično povećati konverziju. Međutim, učinak adsorpcije je izostao i aktivnost se pokazala manjom no očekivanom. Sa Slike 4.32. vidljivo je kako aktivnost kompozita raste povećanjem udjela SnS₂, prema eksperimentalnom planu u potpoglavlju 3.7., međutim najveća ostvarena konverzija pri pH 7 s 50 % udjela SnS₂ u kompozitu iznosi 32,69 %, dok je pri istim uvjetima pH procesom solar/TiO₂-COMM ostvarena konverzija od 59,04 %. Modelom *M7* u jednadžbi (4.18.) opisan je utjecaj parametara na konverziju MEM-a solar/ TiO₂-SnS₂-HT procesom:

$$\ln(Y_7) = 25,67 - 26,04X_1 + 2,50X_2 - 0,36X_1 \times X_2 + 19,33X_1^2 - 1,40X_2^2 \quad (4.18.)$$

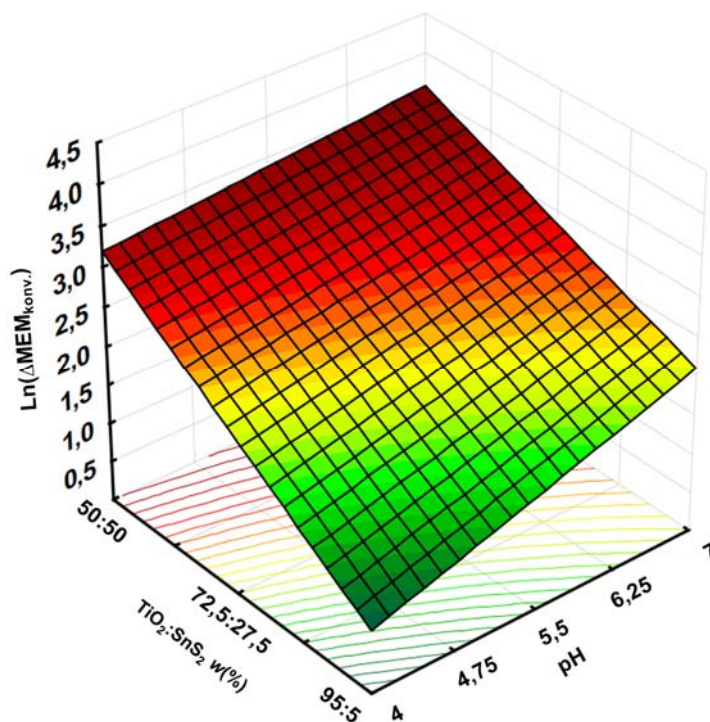
U modelu *M7* primijenjena je transformacija odziva, odnosno logaritmirani su dosezi konverzija s obzirom kako se ostvarene konverzije u eksperimentima kreću od 2,22 do 32,69 %, što je imalo negativan utjecaj na varijancu podataka bez transformacije. Analiza varijance modela *M7* prikazana je Tablicom 4.12.

Tablicom 4.12. Prikazani su statistički pokazatelji modela *M7* za konverziju MEM-a solar/ TiO₂-SnS₂-HT procesom:

Faktor (kodirani)	ANOVA				
	SS	df	MSS	F	p*
Model	6,80	5	1,38	32,98	0,0080
X_1	1,06	1	1,06	25,34	0,0151
X_2	5,64	1	5,64	134,75	0,0014
$X_1 \times X_2$	0,20	1	0,20	4,81	0,1158
X_1^2	<0,0001	1	<0,0001	<0,0001	0,9642
X_2^2	<0,0001	1	<0,0001	<0,0001	0,9944
ostatak	0,13	3			
ukupno	7,03	8			

* $p < 0,05$ smatraju se signifikantnim

R^2 modela *M7* iznosi 0,9821, dok je Pred- $R^2 = 0,8415$, odnosno model je točan i signifikantan. U odnosu na dosadašnje modele, kodirani faktor X_2 , tj. udio SnS₂ u kompozitu je signifikantniji nego pH. Odzivna površina modela prikazana je Slikom 4.33.

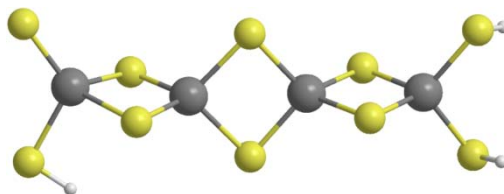


Slika 4.33. Odzivna površina modela *M7* za konverziju MEM-a solar/TiO₂–SnS₂-HT procesom.

Prema Slici 4.33. vidljivo je kako većoj konverziji pogoduje veći udio SnS₂ te veći pH. Veća konverzija memantina pri većem pH ne iznenađuje, naime poznato je u literaturi kako je reakcija amina s OH radikalima brža pri pH > p*K*_a. Tako je primjerice konstanta brzine reakcije OH radikala s etanolaminom za red veličine veća pri pH 11 nego pri pH 7 [227]. Premda adsorpcija nije izražena, što je u suprotnosti s očekivanjima, za pretpostaviti je kako ipak dolazi do privlačnih interakcija koje MEM koncentriraju u obogaćenom difuznim sloju unutar kojeg mogu difundirati OH radikali. Veći udio SnS₂ pogoduje konverziji uslijed povećanja koncentracije negativno nabijenih površinskih skupina te doprinosi povećanju koncentracije radikalskih vrsta s kojima se MEM razgrađuje.

4.4.1. Simulacija adsorpcije memantina na SnS₂

Adsorpcija MEM-a prema eksperimentima u solar/TiO₂–COMM pokazuje mjerljivi doseg pri pH > pHPZC te se u skladu s time može očekivati adsorpcija MEM-a na SnS₂. Premda se TiO₂–HT pokazao znatno kiselijim u odnosu na TiO₂–COMM, površina sulfida je općenito sklonija deprotonaciji, stoga bi površina SnS₂ trebala biti prvenstveno nabijena -S⁻ skupinama u širem području pH u odnosu na TiO₂ i posljedično pogodnija za adsorpciju MEM-a. Razlozi isprva iznenađujućeg izostanka adsorpcije MEM-a na površinu TiO₂-SnS₂ istraženi su DFT modelima adsorpcije MEM-a na nanoklaster SnS₂. Valja naglasiti kako nanoklaster predstavlja znatno pojednostavljenju površine SnS₂, no istraživanje adsorpcije na nanoklasterima nije strano u literaturi [228, 229]. Geometrijski optimizirana struktura Sn₄S₁₀H₃⁻, modelnog nanoklastera SnS₂, prikazana je Slikom 4.34., izvedena je s ciljem imitacije očekivanog naboja površine blizu PZC-a SnS₂. Izabrana je linijska konformacija, s ciljem kristaliničnog proto-listića SnS₂, kakvi su uočeni SEM analizom. Ukupan broj atoma je malen kako bi se smanjilo trajanje optimizacije geometrijske strukture zbog ograničenih računalnih resursa na raspolaganju.



Slika 4.34. Prikaz optimizirane geometrijske strukture nanoklastera Sn₄S₁₀H₃⁻, modela površine SnS₂ pri pH iznad pHPZC, prema PBE0/3-21+G. Kuglice žute boje predstavljaju atome sumpora, sive kuglice atomi kositra, dok su bijele kuglice atomi vodika.

Hibridni funkcionali pokazali su prema literaturi solidnu točnost za predviđanja svojstava krutina [229]. Stoga je izabran Perdew-Burke-Ernzerhof hibridni funkcional (PBE0) dok je skup osnovnih funkcija ograničen na, danas već pomalo zastario, Popleov 3-21G skup s dodanom difuznom funkcijom, tj. 3-21+G. Difuzna funkcija dodana je prvenstveno zbog anionskog karaktera nanoklastera. Danas široko primjenjivani skupovi osnovnih funkcija poput 6-31G te 6-311G ne pokrivaju kositrovu periodu, dok su cc-pVTZ i slični moderniji skupovi računalno suviše intenzivni. Usporedba geometrije SnS₂ dobivene optimizacijom s literaturnim vrijednostima prikazana je Tablicom 4.13.

Tablica 4.13. Usporedba duljina veza u SnS₂ prema literaturnim eksperimentalnim podacima i PBE0/3-21+G optimizaciji [230, 231]:

veza	literaturna vrijednost, Å	prema modelu, Å	pogreška, %
Sn-S	2,560	2,405	-6,05
S-S	3,611	3,642	0,86

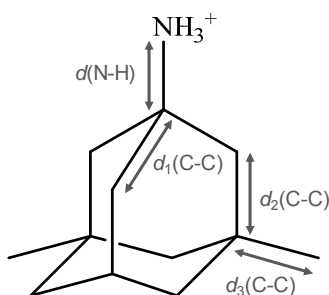
Udaljenosti veza u optimiziranoj strukturi SnS₂ te literaturne vrijednosti se dobro slažu, odnosno možemo smatrati nanoklaster reprezentativnim.

Odabrani PBE0/3-21+G pokazao se adekvatnim također za geometrijsku optimizaciju konjugirane molekule memantina usporedbom s opsežnijim B3LYP/6-311+G skupom, usporedba je prikazana Tablicom 4.14. B3LYP i 6-311G su *de facto* zlatni standardi među funkcionalima i skupovima osnovnih funkcija za organske molekule [232, 233].

Tablica 4.14. Usporedba molekulskih parametara prema PBE0/3-21+G te B3LYP/6-311+G proračunima za konjugirani memantin:

parametar	PBE0/3-21+G	B3LYP/6-311+G	razlika, %
$d(\text{N-H})$, Å	1,591	1,567	1,53
$d_1(\text{C-C})$, Å	1,525	1,537	-0,78
$d_2(\text{C-C})$, Å	1,548	1,559	-0,71
$d_3(\text{C-C})$, Å	1,543	1,536	0,46
$Q_M(\text{N})$	-0,764216	-0,806901	-5,29
E_{tot} , Ha	-521,679772	-524,701288	-0,56

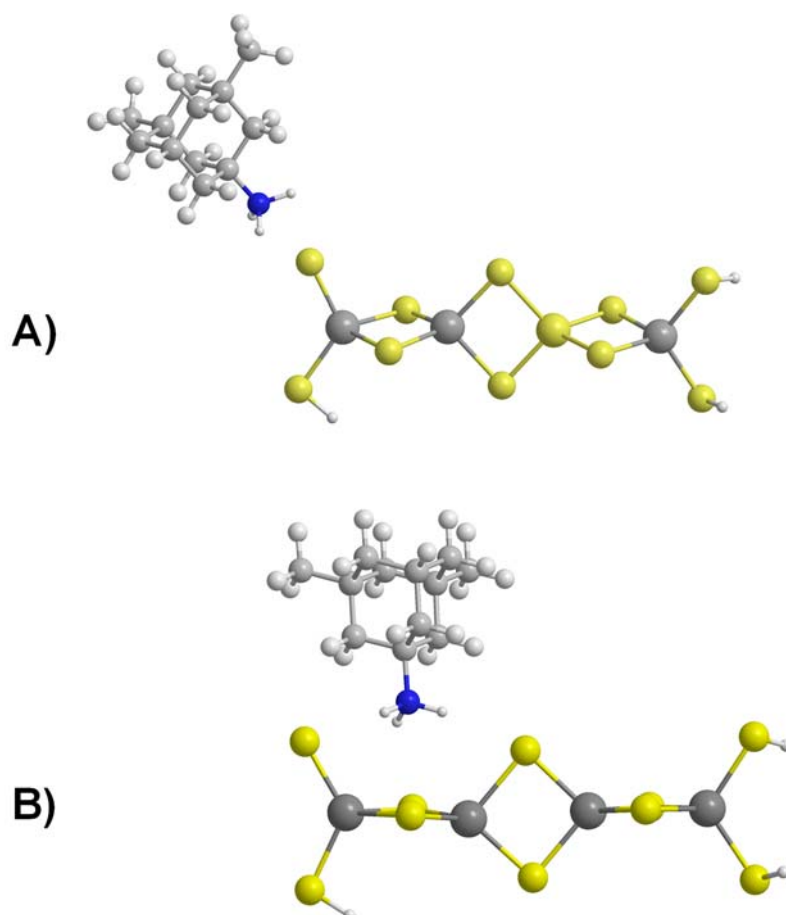
Pri čemu je d duljina između atoma u molekuli, Q_M je Mullikenova raspodjela naboja a E_{tot} je ukupna energija. Slikom 4.35. predočene su duljine veza izmjerene u molekuli.



Slika 4.35. Predočene duljine veza iz Tablice 4.11. za konjugirani memantin.

Vidljivo je kako ne postoje značajne razlike u proračunatim parametrima između PBE0/3-21+G te B3LYP/6-311+G za konjugirani memantin, stoga se u proračunima s ciljem smanjenja trajanja optimizacije struktura PBE0/3-21+G također koristio i za memantin. Naime geometrijska optimizacija strukture MEM-a s B3LYP/6-311+G trajala je 12 h i 50 min dok je s PBE0/3-21+G trajala svega 3 h i 34 min. Aritmetička sredina duljina C-C veza prema PBE0/3-21+G u Tablici 4.14. od 1,539 Å u izrazito je bliskom slaganju s literaturnim podatkom za prosječnu duljinu C-C veza u adamantanu od 1,534 Å, stoga su prihvaćena manja odstupanja s ciljem ubrzanja proračuna [61].

Ispitano je nekoliko modelnih slučajeva adsorpcije memantina na SnS₂, pri čemu je uz prethodno spomenute pretpostavke zanemaren utjecaj eksplicitnih molekula vode i oksonijevih iona, odnosno proračun je izvršen u plinskoj fazi. Prikazi modelnih slučajeva adsorpcije konjugiranog oblika memantina na SnS₂ nalaze se na Slici 4.36. Tijekom proračuna koordinate atoma u nanoklasteru su držane konstantnima, izuzev liganada u čijoj neposrednoj blizini se nalazio memantin te je njima dopuštena translacija.



Slika 4.36. Ispitani slučajevi adsorpcije konjugiranog memantina na SnS₂ nanoklaster.

S obzirom kako je amin u memantinu konjugiran, formalno nosi pozitivan naboj te intuitivno očekujemo afinitet memantina ka adsorpciji na $-S^-$ skupine prisutne pri $pH > pH_{pzc}$. Prisutnost konjugirane aminske skupine u neposrednoj blizini površini fotokatalizatora je također poželjna sa stajališta fotokatalize. Naime kvaterni amonijev kation predstavlja dobru odlazeću skupinu. Međutim, Mullikenovom analizom iz Tablice 4.12. ustanovit ćemo kako dušik u protoniranoj aminskoj skupini nosi negativan naboj. Također sa Slike 4.35. vidljivo je kako su protoni smješteni na način da ne maskiraju negativan naboj dušikova atoma. Mullikenova analiza dalje ukazuje na izrazitu negativnost sumpora, što je intuitivno očekivano. Naboj na atomima sumpora između pojedinačnih kositrovih atoma kreće se od -0,55 do -0,57 dok naboj na S^- iznosi -0,84. Pozitivna promjena energije u sustavima potkrepljuje tvrdnju kako adsorpcija zapravo nije termodinamički povoljan proces, prema Tablici 4.15.

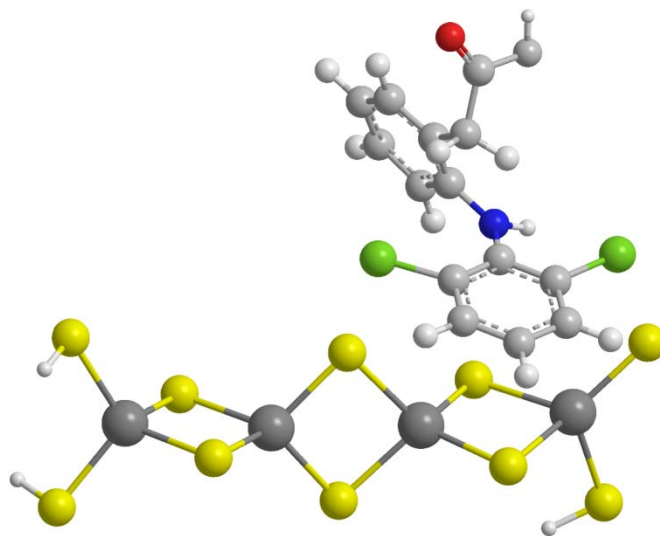
Tablica 4.15. Energije pojedinačnog MEM-a i SnS_2 te promjena energije tijekom interakcija MEM-a i SnS_2 :

slučaj prema Slici 4.35.	A)	B)
E_{MEM-H^+}, Ha	-521,666929	
$E_{SnS_2^-}, Ha$	-27958,675814	
$E_{MEM-H^+} + E_{SnS_2^-}, Ha$	-28480,436713	-28480,48929
$\Delta E_{ads}, Ha$	0,09397	0,146547

Međutim, postavlja se logično pitanje, ukoliko konjugiranom memantinu ne odgovara adsorpcija na sumpor u SnS_2 , odgovaraju li možda elektropozitivni kositrovi atomi. Na Slici 4.35. B) memantin se fizički nalazi bliže kositru no u slučaju A), a ostvarena promjena energije je iznosom još veća. Memantinu je, međutim, adsorpcija ograničena izrazitom krutošću molekule, odnosno ugljični „kavez“ memantina je izrazito neprilagodljiv. Stoga ukoliko se memantin ne može približiti aktivnom površinskom mjestu po principu ključ-brava, do adsorpcije najvjerojatnije ne dolazi. Odnosno možemo konstatirati kako TiO_2-SnS_2-HT kompozit ima, donekle ironično, nepovoljno dobru morfologiju za razgradnju memantina. Uslijed izrazito velike specifične površine te očite poroznosti evidentne sa SEM mikrografija, molekula memantina ne može doprijeti do aktivnih mjesta u fotokatalizatoru te uglavnom ostaje van difuzijske zone OH radikala.

Za svojevrsnu validaciju hipoteza simulirana je adsorpcija DCF-a na SnS_2 nanoklaster prema Slici 4.37. Eksperimentalno je dokazano kako je adsorpcija DCF-a energijski povoljan proces

u kiselim uvjetima, stoga poklapanje predviđanja modelom i eksperimenta može dati težinu prethodnoj hipotezi za memantin.



Slika 4.37. Model adsorpcije DCF-a na SnS₂ nanoklaster.

E_{DCF} prema PBE0/3-21+G iznosi -1656,0546277523 Ha dok ukupna energija sustava DCF i SnS₂ iznosi -29614,7203835938 Ha. Uzevši u obzir vrijednost energije za SnS₂ iz Tablice 4.12., dolazimo do $\Delta E_{ads} = -0,01006$ Ha, odnosno predviđanje modelom o termodinamički povoljnoj adsorpciji slaže se s eksperimentom. U ovom slučaju pretpostavljeno je kako se adsorpcija DCF-a može odvijati privlačnim elektrostatskim interakcijama elektropozitivnih halogenih skupina na aromatskom prstenu DCF-a i sulfida u SnS₂, doduše nisu isključeni drugi potencijalni mehanizmi.

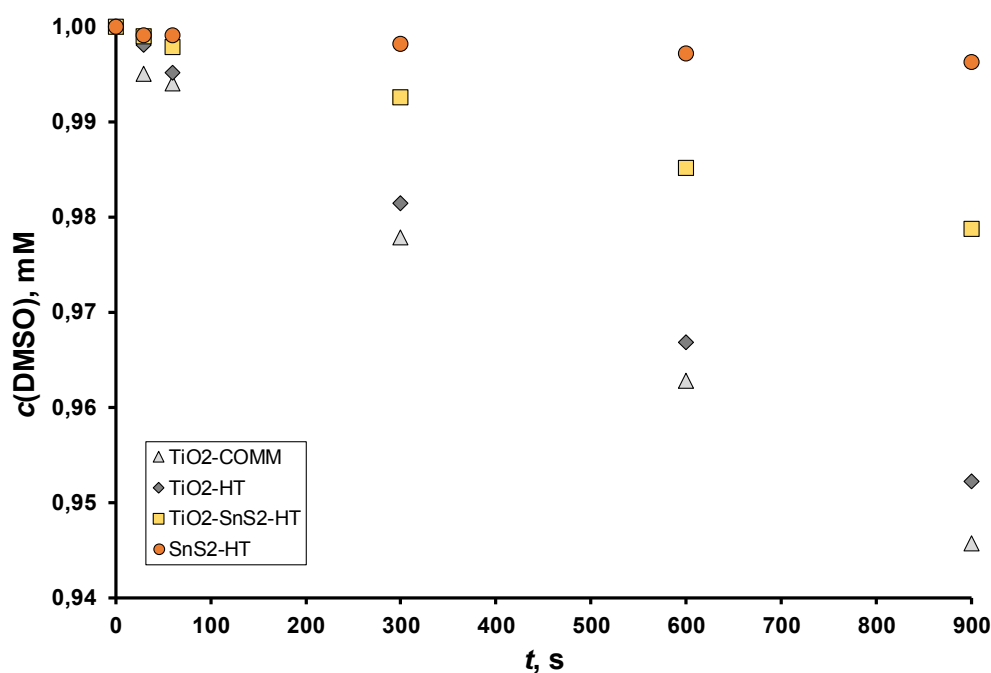
4.5. Razmatranje diskrepancije u fotokatalitičkim aktivnostima za razgradnju diklofenaka i memantina

Rasprava u prethodnim segmentima osvrće se prvenstveno na važnost adsorpcije u solar/TiO₂-SnS₂-HT procesu, na što svakako ukazuju istraživanja učinkovitosti na DCF-u te MEM-u. Međutim, nije u potpunosti jasno doprinosi li SnS₂ povećanju fotokatalitičke aktivnosti isključivo promicanjem izravne razgradnje na površini ili doprinosi povećanju koncentracije OH radikala u istraživanim procesima inhibicijom rekombinacije. Neposrednom metodom, mjerenjem promjene koncentracije DMSO, određena je učinkovitost pojedinačnih

fotokatalizatora i $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ kompozita s $w(\text{SnS}_2) = 27,5 \%$ pod UV-A zračenjem. DMSO reagira izuzetno brzo s OH radikalima prema jednadžbi (4.19.) [234]:



Na Slici 4.38. prikazana je promjena koncentracije DMSO-a tijekom ispitivane fotokatalitičke razgradnje.



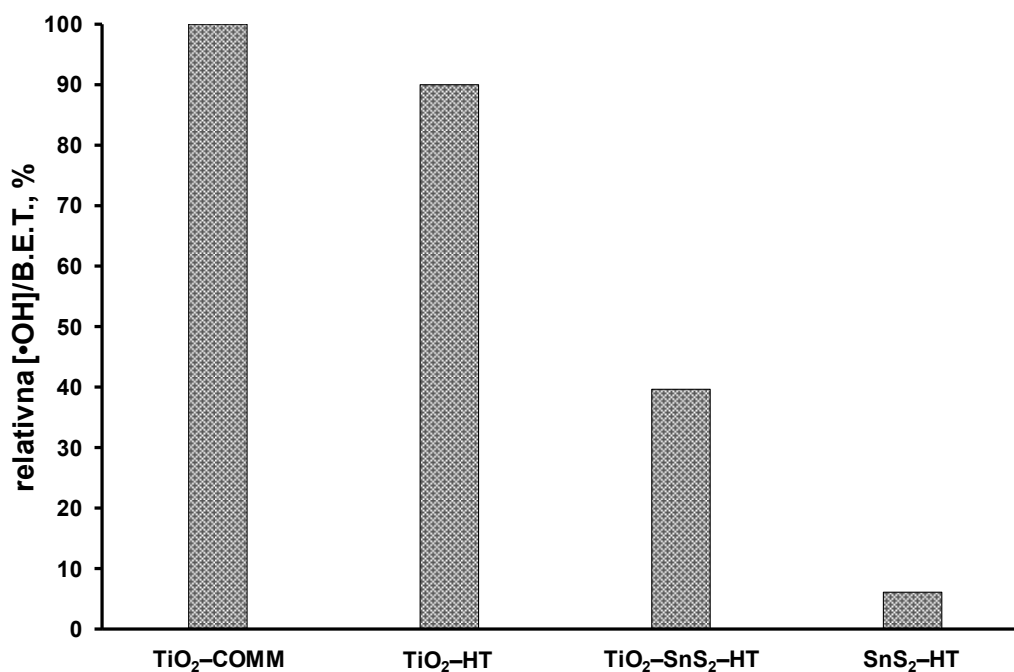
Slika 4.38. Promjena koncentracije DMSO-a tijekom fotokatalitičke razgradnje s $\text{TiO}_2\text{-COMM}$, $\text{TiO}_2\text{-HT}$, $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ kompozita sa $w(\text{SnS}_2)=27,5 \%$ te $\text{SnS}_2\text{-HT}$.

Prije svega $\text{SnS}_2\text{-HT}$ je pokazao izuzetno malu, ali iznenađujuću, učinkovitost stvaranja OH radikala. Naime, termodinamički nije moguć nastanak OH radikala ukoliko je E_g manji od 2,7 eV [134]. Možemo pretpostaviti kako su za izmjerenu fotokatalitičku aktivnost u ovom slučaju odgovorni kositrovi oksidi. Naime, kako bi se dobila homogena suspenzija fotokatalizatora u fotoreктору, bez prisutnosti aglomerata, fotokatalizatori su podvrgnuti ultrazvučnoj homogenizaciji koja je potencijalno dovela do degradacije površine SnS_2 u SnO_2 . K tomu, SnS_2 je trebalo najdulje sonificirati kako bi se dobila homogena suspenzija. Nadalje, ne iznenađuje najveća aktivnost $\text{TiO}_2\text{-COMM}$ -a s obzirom na sinergistički udio anatasa i rutila. Hidrotermalni TiO_2 pokazuje tek nešto manji učinak, koji je posljedica veće rekombinacije zbog monofaznog sastava. $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ pokazuje doduše zabrinjavajuće nižu aktivnost, uzevši u obzir kako je molarni udio SnS_2 u kompozitu svega 14,22 %.

Dobiveni rezultati mogu se opisati kinetičkim izrazom prvoga reda, što je u raskoraku s literaturom u kojoj je brzina reakcije $\bullet\text{OH}$ s DMSO-om opisana izrazom drugoga reda [234, 235]. Međutim, u ovom slučaju koncentracija $\bullet\text{OH}$ radikala je zanemariva u odnosu na DMSO, čime prividna kinetika postaje prvoga reda. Jasniju sliku o učinkovitosti $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ predočavaju kinetičke konstante drugoga reda u Tablici 4.16. te omjer aktivnosti za razgradnju DMSO-a te specifične površine određene B.E.T.-om prikazane Slikom 4.39.

Tablica 4.16. Konstante kemijske kinetike prvoga reda, s pripadajućim R^2 , za razgradnju DMSO-a s fotokatalitički nastalim $\bullet\text{OH}$ pod UV-A:

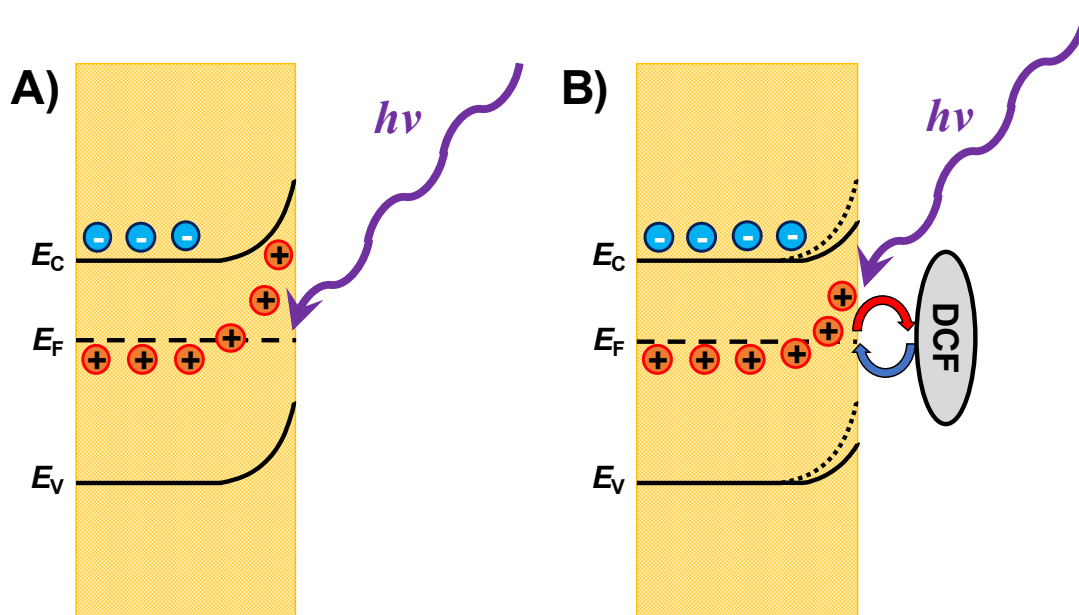
fotokatalizator	$\text{TiO}_2\text{-COMM}$	$\text{TiO}_2\text{-HT}$	$\text{TiO}_2\text{-SnS}_2(27,5\ \%)\text{-HT}$	$\text{SnS}_2\text{-HT}$
$k_{\text{obs}} \times 10^6, \text{ s}^{-1}$	60,0	54,0	23,8	3,7
R^2	0,9955	0,9976	0,9988	0,9508



Slika 4.39. Usporedba relativnih učinkovitosti razgradnje DMSO-a u odnosu na specifičnu površinu određenu B.E.T.-om.

Aktivnost $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ kompozita za razgradnju DMSO-a je drastično manja no očekivano. Naizgled doima se kako SnS_2 ne pomaže u separaciji fotogeneriranih naboja, odnosno dapače kako ih čak i potiče. Mogućih objašnjenja je više, počevši od fotokorozije samog SnS_2 . Sasvim je moguće da, u nedostatku pogodnog supstrata, dolazi do napada OH radikala na SnS_2 ili izravne fotooksidacije prema jednadžbi (4.7.). Međutim, teško je izravno dokazati površinsku oksidaciju SnS_2 , izuzev analizom XPS-om, koji je nedostupan.

Zanimljiva je manja razlika u učinkovitosti $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ u odnosu na $\text{TiO}_2\text{-COMM}$ ostvarena u slučaju razgradnje MEM-a. Konkretno učinkovitost $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ s $w(\text{SnS}_2)=27,5\%$ je za 46,83 % manja pri pH 7 u odnosu na $\text{TiO}_2\text{-COMM}$ dok je za razgradnju DMSO 60,91 % manja. Mogući uzrok navedenoj razlici je stvaranje obogaćenog difuznog sloja MEM-om u neposrednoj blizini površini fotokatalizatora, unutar kojega je veća vjerojatnost za napad $\bullet\text{OH}$ na MEM. Naime, na međufaznoj granici poluvodič-voda javlja se sloj osiromašenja u poluvodiču *n*-tipa, u kojemu se akumuliraju šupljine [236, 237]. Stoga nije isključena akumulacija MEM-a u Helmholtzovom dvosloju pod uvjetima osvjetljenja. Na takvu mogućnost indicira relativno nesignifikantna adsorpcija u eksperimentima solar/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ tijekom perioda u mraku. Po iznosu kretala se oko 3-6 % te je zanemarena prilikom izračuna konverzija. Povećanjem udjela SnS_2 rasla je konverzija memantina, što se čini naizgled nelogičnim, uzevši u obzir kako će fotokatalizator s još većim udjelom SnS_2 ostvariti manju [$\bullet\text{OH}$]. Međutim SnS_2 ima znatno veću vodljivost u odnosu na TiO_2 [238, 239]. Zahvaljujući tomu, i male energije zabranjene zone, pod djelovanjem simuliranog Sunčevog zračenja može ostvariti još veće polarizacijske potencijale u sloju osiromašenja te neposredno dovesti do akumulacije MEM-a u Helmholtzovom dvosloju unutar kojega dolazi do napada OH radikalima. TiO_2 , s obzirom na svoju manju vodljivost i E_g , može ostvariti manju polarizaciju čime se može objasniti uočen efekt. Upravo je sloj osiromašenja mogući uzrok smanjenju fotokatalitičke aktivnosti za razgradnju DMSO-a. Naime, s obzirom na fotoaktivnost SnS_2 pod vidljivim zračenjem te veliku kvantnu učinkovitost u području valnih duljina vidljivog zračenja prema Fan i suradnicima, može se očekivati kako je pod uvjetima simuliranog Sunčevog zračenja osiromašeni sloj SnS_2 u području zasićenja [239]. Odnosno, struja rekombinacije fotogeneriranih naboja u SnS_2 je značajna. Ukoliko u sustavu postoji pogodan redoks supstrat, poput DCF-a, smanjit će se zasićenje i posredno polarizacija sloja osiromašenja injekcijom elektrona i oksidacijom supstrata, prema shematskom prikazu na Slici 4.40.

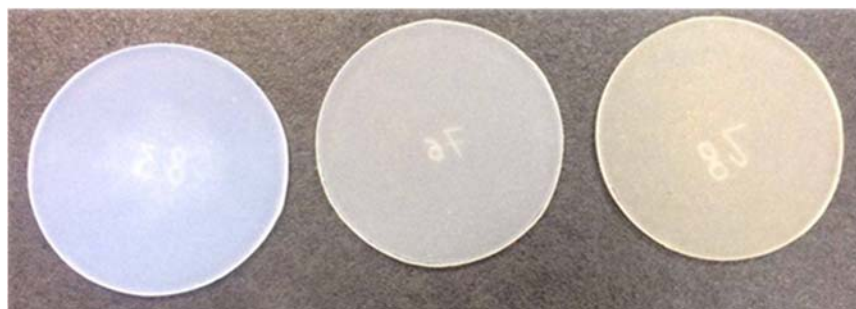


Slika 4.40. Shematski prikaz predložene polarizacije sloja osiromašenja: A) bez prisutnosti pogodnog redoks supstrata te B) u prisutnosti pogodnog redoks supstrata, DCF-a.

DCF se pokazao izuzetno pogodnim u svrhu, stoga je ostvarena fotokatalitička aktivnost solar/TiO₂-SnS₂-HT procesa za uklanjanje DCF-a veća no u referentnom procesu solar/TiO₂-COMM, dok je ostvarena učinkovita za razgradnju MEM-a manja.

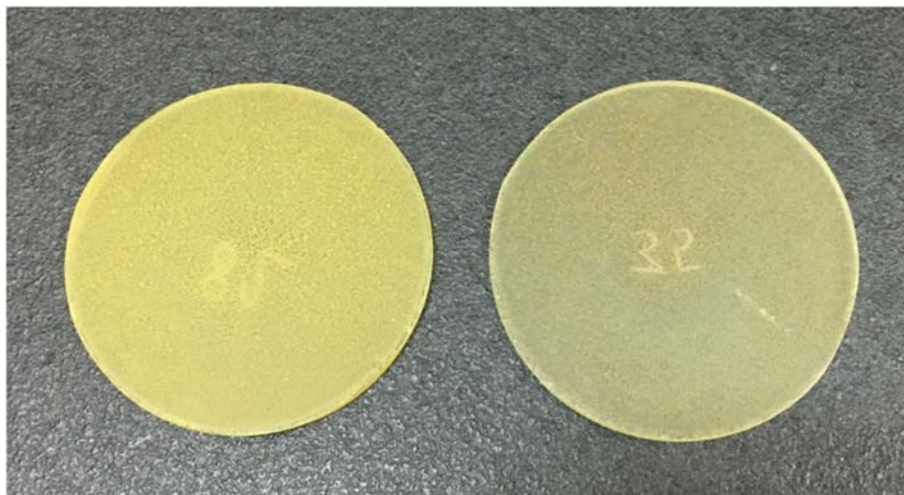
4.6. Optimalni uvjeti i okolišni pokazatelji solar/TiO₂-SnS₂-HT procesa za razgradnju diklofenaka

Promjena okolišnih pokazatelja tijekom fotokatalitičke obrade DCF-a istražena je solar/TiO₂-SnS₂-HT procesom s optimalnim udjelom SnS₂, pri prirodnom pH otopine DCF-a koncentracije 100 μ M (pH 5,78), određenim iz *M6* modela konverzije DCF-a. Optimalan sastav nanokompozitnog hidrotermalnog fotokatalizatora prema modelu za zadani pH je $w(\text{TiO}_2) = 60\%$ te $w(\text{SnS}_2) = 40\%$. Uz određen optimalni sastav fotokatalizatora, odlučeno je modificirati postupak imobilizacije fotokatalizatora, s ciljem povećanja masene koncentracije fotokatalizatora u reakcijskom sustavu te stvaranja grublje površine. Pločice s imobiliziranim fotokatalizatorom različitih udjela SnS₂ korištene u istraživanju prikazane su Slikom 4.41.



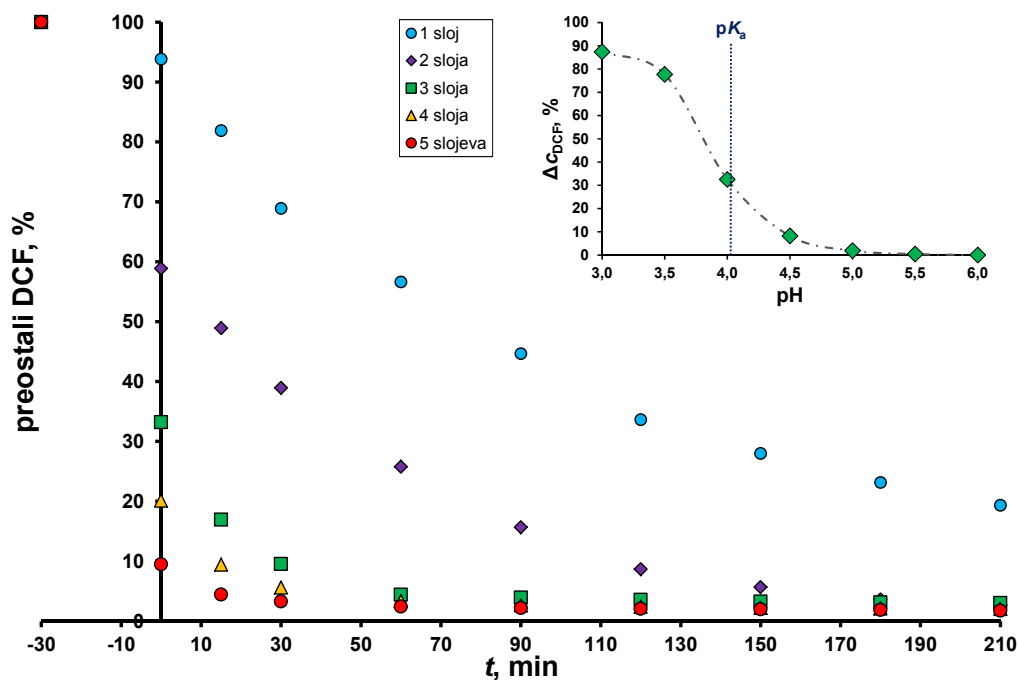
Slika 4.41. Staklene pločice s imobiliziranim $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ fotokatalizatorom, s rastućim udjelom SnS_2 , s lijeva na desno, u nizu 5, 27,5 te 50 %.

Vidljivo je kako su filmovi relativno homogeni, premda tanki te relativno male mase prema gravimetrijskoj analizi u potpoglavlju 4.1.8. Primijenjena metoda imobilizacije prvenstveno je namijenjena za TiO_2 , dok SnS_2 predstavlja svojevrsan izazov zbog znatne razlike u mehaničkim svojstvima u odnosu na čisti TiO_2 . Prema Mohsovoj ljestvici, tvrdoća berndtita iznosi svega 1-2 dok se tvrdoća anatasa kreće u rasponu od 5,5 do 6 [240, 241]. Izuzev niske tvrdoće, SnS_2 je pogodnih triboloških svojstava za primjenu u krutim mazivima [242]. Navedena svojstva znatno otežavaju postizanje finog stupnja usitnjavanja $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ kompozita tarionikom. Malena raspodjela veličina čestica neophodna je za postizanje uniformnog i dobro dispergiranoog filma. Stoga je postupak modificiran te je odlučeno povećati masu fotokatalizatora nanošenjem dodatnih slojeva. U prijašnjim istraživanjima s $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ fotokatalizatorom ustanovljeno je kako povećanje broja slojeva ima povoljan učinak na povećanje učinkovitosti procesa [215]. „Grubljom“ morfologijom povećala bi se specifična površina imobiliziranih filmova, što bi se također povoljno odrazilo na fotokatalitičku učinkovitost. Manja mehanička postojanost filmova, koja je izravno vezana uz debljinu filma, nije osobiti problem zbog blagih hidrodinamičkih uvjeta u reaktoru. Modifikacijom postupka imobilizacije, odnosno uvođenjem tzv. „pre-spin“ koraka ostvarena su dva cilja: (i) povećanje mase sloja te (ii) formiranje površine grublje morfologije. „Pre-spin“ obuhvaća dodatak zadanog alikvota suspenzije fotokatalizatora na pločicu prema postupku 3.2., međutim umjesto trenutnog ubrzanja rotacije pločice na 1500 o min^{-1} , najprije se rotacijom pri 500 o min^{-1} u trajanju od 10 s dobije ravnomjeran i optički deblji film, čija se deposicija dovrši ubrzavanjem na 1500 o min^{-1} u trajanju od 30 s. Pločica s filmom $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ udjela SnS_2 od 40 % pripremljena modificiranim postupkom prikazana je Slikom 4.42.

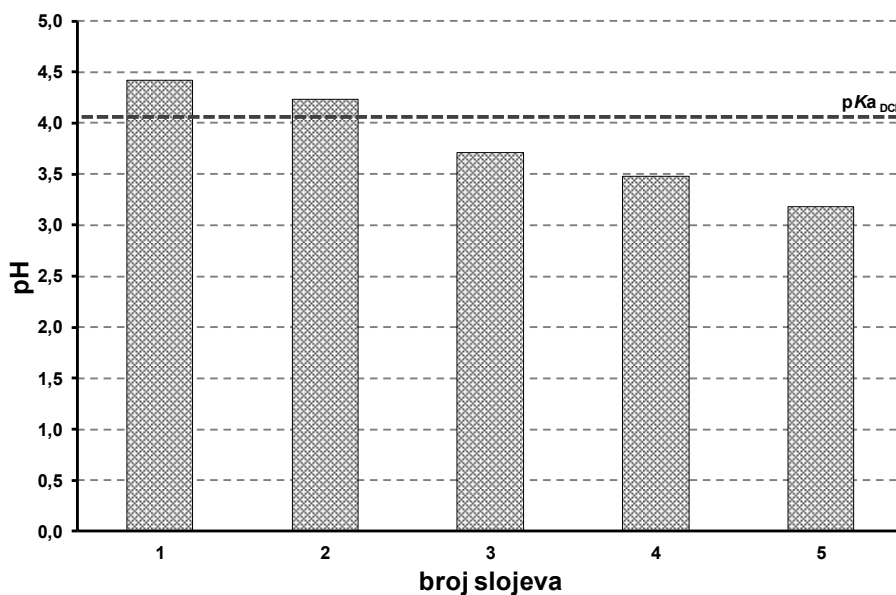


Slika 4.42. Usporedba imobiliziranog sloja $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ ($w(\text{SnS}_2)=40\%$) pripremljenog „pre-spin“ modificiranim postupkom (lijeva pločica) s jednim slojem (desna pločica).

Masa imobiliziranog fotokatalizatora modificiranom metodom iznosi $43,5 \pm 3,7$ mg, trostruko višu u odnosu na analizu mase jednog sloja u potpoglavlju 4.1.8. Nadalje, potrebno je ustanoviti može li se nanošenjem više slojeva modificiranom metodom postići veća fotokatalitičke učinkovitost. Ostvarena uklanjanja DCF-a s više slojeva, konkretno 2, 3, 4 i 5 slojeva prikazana su Slikom 4.43. Ostvarena uklanjanja se povećavaju s rastućim broja slojeva, unutar raspona jednog do tri sloja povećanje uklanjanja je gotovo proporcionalno. S više od tri sloja, uklanjanja su ponovno proporcionalna prema broju slojeva, međutim početni, doseg adsorpcije na pločicu je prividan. Porastom broja slojeva, uz masu imobiliziranog fotokatalizatora, raste i količina kiselih površinskih skupina. Prema tome, povećavanjem broja slojeva dolazi i do većeg snižavanja pH otopine uranjanjem fotokatalizatora u otopinu, prikazano Slikom 4.43. S tri i više slojeva, dolazi do značajnog zakiseljavanja otopine DCF-a, što dovodi do precipitacije DCF-a. Već zakiseljavanjem otopine DCF-a na pH 4 koncentracija smanjuje se koncentracija za 32,52 %, tj. dolazi do taloženja DCF-a. Do tog podatka, te ostalih koji su uključeni na umetnuti grafikon u Slici 4.43., došlo se namještanjem pH otopine DCF-a na zadanu vrijednost, uz stalno miješanje u trajanju od sat vremena. Potom su otopine, odnosno suspenzije, filtrirane kroz $0,45\ \mu\text{M}$ PTFE filtar za špricu u viale te je koncentracija DCF-a određena tekućinskom kromatografijom.



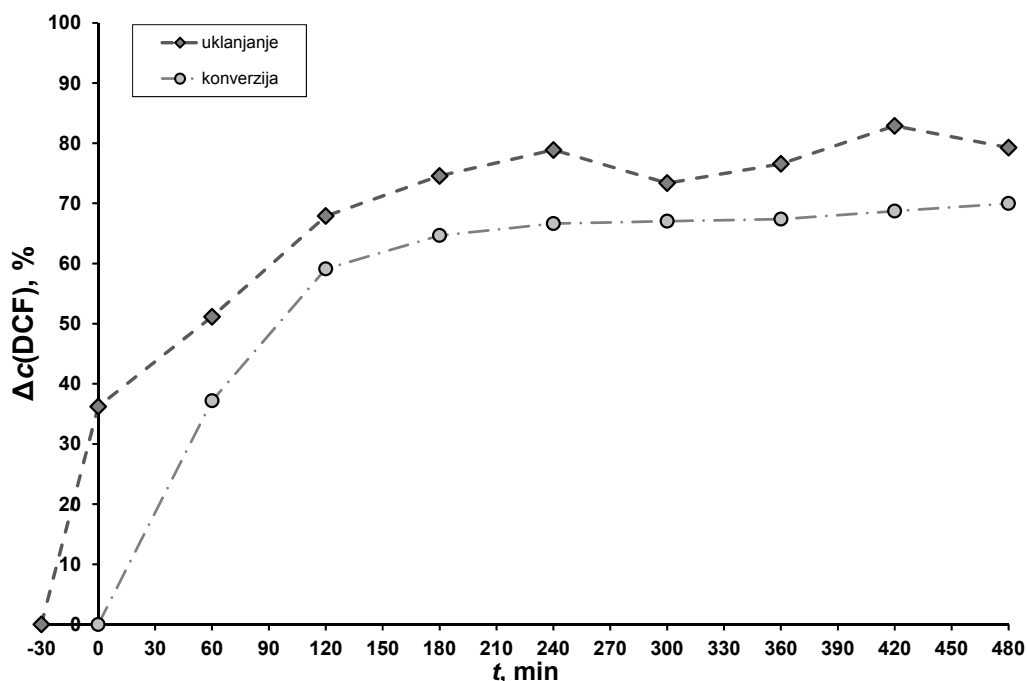
Slika 4.43. Usporedba uklanjanja DCF-a u procesu solar/TiO₂-SnS₂-HT ($w(\text{SnS}_2)=40\%$) s pre-spin modificiranim postupkom u ovisnosti o broju slojeva uz prikaz promjene koncentracije DCF-a u ovisnosti o pH.



Slika 4.44. Promjena pH otopine DCF-a u ovisnosti o broju slojeva imobiliziranih modificiranom „pre-spin“ metodom.

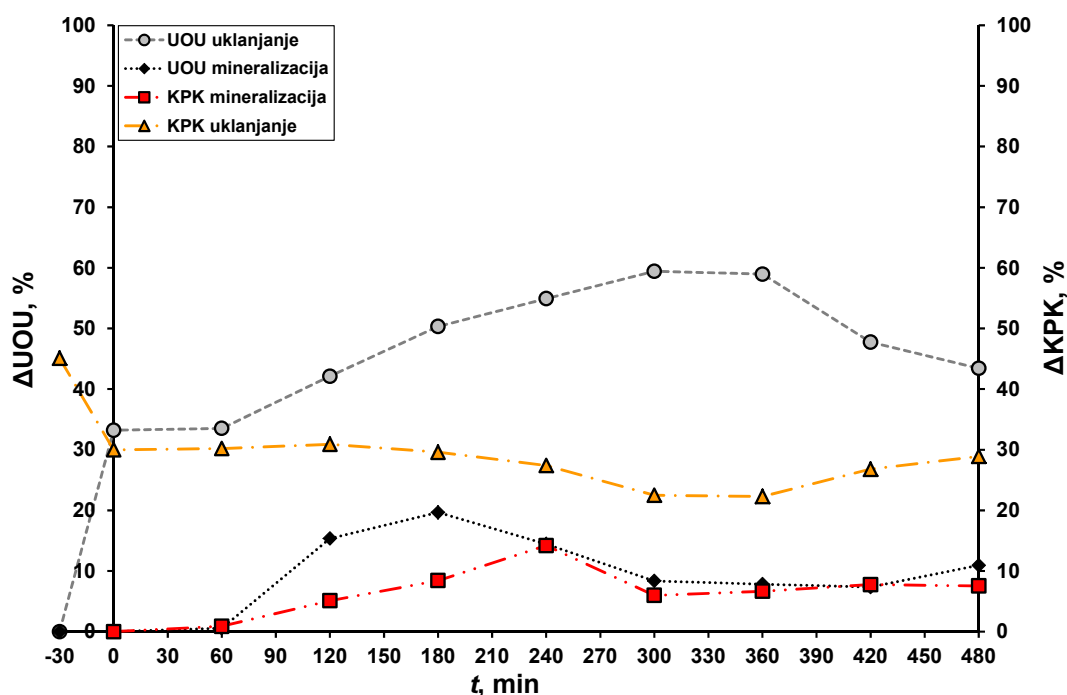
Slike 4.43 i 4.44. ukazuju kako se s tri ili više slojeva imobiliziranog fotokatalizatora više ne može govoriti isključivo o adsorpciji DCF-a, već i o precipitaciji. Premda se topljivost DCF-a

počinje smanjivati već oko pH 4,5, kada smanjenje koncentracije otopljenog DCF-a iznosi 8,24 %, adsorpcija na fotokatalizator predstavlja dominantni mehanizam uklanjanja sve do $\text{pH} = \text{p}K_a$. Adsorpcijom na fotokatalizator smanjuje se koncentracija otopljenog DCF-a u otopini te se, eventualno, istaloženi DCF u suspenziji ili na stijenkama reaktora otapa. Homogenizacija tresilicom se svakako pokazala dobrom, naime kako se reaktor djelovanjem tresilice giba ekscentrično, tako površina otopine pod određenim kutem oplahuje stijenke reaktora te omogućava otapanje eventualno istaloženog DCF-a sa same stijenke. Zbog koncentracije desorbiranog DCF-a s pločice nakon perioda adsorpcije u mraku te koncentracije DCF-a u otopini nakon tog perioda za pločicu s jednim i dva sloja je praktički identična, odnosno iznosi 99,4 % te 98,9 %, što se može pripisati slučajnoj pogrešci. Već s tri sloja dolazi do odstupanja u koncentracijama od 6,7 %. Jedan sloj nanesen modificiranom „prespin“ metodom odabran je za daljnu provedbu istraživanja procesa s ciljem minimiziranja mogućnosti precipitiranja DCF-a. Eksperimenti pri optimalnim uvjetima za razgradnju DCF-a procesom solar/TiO₂-SnS₂-HT ($w(\text{SnS}_2)=40\%$) provedeni su tako da je za svako vrijeme uzorkovanja, u intervalima od 60 min, iskorištena jedna pločica i otopina je analizirana svim tehnikama. Potom je provedena desorpcija s pojedine pločice te je analizirana rekonstituirana otopina. Rezultati uklanjanja i konverzije postignuti s dva sloja prikazani su Slikom 4.44.



Slika 4.45. Ostvareno uklanjanje i konverzija DCF-a s jednim slojem imobiliziranog TiO₂-SnS₂-HT ($w(\text{SnS}_2)=40\%$) fotokatalizatora u procesu solar/TiO₂-SnS₂-HT.

Ostvareno uklanjanje tijekom perioda adsorpcije u mraku iznosi $33,22 \pm 4,81$ %. Uklanjanje i konverzija rastu s trajanjem fotokatalitičke obrade. Međutim, nakon 2 h fotokatalitičke obrade dolazi do naglog usporavanja fotokatalitičke aktivnosti i promjene prividnog reda reakcije. Uočljivo je smanjenje uklanjanja u $t = 300$ min, uzrokovano privremenom desorpcijom DCF-a s površine fotokatalizatora. Adsorpcija je kompetitivan proces, pri čemu može doći do selektivne adsorpcije ili desorpcije DCF-a i razgradnih produkata na površini fotokatalizatora. Usporedba uklanjanja UOU, KPK i mineralizacije u procesu solar/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ prikazana je Slikom 4.46.

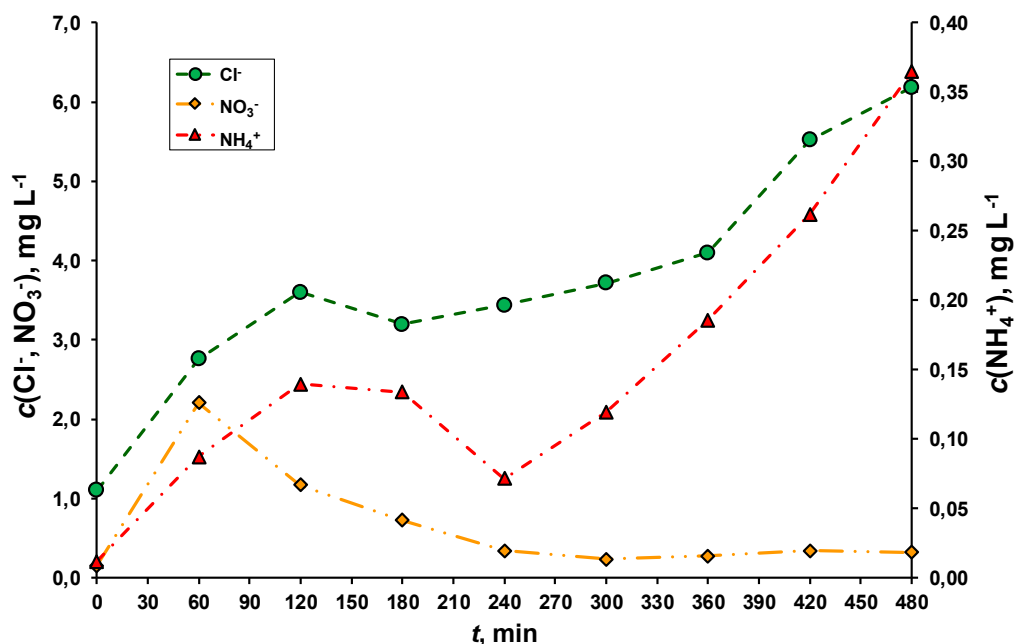


Slika 4.46. Ostvareno uklanjanje i mineralizacija UOU-a te KPK s jednim slojem imobiliziranog $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ ($w(\text{SnS}_2)=40$ %) fotokatalizatora u procesu solar/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$.

Uklanjanje UOU-a pokazuje znatne oscilacije tijekom provedbe fotokatalitičke obrade, takva dinamika također se može pripisati kompetitivnim adsorpcijskim procesima. Može se pretpostaviti kako dolazi i do neravnotežnih adsorpcijskih fenomena, odnosno kako pojedini razgradni produkti imaju izrazitu preferenciju kemisorpciji na površinu fotokatalizatora. Neravnotežne adsorpcijske fenomene u fotokatalizi uočili su Gang i suradnici tijekom fotokatalitičke razgradnje H-kiseline na TiO_2 [243]. Ustanovili su kako reverzibilnost

adsorpcije H-kiseline na TiO_2 znatno ovisi o pH otopine, pri čemu se mijenja stupanj disocijacije molekule te naboj površine. Nakon razgradnje potencijalno kemisorbiranih razgradnih produkata, oko $t = 180$ min, dolazi do smanjenja mineralizacije i uklanjanja. Malen doseg mineralizacije može se objasniti nastankom postojećih razgradnih produkata, koji se teško razgrađuju šupljinama na fotokatalizatoru. Naime, prema Slici 4.39. vidljivo je kako $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ kompozit ima znatno manju aktivnost ka stvaranju OH radikala, odnosno može se očekivati kako će se elektrofilni razgradni produkti teško moći razgraditi djelovanjem, također, elektrofilnih šupljina.

Mineralizacija DCF-a može se pratiti i promjenom koncentracije aniona klorida i nitrata te amonijeva kationa, prikazanu slikom Slikom 4.47.

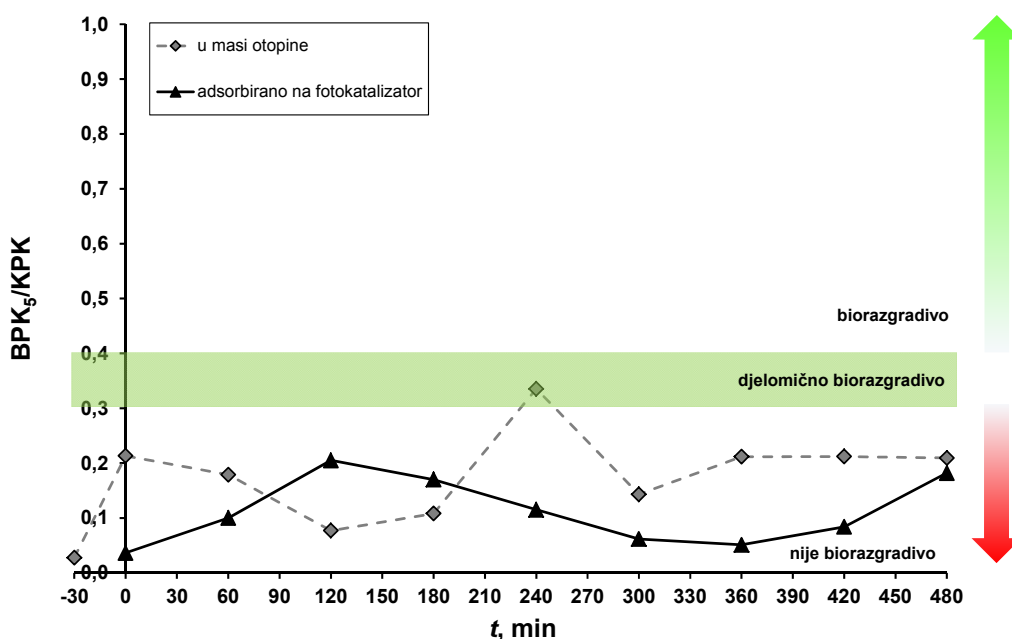


Slika 4.47. Promjena koncentracije kloridnih, nitratnih i amonijevih iona nastalih mineralizacijom DCF-a s jednim slojem imobiliziranog $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ ($w(\text{SnS}_2)=40\%$) fotokatalizatora u procesu solar/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$.

Uočljiv je porast koncentracije klorida, uslijed dehalogeniranja aromatskih prstenova molekule DCF-a. Koncentracija amonijeva kationa, odnosno NH_4^+ , nastalog deamidacijom DCF-a te odgovarajućih razgradnih produkata postepeno raste. Vidljivo je kako se nakon $t = 60$ min koncentracija nitrata počinje smanjivati. Trend smanjenja koncentracije nitrata te porast koncentracije amonijeva kationa je pomalo neočekivan, naime poznato je iz literature kako OH radikali oksidiraju NH_4^+ u NO_3^- [244]. Premda je aktivnost $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$

kompozita za stvaranje OH radikala relativno mala, prvenstveno se očekuje smanjenje koncentracije NH_4^+ uz povećanje NO_3^- . Uočeni trend može se objasniti fotokatalitičkom redukcijom NO_3^- u N_2 i NH_4^+ [245]. Kominami i suradnici koristili su oksalnu kiselinu kao „scavenger“ šupljina na fotokatalizatoru, dok se u slučaju procesa solar/ TiO_2 - SnS_2 -HT može pretpostaviti kako određeni razgradni produkti imaju ulogu „scavengera“ [246]. Nakon $t = 60$ min prema Slici 4.47. pojavljuje se pogodan razgradni produkt za fotokatalitičku redukciju nitrata. Prije $t = 60$ min vidljivo je kako koncentracija nitrata raste, uslijed oksidacije dušika u molekuli DCF-a.

Otopina diklofenaka se, očekivano, nije pokazala biorazgradivom, a fotokatalitičkom obradom raste biorazgradivost otopine prema Slici 4.48.

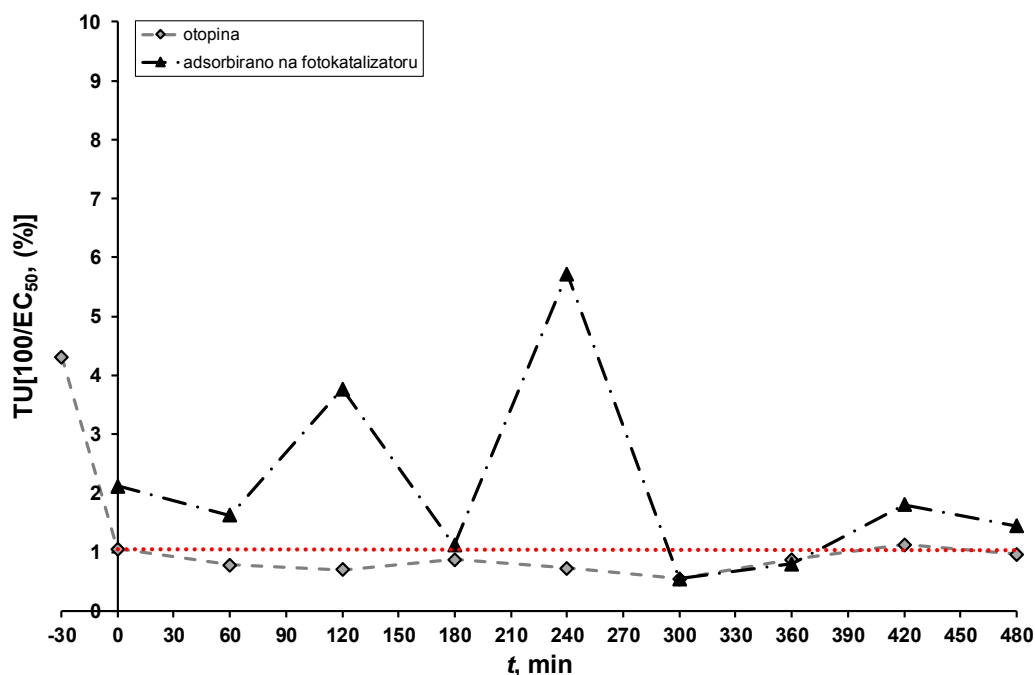


Slika 4.48. Promjena okolišnih pokazatelja tijekom fotokatalitičke obrade otopine DCF-a procesom solar/ TiO_2 - SnS_2 -HT ($w(\text{SnS}_2) = 40\%$).

Fotokatalitičkom obradom otopine DCF-a procesom solar/ TiO_2 - SnS_2 -HT dolazi do načelnog povećanja biorazgradivosti, makar ne postoji jednoznačan trend. U $t = 240$ min, biorazgradivost obrađene otopine drastično raste te se može smatrati djelomično biorazgradivom, nakon čega se biorazgradivost otopine ponovno smanjuje. Usporedbom sa Slikom 4.47., vidljivo je kako se zajedno s povećanjem biorazgradivosti u vremenu $t = 240$ min poklapa i smanjenje koncentracije NH_4^+ . Stupanj biorazgradivosti otopine u konačnici je veći no u početku fotokatalitičke obrade. Adsorbirane organske tvari na fotokatalizatoru su

uglavnom male biorazgradivosti, međutim u konačnici je ostvareno povećanje biorazgradivosti u odnosu na početnu vrijednost.

Uz biorazgradivost značajan okolišni pokazatelj je akutna toksičnost prema morskoj simbiotskoj bakterijskoj kulturi *Vibrio fischeri*. Promjena toksičnosti otopine i adsorbiranih tvari na fotokatalizatoru prikazana je Slikom 4.49.

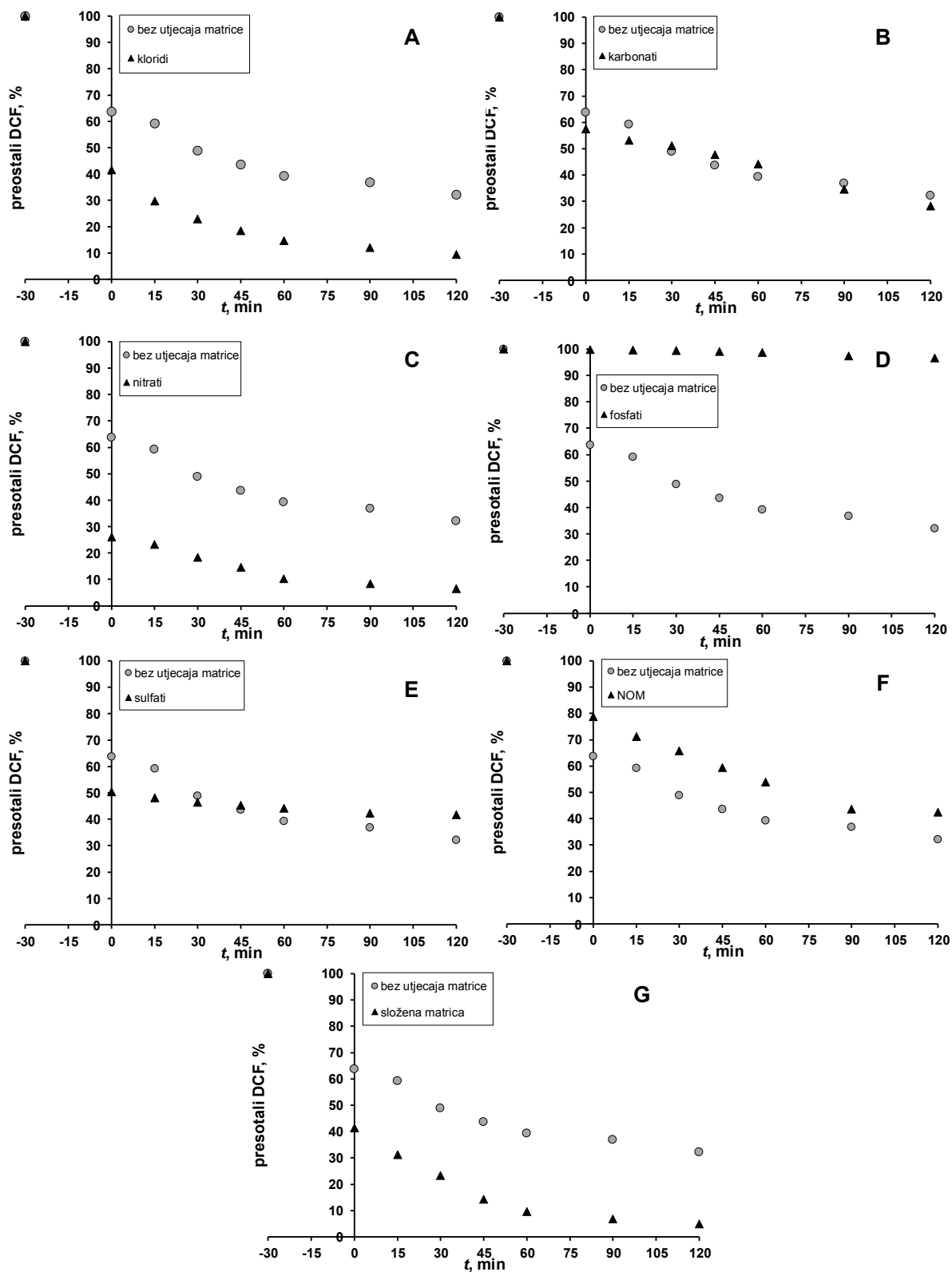


Slika 4.49. Promjena pokazatelja toksičnosti na *Vibrio fischeri* tijekom fotokatalitičke obrade i nakon desorpcije DCF-a te razgradnih produkata s površine fotokatalizatora nakon obrade otopine DCF-a procesom solar/TiO₂-SnS₂-HT ($w(\text{SnS}_2)=40\%$).

Toksičnost obrađene otopine DCF-a drastično se smanjuje, već nakon početnog perioda adsorpcije u mraku. Smanjenje toksičnosti može se prvenstveno pripisati smanjenju koncentracije DCF-a u otopini uslijed adsorpcije. Tijekom fotokatalitičke obrade toksičnost se kreće oko 1 TU, što se smatra granicom za netoksičnost prema vodenim organizmima [247]. Razgradni produkti i adsorbirani DCF pokazuju malenu akutnu toksičnost u vremenima fotokatalitičke obrade u vremenima kraćim od $t = 300$ min, nakon čega se toksičnost smanjuje te kreće oko 1 TU. Zanimljivo je iznenadno povećanje toksičnosti desorbiranih razgradnih produkata u $t = 240$ min, vremenu u kojem je ostvarena djelomična biorazgradivost otopine prema Slici 4.48 te minimum koncentracije NH₄⁺ prema Slici 4.47. Prema tome, može se zaključiti kako toksičniji razgradni produkti ostaju vezani na fotokatalizator te se ne otpuštaju u otopinu.

Povećanje toksičnosti fotokatalitičkom obradom može se pripisati niskomolekulskim razgradnim produktima, odnosno kloriranim derivatima benzena. Naime, fotokatalitičkom razgradnjom diklofenaka nastaju niskomolekulski klorirani i hidroksilirani aromatski spojevi poput, primjerice 2,6-dikloroanilina [248]. Poznato je iz literature kako je 2,6-dikloroanilin toksičan prema *Vibrio fischeri* [249]. Tek uznapredovalim stupnjevima konverzije, odnosno mineralizacije, DCF-a nastaju upravo takvi razgradni produkti. Nakon $t = 120$ min, vidljivo je povećanje toksičnosti adsorbiranih tvari na fotokatalizatoru, što najvjerojatnije možemo pripisati adsorpciji takvih tvari.

Pojedinačni utjecaji tvari, praktički nezaobilaznih u otpadnim vodama: 100 mg L^{-1} klorida (Cl^-), 100 mg L^{-1} karbonata (CO_3^{2-}), 2 mg L^{-1} nitrata (NO_3^-), 2 mg L^{-1} fosfata (PO_4^{3-}), 100 mg L^{-1} sulfata (SO_4^{2-}), 5 mg L^{-1} soli huminskih kiselina i kumulativan učinak složene matrice sastavljene od svih pojedinih komponenti prikazani su Slikom 4.50. Inhibirajuće djelovanje mnogih aniona prirodno prisutnih u vodama na OH radikale prikazano je u poglavlju 2.3.5. Fosfati, sulfati i NOM pokazali su inhibirajući učinak za uklanjanje i konverziju DCF-a u procesu solar/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ ($w(\text{SnS}_2)=40\%$), dok su karbonati smanjili konverziju DCF-a a povećali uklanjanje. Fosfati i, u manjoj mjeri, NOM te sulfati adsorbiraju se na fotokatalizator čime se inhibira adsorpcija DCF-a. Kloridi i nitrati drastično su povećali brzinu uklanjanja. Povećanju uklanjanja najvjerojatnije su doprinijeli povećanjem ionske jakosti otopine, što se pogodno odrazilo na adsorpciju DCF-a na fotokatalizator. Primjerice povećanje ionske jakosti pogodno se odrazilo na adsorpciju azo-bojila reaktivno crno 5 na $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ kompozit u radu Aguedach i sur. [250]. Na Slici 4.47. vidljivo je kako se koncentracija nitrata smanjuje tijekom fotokatalitičke obrade DCF-a, nauštrb amonijaka, međutim vidljiv je nejednoznačan kinetički trend smanjenja koncentracije nitrata iz kojega nije moguće odrediti jedinstven kinetički red reakcije u istraživanom vremenu. Stoga je moguće simultano odvijanje procesa nastajanja i potrošnje nitrata reakcijama redukcije fotogeneriranim elektronima na površini fotokatalizatora kojima nastaju radikali (NO_3^- , $\text{N}\cdot$). Nastali radikali dalje pospješuju proces razgradnje DCF-a. Povećanju fotokatalitičke aktivnosti nitrati mogu doprinijeti i izravnom fotolizom pri valnim duljinama većim od 290 nm , čime nastaju $\cdot\text{OH}$ [251]. Međutim, doprinos izravne fotolize je najvjerojatnije izrazito malen, uslijed male energije zračenja u tom dijelu spektra. Složena matrica doprinijela je povećanju uklanjanja DCF-a te je ostvarena neznatno veća konverzija ($3,2\%$) u odnosu na otopinu samo s DCF-om.

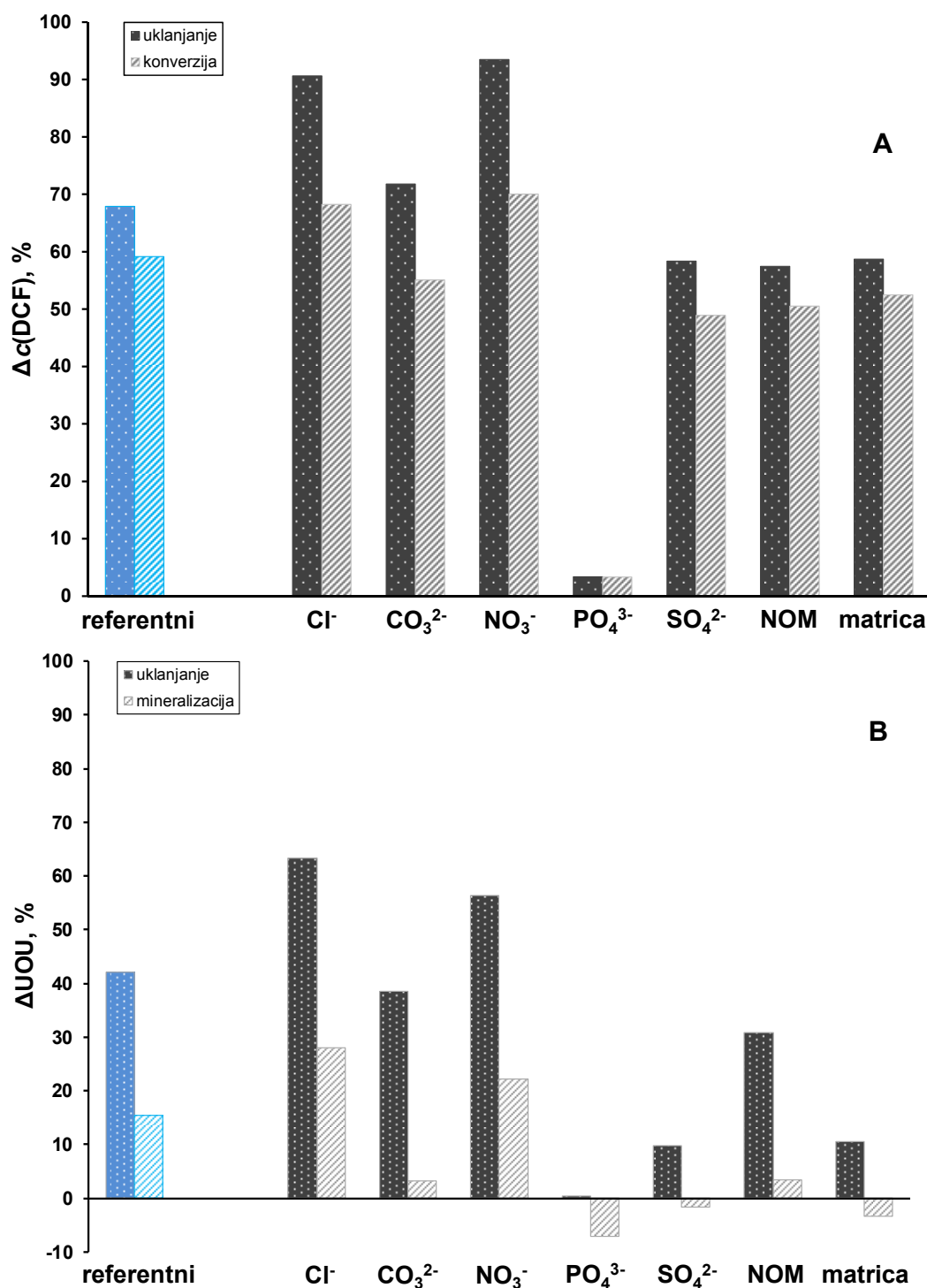


Slika 4.50. Utjecaj pojedinačnih komponenti matrice soli: A) 100 mg L⁻¹ klorida, B) 100 mg L⁻¹ karbonata, C) 2 mg L⁻¹ nitrata, D) 2 mg L⁻¹ fosfata, E) 100 mg L⁻¹ sulfata, F) 5 mg L⁻¹ huminskih kiselina te G) kumulativan učinak složene matrice na uklanjanje DCF-a u procesu solar/TiO₂-SnS₂-HT ($w(\text{SnS}_2)=40\%$).

Složenom matricom anorganskih komponenti i NOM-a ostvarena je veća učinkovitost uklanjanja DCF-a, odnosno kumulativno pojedinačni ioni te NOM u očekivanim koncentracijama u otpadnim vodama nemaju negativan učinak na uklanjanje DCF-a, što je itekako poželjno s praktičnog stajališta primjene $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ u fotokatalitičkoj obradi otpadnih voda.

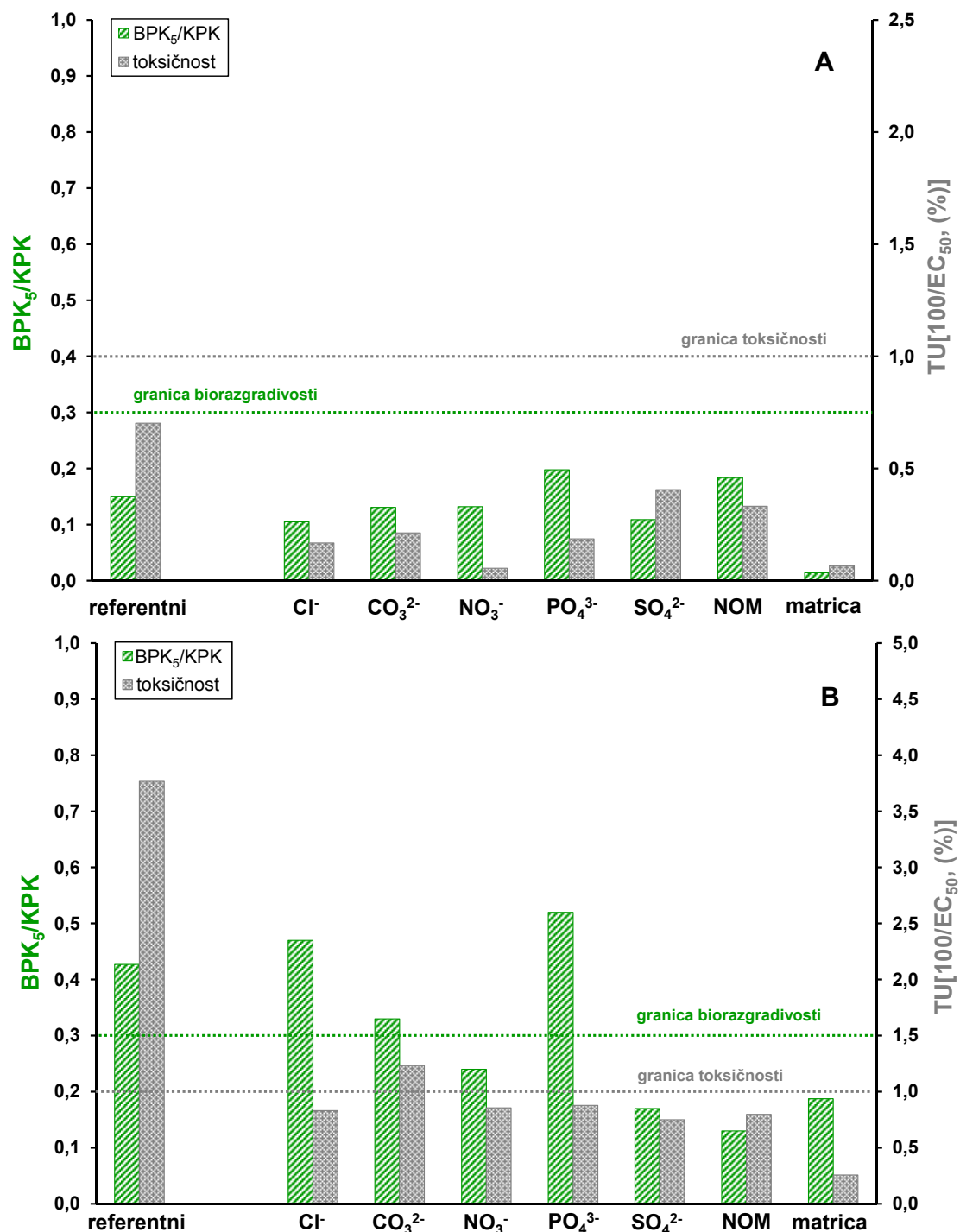
Usporedba ostvarenih uklanjanja i konverzija DCF-a te UOU-a anorganskih soli i NOM-a te složene matrice na uklanjanje i mineralizaciju DCF-a prikazana je Slikom 4.51. Kloridi su doprinijeli povećanju konverzije DCF-a za 15,43 % te mineralizacije za 12,74 %, dok su nitrati povećali konverziju za čak 18,49 % te mineralizaciju za 6,85 %. Karbonati su imali neznatno povoljan učinak na povećanje uklanjanja DCF-a, od 5,74 %, dok je ostvarena konverzija manja za 6,82 % u odnosu na referentni proces. Uklanjanje UOU je također neznatno smanjeno, za 3,62 % a ostvarena mineralizacija je u konačnici 12,11 % manja. Iz dobivenih rezultata, može se pretpostaviti kako najvjerojatnije dolazi do redukcije karbonata u karbonatni radikal ($\text{CO}_3^{\cdot-}$), čiji je redoks potencijal u odnosu na $\bullet\text{OH}$ znatno manji ($E_{\text{CO}_3^{\cdot-}} = 1,7 \text{ V}$). S obzirom kako se DCF razgrađuje prvenstveno fotogeneriranim šupljinama na površini $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$, nije zabilježena znatna promjena učinkovitosti razgradnje DCF-a s prisutnošću karbonata u odnosu na referentni proces. Doduše, evidentno je smanjenje mineralizacije UOU. Karbonatni radikali u uvjetima blago kiselog pH mogu se protonirati u formijatni (HCOO^-) anion ili dimerizirati u oksalatni ion ($[\text{O}_2\text{CCO}_2]^{2-}$) [252]. Time izravno doprinose povećanju organskog opterećenja vode, što je vidljivo iz znatnog smanjenja mineralizacije, usprkos sličnom uklanjanju referentnom procesu. Fotokatalitička redukcija CO_2 je također najvjerojatniji uzrok povećanju organskog opterećenja u prisutnosti fosfata i sulfata. Fosfati su praktički inhibirali razgradnju DCF-a te su u potpunosti adsorbirani na površinu fotokatalizatora pri istraživanim uvjetima, što je ustanovljeno analizom otopine nakon fotokatalitičke obrade ionskom kromatografijom. Inhibirajuće djelovanje sulfata i fosfata na fotokatalizu poznato je iz literature [253, 254]. Povećanje organskog opterećenja u odnosu na početno, u slučaju fosfata i sulfata također se može pripisati redukciji CO_2 te je izgledno kako fosfati i sulfati djeluju kao „scavengeri“ fotogeneriranih šupljina, čime se pospješuje fotokatalitička redukcija. Usporedbom s karbonatima, stiče se dojam kako je redukcija CO_2 kod fosfata i sulfata bila učinkovitija. Međutim, uz prisutnost karbonata ostvarena su veća uklanjanja i konverzije DCF-a u odnosu na fosfate i sulfate, stoga se može pretpostaviti kako se u slučaju karbonata odvijaju kompetitivni procesi prvenstveno oksidacije

i u manjoj mjeri redukcije organskih tvari, dok je mineralizacija u prisutnosti fosfata i sulfata inhibirana.



Slika 4.51. Usporedba utjecaja pojedinačnih iona i složene matrice sastavljene od svih pojedinačnih komponenti na A) uklanjanje i konverziju DCF-a te B) na uklanjanje i mineralizaciju UOU-a u procesu solar/TiO₂-SnS₂-HT ($w(\text{SnS}_2)=40\%$).

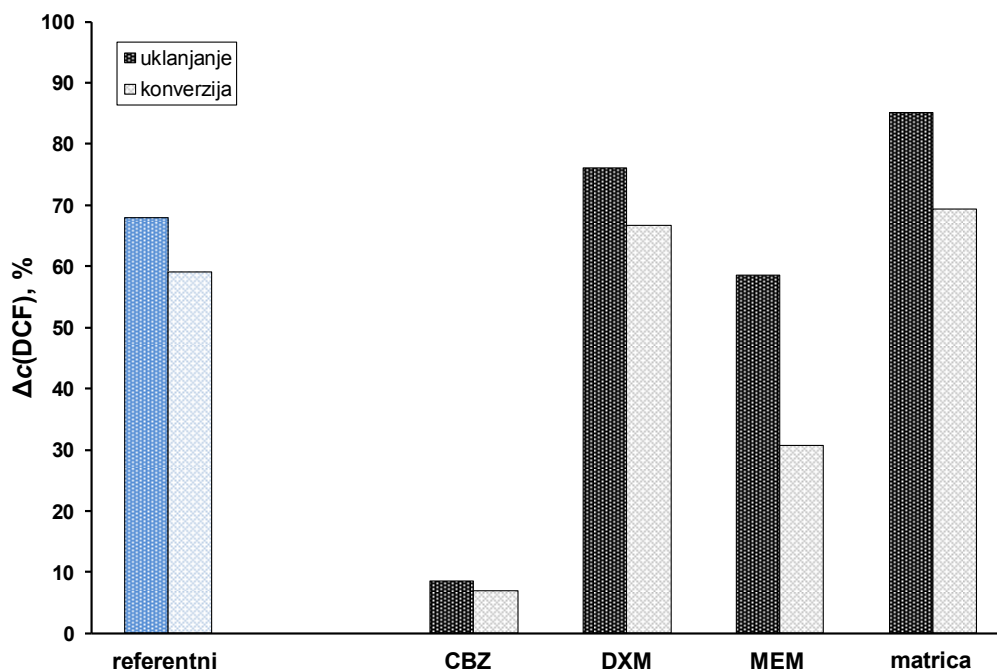
Utjecaj iona i NOM-a na biorazgradivost i toksičnost obrađene otopine te organskih tvari adsorbiranih na površinu fotokatalizatora prikazan je Slikom 4.52.



Slika 4.52. Utjecaj pojedinačnih iona i složene matrice na biorazgradivost i toksičnost 1A) otopine te B) adsorbiranih razgradnih produkata.

Biorazgradivost (BPK₅/KPK) otopine nakon obrade veća je od početne jedino u slučaju fosfata i NOM-a, makar se ni u tim slučajevima otopina ne može karakterizirati kao biorazgradivom. S obzirom na povećanje fotokatalitičke aktivnosti u prisutnosti klorida, smanjenje biorazgradivosti isprva bi se moglo pripisati nastajanju kloriranih razgradnih produkata, međutim smanjenje akutne toksičnosti prema *Vibrio fischeri* to opovrgava. Smanjenje akutne toksičnosti ujedno ukazuje na neznatan doprinos razgradnje s •OH. Naime, može se očekivati povećanje akutne toksičnosti u slučaju nastanka hidroksiliranih razgradnih produkata. Analogno vrijedi u slučaju karbonata i nitrata, gdje se može očekivati relativno značajan doprinos radikalskog mehanizma razgradnje. Osobito je značajno drastično smanjenje akutne toksičnosti u prisustvu nitrata, što je izravan rezultat većeg uklanjanja i konverzije DCF-a. Međutim, u slučaju fosfata povećanje biorazgradivosti svakako se ne može pripisati konverziji i mineralizaciji već potencijalno formiranju biorazgradivih oksalatnih iona nastalih redukcijom CO₂, koji doprinose povećanju BPK₅. Uz CO₂ iz zraka, fotokatalizator razgradnjom onečišćivala, odnosno mineralizacijom, generira pogodan supstrat za fotokatalitičku redukciju u oksalate. Smanjenje biorazgradivosti u prisutnosti sulfata izravna je posljedica manje fotokatalitičke učinkovitosti te akumulacije nerazgradivih razgradnih produkata. U slučaju NOM-a, biorazgradivost izravno ovisi o sastavu NOM-a, koji je u ovom slučaju očito relativno nepovoljan s aspekta biorazgradivosti [255, 256]. Fotokatalitičkom obradom složene matrice dolazi do znatnog smanjenja biorazgradivosti, uzrokovane potencijalno antagonističkim učincima razgradnih produkata DCF-a te NOM-a. Usprkos dobrom uklanjanju i konverziji DCF-a, biorazgradivost je drastično manja. No bez obzira na manju biorazgradivost u većini slučajeva, akutna toksičnost prema *Vibrio fischeri* je u svim slučajevima manja, za što je zaslužna prvenstveno razgradnja putem fotogeneriranih šupljina a u manjoj mjeri •OH radikalima. U slučaju adsorbiranih razgradnih produkata, razgradni produkti nastali u prisutnosti klorida i fosfata su veće biorazgradljivosti u odnosu na referentni DCF. Biorazgradivost karbonata je donekle manja, premda se može karakterizirati kao djelomično biorazgradivom. U ostalim slučajevima, biorazgradivost je manja, premda je takav trend bio i u masi otopine kod nitrata i sulfata. Manjoj biorazgradivosti adsorbiranih razgradnih produkata kod NOM-a svakako doprinose aromatske komponente NOM-a, koje imaju afinitet za adsorpciju ma fotokatalizator. Biorazgradivost adsorbiranih organskih tvari na fotokatalizatoru u slučajnu složene matrice je manja no početna, što je posljedica inhibicijskih učinaka fosfata i sulfata te adsorpcije NOM-a.

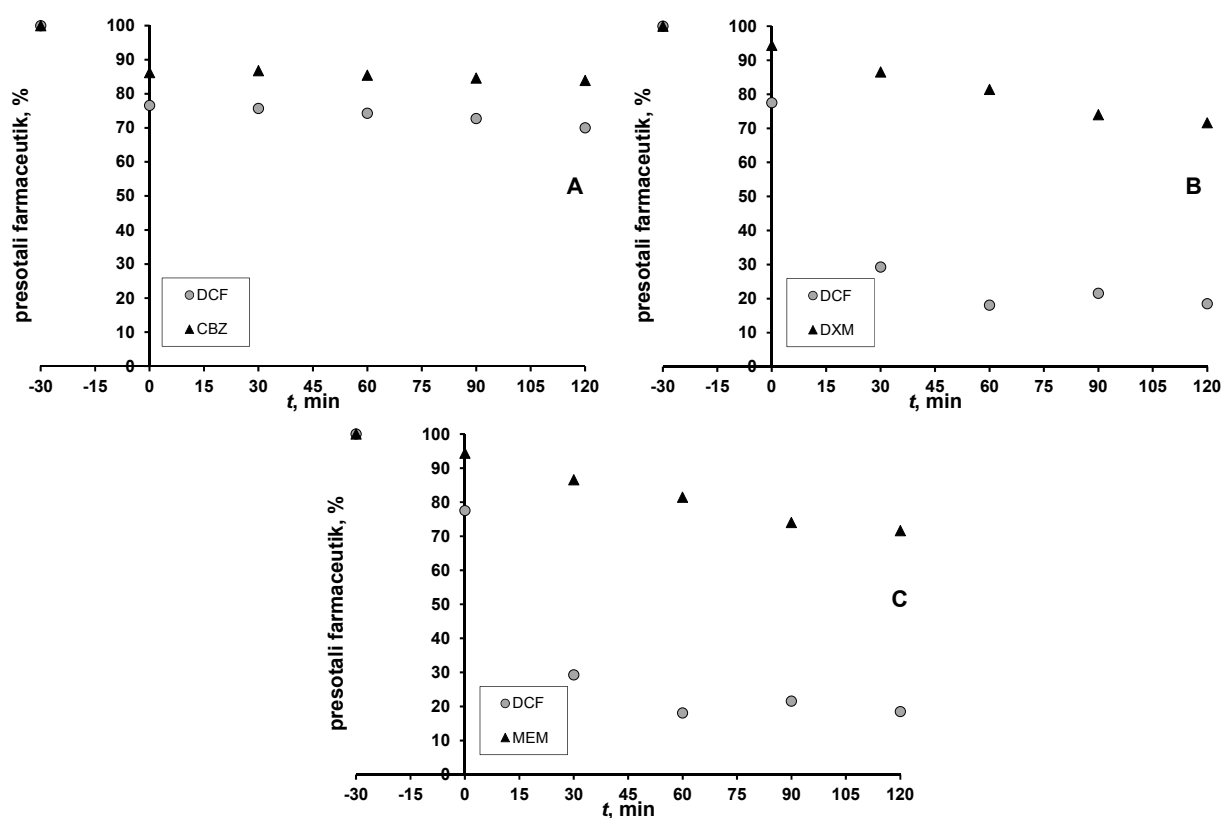
Mnogobrojni farmaceutici su u realnim otpadnim vodama nerijetko prisutni u okolišno značajnim koncentracijama, a utjecaj matrice pojedinih farmaceutika te složene višekomponentne matrice na uklanjanje i konverziju DCF-a prikazana je Slikom 4.53. Ispitivanje je izvedeno tako da je ukupna koncentracija farmaceutika uvijek jednaka 0,1 mM, odnosno u slučaju dvokomponentne matrice koncentracija pojedinih farmaceutika iznosila je 0,05 mM dok su u višekomponentnoj, složenoj matrici sastavljenoj od četiri farmaceutika koncentracija pojedinog iznosila 0,025 mM. CBZ je u velikoj mjeri inhibirao uklanjanje i konverziju DCF-a, za 87,4 % odnosno 88,1 % dok je DXM povećao uklanjanje i konverziju za 12,18 %, odnosno 12,89%. MEM je smanjio uklanjanje DCF-a za 13,84 %, no znatno je smanjio konverziju, za čak 48,16 %.



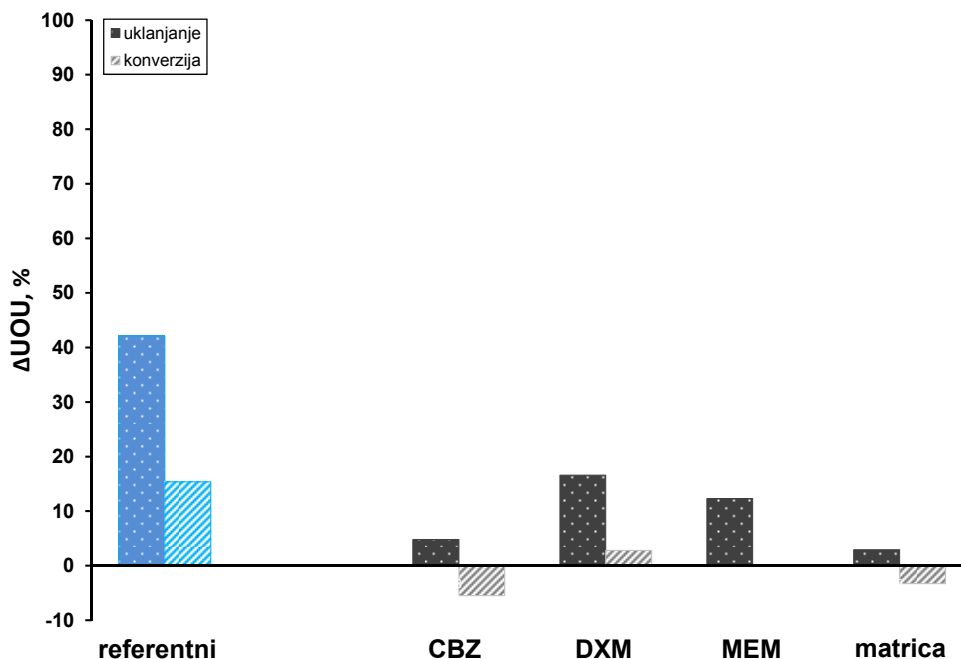
Slika 4.53. Usporedba uklanjanja te konverzija DCF-a uz prisutnost pojedinih drugih farmaceutika u vodi te složene višekomponentne matrice procesom solar/TiO₂-SnS₂-HT ($w(\text{SnS}_2)=40\%$). Ukupna koncentracija farmaceutika u otopini iznosila je 0,1 mM.

Prema Slici 4.54. A) CBZ nije pokazao značajni afinitet za adsorpciju na istraživani TiO₂-SnS₂-HT, svega 11,17 % CBZ-a se uklonilo u početnom periodu adsorpcije u mraku a nakon $t = 120$ min uklanjanje je iznosilo svega 13,55 %. Arvisar i suradnici ustanovili su kako CBZ nema afinitet za adsorpciju na TiO₂ imobiliziran na stakleni supstrat, što se i ovdje pokazalo kao slučaj [257]. CBZ je usprkos malenoj adsorpciji drastično inhibirao uklanjanje i razgradnju DCF-a. Može se pretpostaviti kako je CBZ adsorbirao na preferirana aktivna

mjesta za razgradnju DCF-a. MEM je prema Slici 4.54. C) u manjoj mjeri inhibirao uklanjanje, tj. adsorpciju DCF-a, što je očekivano s obzirom na izrazito mali afinitet adsorpciji. Međutim, na inhibiciju razgradnje MEM je vjerojatno negativno utjecao kompetitivnom razgradnjom $\bullet\text{OH}$ s DCF-om, pri čemu nastaju relativno stabilni alifatski radikali koji nisu izrazito aktivni za razgradnju DCF-a. Zanimljivo je kako je DXM pokazao sinergistički učinak, pri čemu su uklanjanje i konverzija DCF-a veće no u referentnom slučaju kada je prisutan isključivo DCF. Premda je uklanjanje DXM-a iznosilo svega 14,51 %, čini se kako je DXM imao pozitivan „scavenging“ učinak na fotogenerirane naboje te povećao aktivnost fotokatalizatora i za razgradnju DCF-a. Ujedno DXM može potencijalno formirati reaktivne organske vrste sa fotogeneriranim šupljinama, za razliku od MEM-a uslijed postojanja potencijalnih elektron-donorskih skupina.

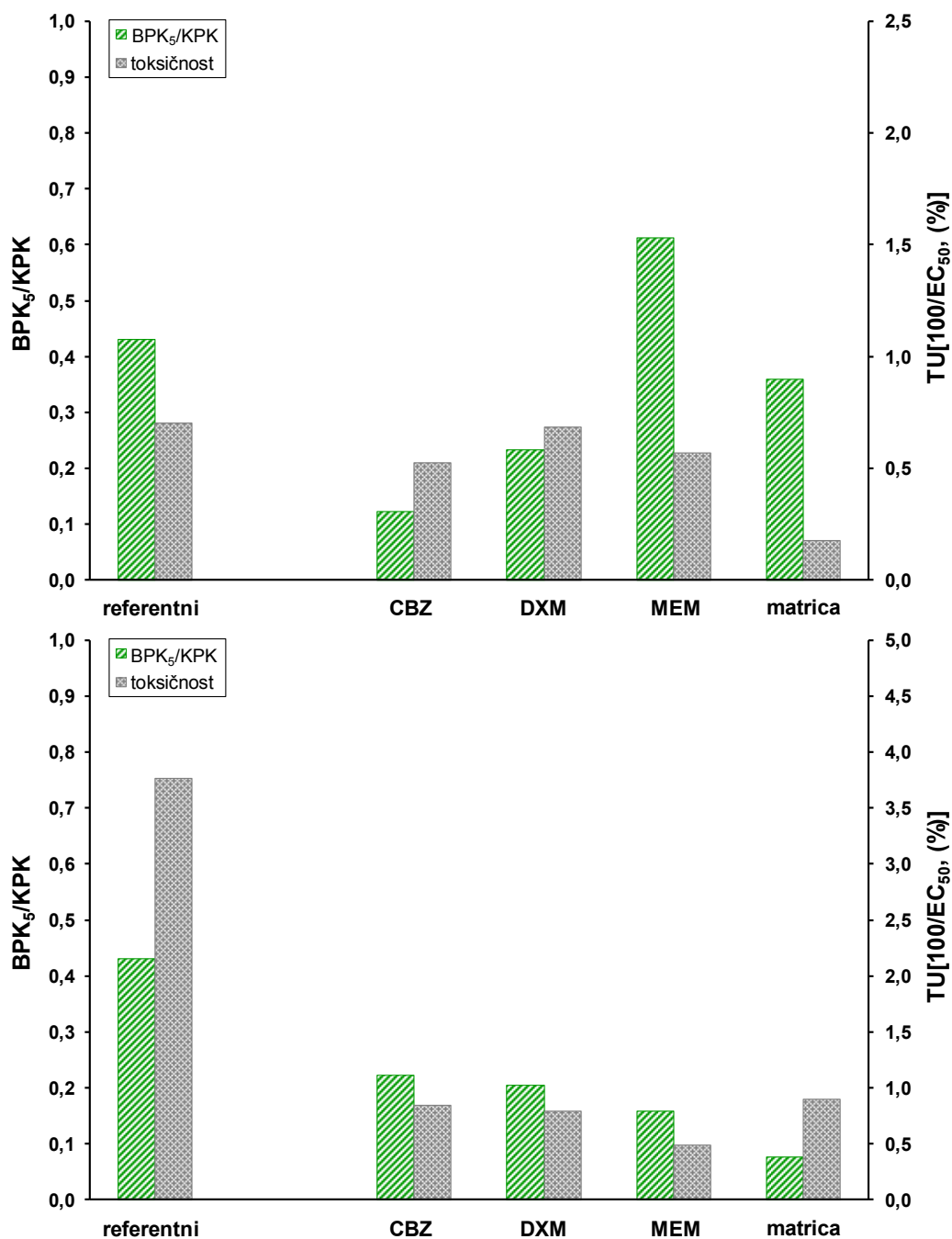


Slika 4.54. Usporedba uklanjanja DCF-a i farmaceutika u matrici s A) CBZ-om, B) DXM-om te C) MEM-om. Ukupna koncentracija iznosila je 0,1 mM.



Slika 4.55. Uklanjanje i mineralizacija UOU-a u prisustvu pojedinih farmaceutika.

Promjena okolišnih pokazatelja u prisutnosti drugih farmaceutika i složene matrice farmaceutika prikazana je Slikom 4.54. Biorazgradivost je u svim slučajevima, izuzev MEM-a, nakon fotokatalitičke obrade manja u odnosu na DCF. S obzirom na jednostavnu strukturu MEM-a i malen stupanj razgradnje, najvjerojatnije MEM služi kao pogodan hranjivi supstrat bakterijama te na taj način podiže vrijednost BPK₅. Mala biorazgradivost u prisutnosti CBZ-a ne iznenađuje, s obzirom na njegovu postojanost u okolišu [258]. Smanjenje biorazgradivosti s DXM-om je donekle neočekivano, s obzirom na relativno dobru biorazgradivost DXM-a [259]. Međutim, najvjerojatnije sami razgradni produkti DXM-a, uz DCF i njegove razgradne produkte, su izrazito nerazgradivi. U svim slučajevima akutna toksičnost je razmjerno slična referentnom DCF-u, odnosno možemo zaključiti kako su DCF i njegovi razgradni produkti primarni nerazgradivi spojevi u otopinama. Biorazgradivost višekomponentne otopine farmaceutika nakon fotokatalitičke obrade slična je onoj DCF-a, dok je toksičnost drastično manja, što se može djelomično pripisati i dvostruko manjoj koncentraciji DCF-a. Adsorbirani farmaceutici i razgradni produkti su znatno manje biorazgradivosti no iznenađujuće i manje akutne toksičnosti. Doduše, to je izravna posljedica niže početne koncentracije DCF-a te manje količine adsorbiranog DCF-a. Naime, toksičnost je slična u svim slučajevima, bez obzira na uklanjanje i konverziju DCF-a prema Slici 4.56. Prema literaturi, CBZ i DXM nisu akutno toksični prema *Vibrio fischeri* u istraživanom području koncentracija [260, 261].



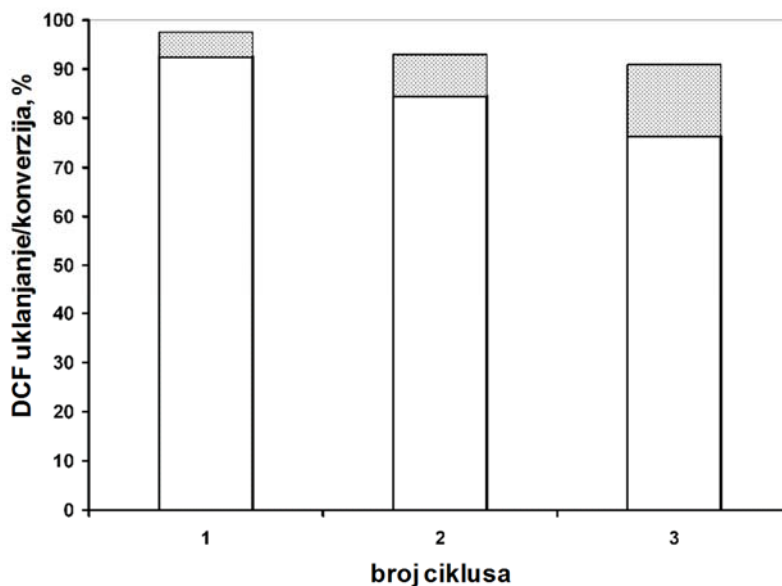
Slika 4.56. Usporedba promjene okolišnih pokazatelja u smjesi DCF-a te pojedinih farmaceutika i složene višekomponentne matrice s više farmaceutika procesom solar/TiO₂-SnS₂-HT ($w(\text{SnS}_2)=40\%$). Ukupna koncentracija farmaceutika iznosila je 0,1 mM.

4.7. Aspekti kemijske i toplinske reaktivacije $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ fotokatalizatora

Jedna od najvažnijih značajki fotokatalizatora je stabilnost tijekom dugotrajne primjene. Do deaktivacije fotokatalizatora dolazi uslijed adsorpcije razgradnji postojanih nusprodukata [262, 263]. To su primjerice niskomolekulske kiseline koje se ponašaju kao „scavengeri“ OH radikali, čime se smanjuje učinkovitost procesa. Uostalom, niskomolekulske kiseline sa stajališta okolišnih pokazatelja su pogodne za daljnju biološku obradu ili ne narušavaju parametre vode za ispuštanje u vodene prijemnike. Izuzev deaktivacije, važno je ustanoviti dolazi li do degradacije samog fotokatalizatora te imobiliziranog filma. Pregledom literature ustanovljeno je kako su raznovrsni načini reaktivacije, od jednostavnog ispiranja s vodom ili organskim otapalima, preko neutralizacije kiselih nusprodukata razrijeđenim lužinama, kemijskoj reaktivaciji dodatkom peroksida, osvjetljavanjem fotokatalizatora kratkovalnim UV zračenjem s ili bez dodatka oksidansa te toplinske reaktivacije [264-270]. Premda su procesi ispiranja atraktivni sa stajališta jednostavnosti, upitne su učinkovitosti za uklanjanje snažno adsorbiranih onečišćivala a korištenjem organskih otapala stvara se dodatan problem zbrinjavanja ili rekuperacije korištenog otapala. Reaktivacija peroksidom također zahtijeva dodatan trošak kemikalija. Kratkovalno UV zračenje je atraktivno, s obzirom na to kako adsorbirani razgradni produkti vrlo vjerojatno imaju apsorpciju pri $\lambda=254$ nm (UV-C) te su potencijalno podložni fotolizi, međutim za efektivno uklanjanje potreba je relativno velika kvantna učinkovitost apsorpcije. Uzevši sve u obzir, toplinska reaktivacija i kemijska reaktivacija ozonom čine se atraktivnim rješenjima. Toplinskom reaktivacijom se adsorbirani razgradni produkti mogu desorbirati ili izravno oksidirati dok ozon predstavlja izrazito jako oksidacijsko sredstvo, te je u mogućnosti oksidirati brojna onečišćivala. Izuzev toga, prednost ozonu može biti i hidraulički aspekt čišćenja površine mjehurićima plina.

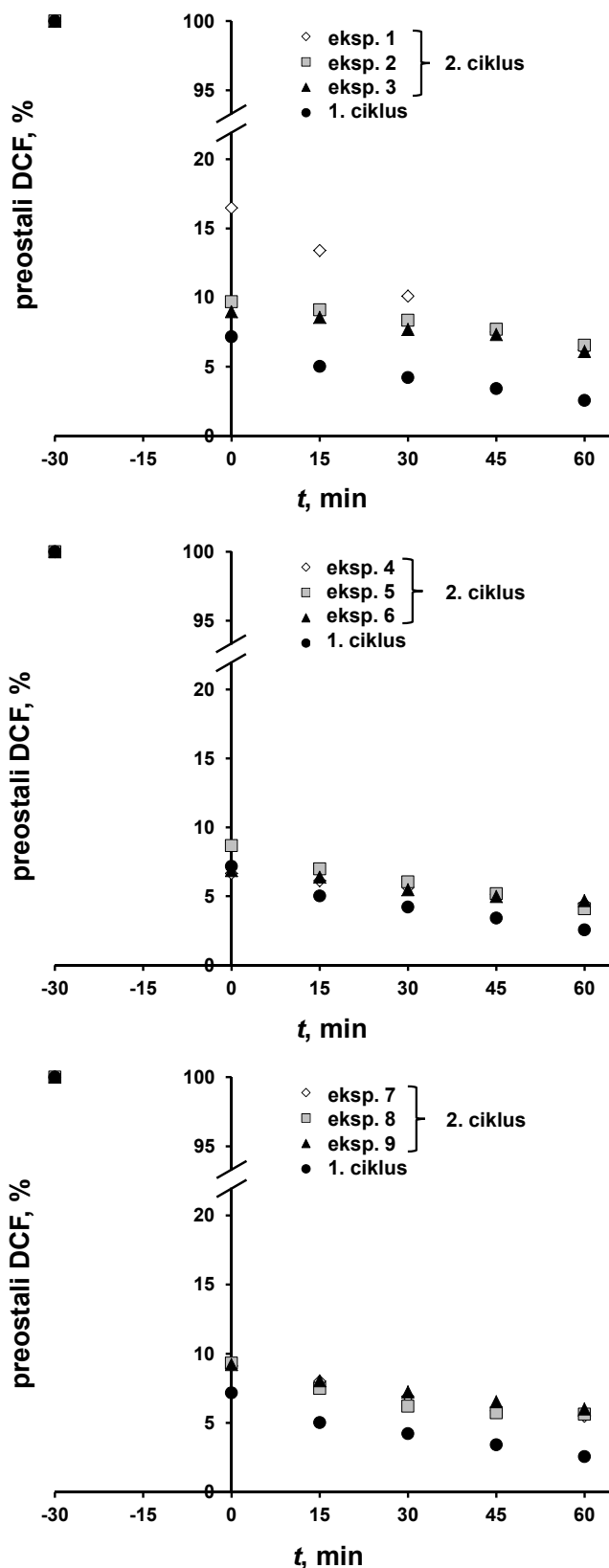
Reaktivacija fotokatalizatora istražena je u procesu razgradnje DCF-a solar/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT/H}_2\text{O}_2$ procesom. Optimalan udio SnS_2 u ovom procesu iznosi 36%. Naime, u ovom slučaju izabran je proces s dodatkom H_2O_2 , kako bi se neposrednim ispitivanjem aktivnosti u ponovljenim ciklusima ustanovilo pomaže li H_2O_2 u inhibiciji anodne fotokorozije. Potrebno je napomenuti kako je raspon temperatura u toplinskoj reaktivaciji ograničen je na 200 do 350 °C, pri čemu je donja granica postavljena temperaturom fiksiranja tijekom imobilizacije a gornja granica početkom oksidacije SnS_2 , koja je ustanovljena termogravimetrijskom analizom u potpoglavlju 4.1.1. Granice koncentracije ozona u eksperimentalnom planu zadane su mogućnostima korištenog ozon generatora.

Prvim ciklusom obrade sa svježim, nekorištenim imobiliziranim fotokatalizatorom rezultiralo je uklanjanjem 97,5% DCF-a prema Slici 4.57. Desorpcijom ustanovljeno je kako je konverzija DCF-a iznosila 92,5%.



Slika 4.57. Usporedba uklanjanja (bijeli stupac) i konverzije (sivi stupac) DCF-a u procesu solar/TiO₂-SnS₂/H₂O₂ (pH 4, [H₂O₂] = 5 mM, w(SnS₂)=36%) nakon 60 min fotokatalitičke obrade.

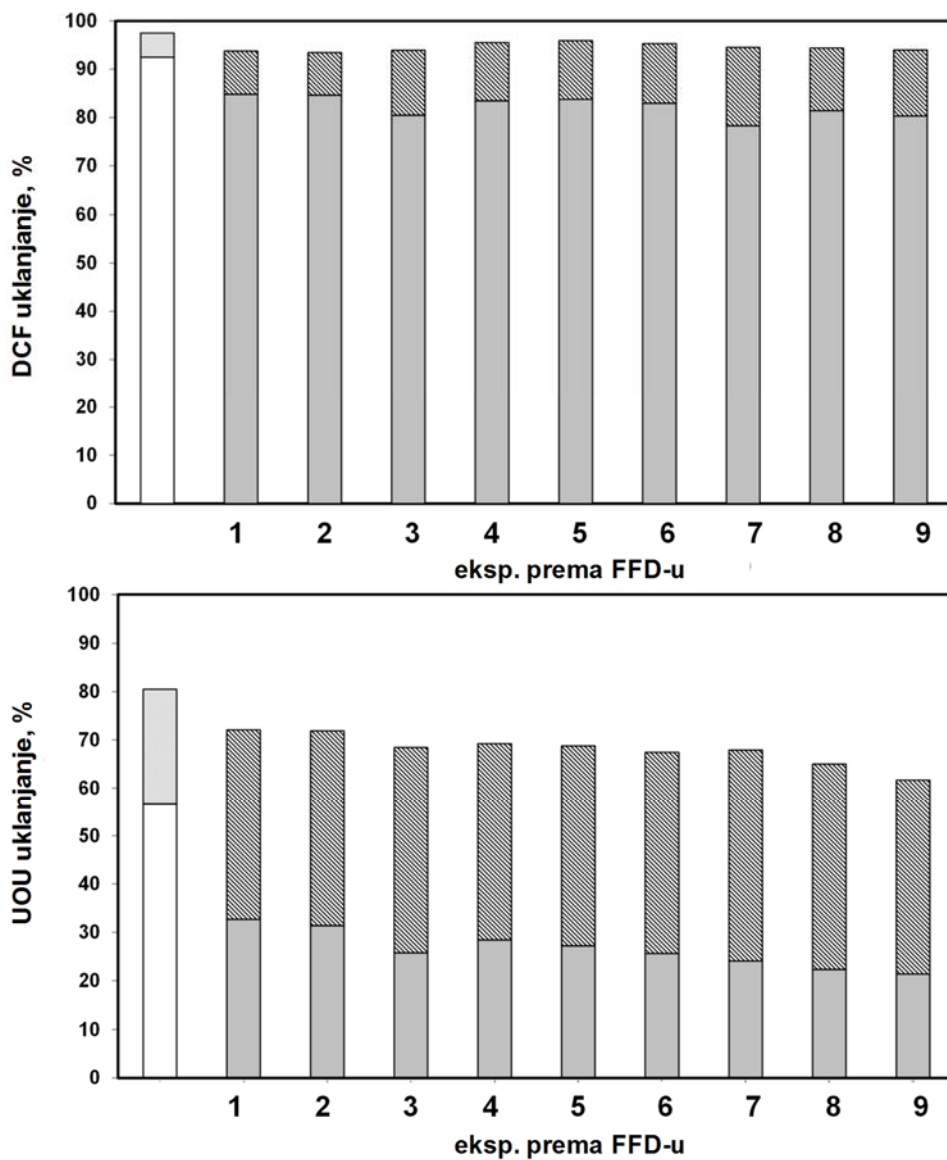
U ponovljenim ciklusima, nakon sušenja pločice s imobiliziranim fotokatalizatorom, došlo je do neznatnog smanjenja adsorpcijskog kapaciteta, koji iznosi 93,0% u drugom ciklusu te 90,9% u trećem ciklusu. Međutim, konverzija DCF-a, 84,5% u drugom ciklusu te 76,3% u trećem ciklusu, se znatno smanjila, što jasno ukazuje na potrebu za toplinskom reaktivacijom. Kinetika uklanjanja DCF-a procesom solar/TiO₂-SnS₂/H₂O₂ prikazana je Slikom 4.58.



Slika 4.58. Usporedba aktivnosti svježeg fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ ($w(\text{SnS}_2)=36\%$) za uklanjanje DCF-a u ponovljenim ciklusima solar/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa nakon toplinske reaktivacije prema FFD eksperimentalnom planu.

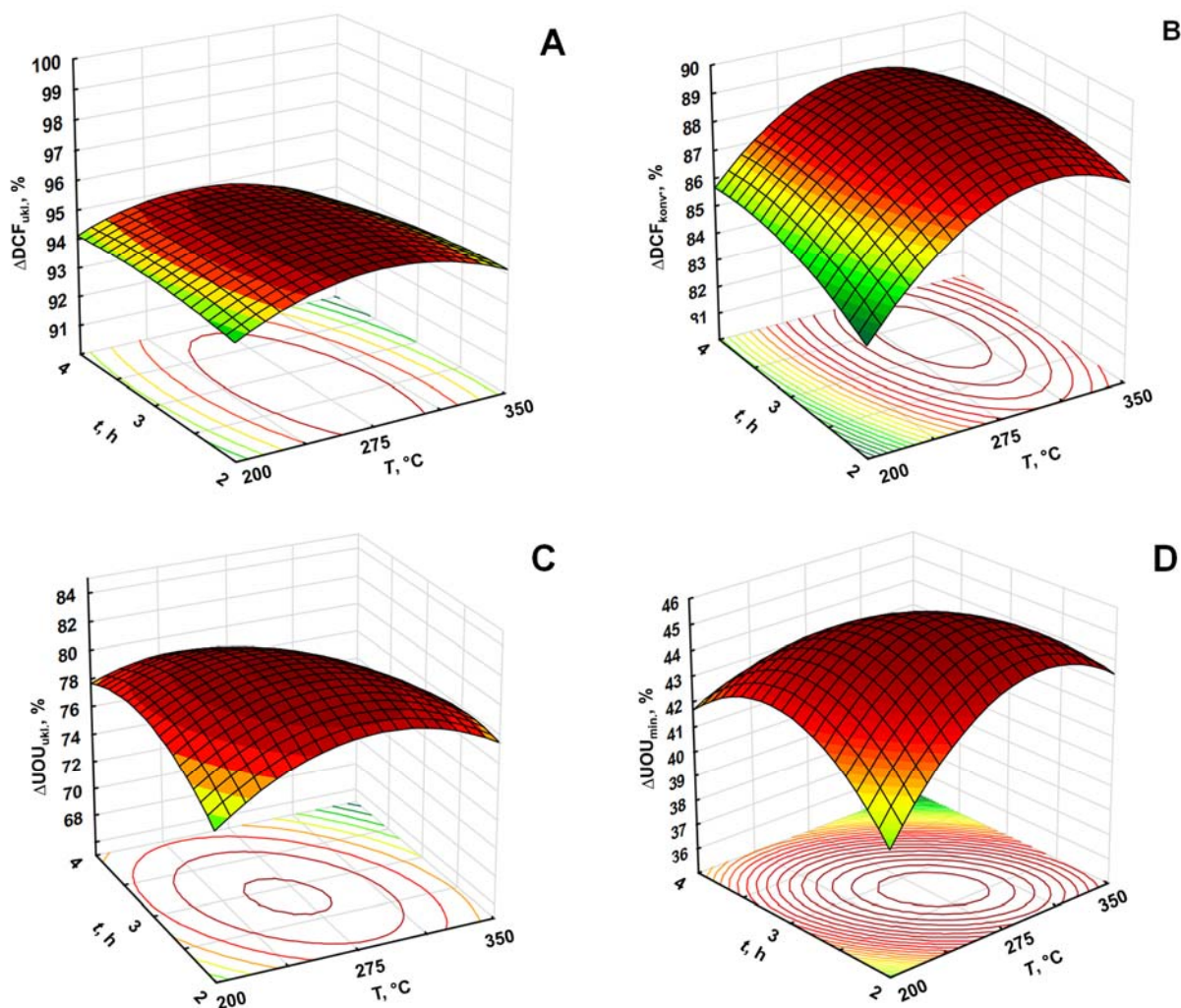
Uklanjanja DCF-a u procesu nakon toplinske obrade kreću se u rasponu od 93,5 do 95,3 % nakon 60 min obrade solar/TiO₂-SnS₂/H₂O₂ ($w(\text{SnS}_2)=36\%$). U svakom slučaju može se zaključiti kako je fotokatalizator održao svoju aktivnost nakon toplinske obrade.

Ostvarena uklanjanja i konverzije DCF-a prema eksperimentalnom planu za toplinsku reaktivaciju prikazana su Slikom 4.59.



Slikom 4.59. Usporedba ostvarenih uklanjanja i konverzije DCF-a te ukupnog organskog ugljika nakon toplinske obrade procesom solar/TiO₂-SnS₂/H₂O₂ (pH 4, [H₂O₂] = 5 mM, $w(\text{SnS}_2)=36\%$) prema FFD eksperimentalnom planu. Sivi, puni stupci odgovaraju konverziji a iscrtkani uklanjanje. Bijeli, 0. stupac služi za usporedbu sa referentnom pločicom.

Ovisno o uvjetima reaktivacije, u drugom ciklusu ostvareno je uklanjanje UOU između 71,7 i 80,9% dok se mineralizacije kretala između 36,3 i 45,4%, što ukazuje na smanjenje fotokatalitičke aktivnosti kompozita nakon toplinske obrade. Metodom odzivnih površina na Slici 4.60. razjašnjeni su učinci toplinske reaktivacije na fotokatalitičku aktivnost u solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂ procesu.



Slika 4.60. Odzivne površine učinaka toplinske reaktivacije na: A) uklanjanje DCF-a, B) konverziju DCF-a, C) uklanjanje UOU te D) mineralizaciju UOU u solar/TiO₂-SnS₂/H₂O₂ procesu.

Jednadžbe modela *M8* za uklanjanje DCF-a i *M9* za konverziju DCF-a nakon toplinske reaktivacije prema FFD eksperimentalnom planu prikazane su izrazima (4.21.), odnosno (4.22.):

$$Y_8 = 95,21 - 0,084 \times X_1 - 1,12 \times X_1^2 - 0,094 \times X_2 - 0,21 \times X_2^2 - 0,25 \times X_1 \times X_2 \quad (4.21.)$$

$$Y_9 = 88,72 + 1,21 \times X_1 - 2,14 \times X_1^2 + 0,44 \times X_2 - 0,58 \times X_2^2 - 0,43 \times X_1 \times X_2 \quad (4.22.)$$

Izrazi odzivnih površina za uklanjanje UOU modela *M10* i modela za konverziju UOU, odnosno mineralizaciju *M11* nakon toplinske reaktivacije prikazani su (4.23.) te (4.24.):

$$Y_{10} = 81,11 - 0,78 \times X_1 - 3,26 \times X_1^2 - 0,68 \times X_2 - 2,11 \times X_2^2 - 1,82 \times X_1 \times X_2 \quad (4.23.)$$

$$Y_{11} = 45,58 - 0,31 \times X_1 - 2,66 \times X_1^2 - 1,20 \times X_2 - 2,43 \times X_2^2 - 2,07 \times X_1 \times X_2 \quad (4.24.)$$

Jasniju sliku o međusobnom utjecaju parametara steći ćemo iz analize varijance, prikazane Tablicom 4.17.

Tablica 4.17. Analiza varijance modela *M8* te *M9* za predviđanje uklanjanja i konverzije DCF-a u procesu solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂ nakon toplinske reaktivacije:

Faktor (kodirani)	ANOVA									
	SS		df		MSS		F		p*	
	M8	M9	M8	M9	M8	M9	M8	M9	M8	M9
Model	2,95	20,57	5	5	0,59	4,11	33,72	59,29	0,0077*	0,0034*
<i>X</i> ₁	0,042	8,8	1	1	0,042	8,8	2,41	126,89	0,2185	0,0015*
<i>X</i> ₁ ²	2,53	9,14	1	1	2,53	9,14	144,38	131,79	0,0012*	0,0014*
<i>X</i> ₂	0,053	1,19	1	1	0,053	1,19	3	17,09	0,1815	0,0257*
<i>X</i> ₂ ²	0,086	0,68	1	1	0,086	0,68	4,91	9,79	0,1136	0,0521
<i>X</i> ₁ × <i>X</i> ₂	0,24	0,75	1	1	0,24	0,75	13,88	10,88	0,0337*	0,0458*
ostatak	0,052	0,21	3	3	0,017	0,069				
ukupno	3,00	20,78	8	8						

**p* < 0,05 smatraju se signifikantnim

Prema odzivnim površinama naizgled se može zaključiti kako na aktivnost toplinski reaktiviranog kompozita utječe samo temperatura, međutim analizom varijance ustanovljeno je kako trajanje reaktivacije također ima utjecaj na aktivnost u drugom ciklusu. Raspon uklanjanja DCF-a nakon kemijske reaktivacije je uzak, između 93,5 te 95,3 % dok konverzije DCF-a karakterizira širi raspon od 83,9 te 88,8 %. Unutar raspona temperatura od 260 do 300 °C ostvareni su maksimalni učinci uklanjanja i konverzije DCF-a. Imajući na umu sastav veziva, u kojem se u značajnom udjelu nalazi amorfni TiO₂ prema gravimetrijskoj analizi u potpoglavlju 4.1.8., može se očekivati kako tijekom toplinske reaktivacije dolazi i do kristalizacije amorfne faze TiO₂. Prema literaturi poznato je kako fazni prijelaz amornog TiO₂ u anatas nastupa pri temperaturama od 200 °C [271]. Kristaliničan TiO₂ ima manji adsorpcijski kapacitet, odnosno amorfni TiO₂ poznati je adsorbens u literaturi, stoga kristalizacija TiO₂ objašnjava gubitak adsorpcijskog kapaciteta [272, 273]. Povećanje

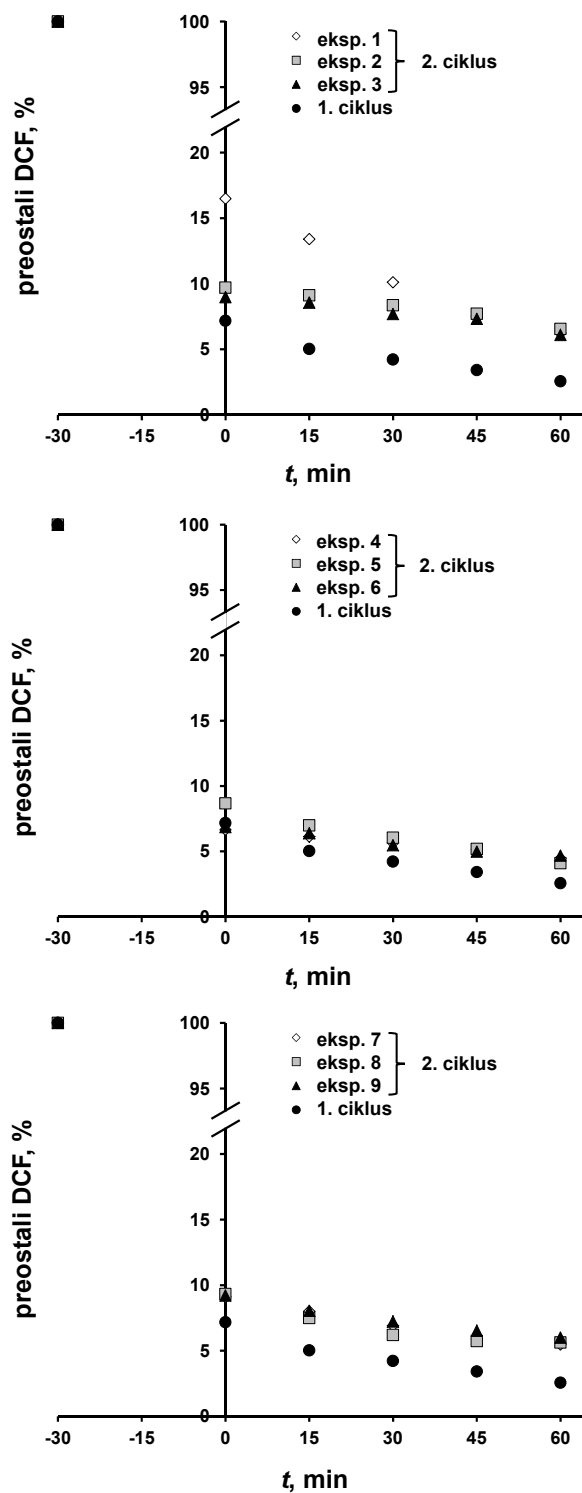
konverzije DCF-a nakon reaktivacije kod dijela fotokatalizatora može se pripisati djelomičnoj oksidaciji SnS₂ u SnO₂, čime nastaje još fotoaktivniji kompozit prema literaturi [274]. Međutim, ukoliko raste doseg oksidacije aktivnost se smanjuje, jer je širina zabranjene zone SnO₂ prema literaturi čak 3,6 eV, odnosno izvan područja energija dostupnih u simuliranom Sunčevom zračenju. Slični učinci ostvareni su i na uklanjanje ukupne organske tvari te mineralizaciju u drugom ciklusu. Analiza varijance za modele *M10* i *M11* prikazana je Tablicom 4.18.

Tablica 4.18. Analiza varijance modela *M10* te *M11* za predviđanje uklanjanja i konverzije DCF-a u procesu solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂ nakon toplinske reaktivacije:

Faktor (kodirani)	ANOVA									
	SS		df		MSS		F		p	
	M10	M11	M10	M11	M10	M11	M10	M11	M10	M11
Model	49,85	52,31	5	5	9,97	10,46	10,68	14,53	0,0397*	0,0259*
X_1	3,61	0,59	1	1	3,61	0,59	3,86	0,82	0,1440	0,4320
X_1^2	21,28	14,17	1	1	21,28	14,17	22,81	19,67	0,0174*	0,0213*
X_2	2,73	8,6	1	1	2,73	8,6	2,93	11,95	0,1854	0,0407*
X_2^2	8,93	11,83	1	1	8,93	11,83	9,57	16,42	0,0536	0,0271*
$X_1 \times X_2$	13,29	17,12	1	1	13,29	17,12	14,25	23,77	0,0326*	0,0165*
ostatak	2,80	2,16	3	3	0,93	0,72				
ukupno	52,65	54,47	8	8						

* $p < 0,05$ smatraju se signifikantnim

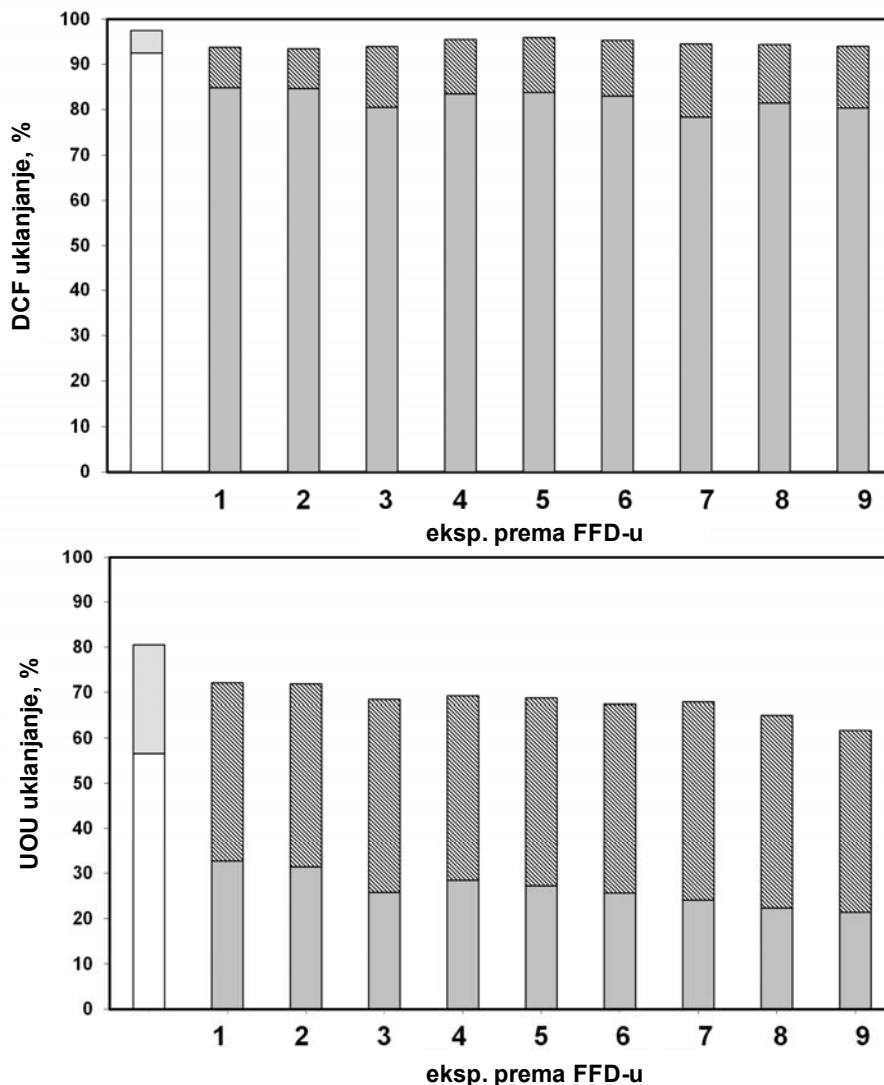
Analiza varijance pokazala je kako temperatura nije značajan parametar za obnovu aktivnost uklanjanja i konverzije UOU-a u toplinskoj reaktivaciji. Može se pretpostaviti kako je već niska temperatura reaktivacije adekvatna za uklanjanje većine organskih tvari. S obzirom kako je početni pH = 4, te nije došlo do značajnije promjene uklanjanja nakon reaktivacije, već i najniža temperatura toplinske reaktivacije je adekvatna za oksidaciju DCF-a. Prema dostupnim podacima, oksidacija DCF-a nastupa pri temperaturama iznad 160 °C, dok je oksidacija potpuna u području temperatura od 260 do 280 °C [273]. Očekivano je kako će razgradni produkti imati još niže temperature taljenja ili razgradnje, stoga sama temperatura nije toliko značajna s tog aspekta. Trajanje toplinske obrade bitno je s kinetičkog aspekta, odnosno potrebno je određeno vrijeme kako bi se adsorbirane organske tvari oksidirale ili sublimirale a pri tome da ne dođe do izražene kristalizacije TiO₂ u vezivu, koja smanjuje adsorpcijski kapacitet. Kinetika uklanjanja DCF-a u solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂ procesu nakon kemijske reaktivacije prikazana je Slikom 4.61.



Slika 4.61. Usporedba aktivnosti svježeg fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ ($w(\text{SnS}_2)=36\%$) za uklanjanje DCF-a u ponovljenim ciklusima solar/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa nakon kemijske reaktivacije prema FFD eksperimentalnom planu.

Uklanjanje DCF-a u svim eksperimentima nakon kemijske reaktivacije razmjerno je slično nekorištenoj pločici, izuzev nakon reaktivacije prema eksperimentu 1 u kojem je ostvareno

uklanjanje od 93,5 %. Navedeno se može pripisati promjeni površinske kiselosti. Ostvarene konverzije DCF-a i mineralizacija prikazane Slikom 4.62. manje su nakon kemijske reaktivacije u odnosu na nekorišteni fotokatalizator.



Slika 4.62. Usporedba ostvarenih uklanjanja i konverzije DCF-a te ukupnog organskog ugljika, nakon kemijske reaktivacije, procesom solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂ (pH 4, [H₂O₂] = 5 mM, w(SnS₂)=36 %) prema FFD eksperimentalnom planu. Sivi, puni stupci odgovaraju konverziji (mineralizaciji) a iscrtkani uklanjanje. Bijeli, 0. stupac služi za usporedbu sa referentnom, svježom pločicom.

Ostvarena uklanjanja nakon kemijske reaktivacije kretala su se od 93,5 do 95,9 %, odnosno slična su svježoj pločici, doduše konverzije nakon kemijske reaktivacije manje su u odnosu na referentnu pločicu, tj. kreću se od 78,3 do 84,3 %. Ostvarene konverzije DCF-a nakon

kemijske reakcije manje su u odnosu na toplinsku reaktivaciju. Mineralizacija u ciklusu nakon kemijske reaktivacije niža je u odnosu na prvi ciklus te nakon toplinske reaktivacije.

Jednadžbe modela uklanjanja DCF-a, *M12*, nakon kemijske reaktivacije te konverzije DCF-a, *M13* prikazane su izrazima (4.25.) te (4.26.):

$$Y_{12} = 95.64 + 0.30 \times X_3 - 1.59 \times X_3^2 - 0.10 \times X_2' - 0.062 \times (X_2')^2 - 0.16 \times X_3 \times X_2 \quad (4.25.)$$

$$Y_{13} = 84.43 - 1.65 \times X_3 - 1.72 \times X_3^2 - 0.47 \times X_2' - 1.54 \times (X_2')^2 + 1.57 \times X_3 \times X_2 \quad (4.26.)$$

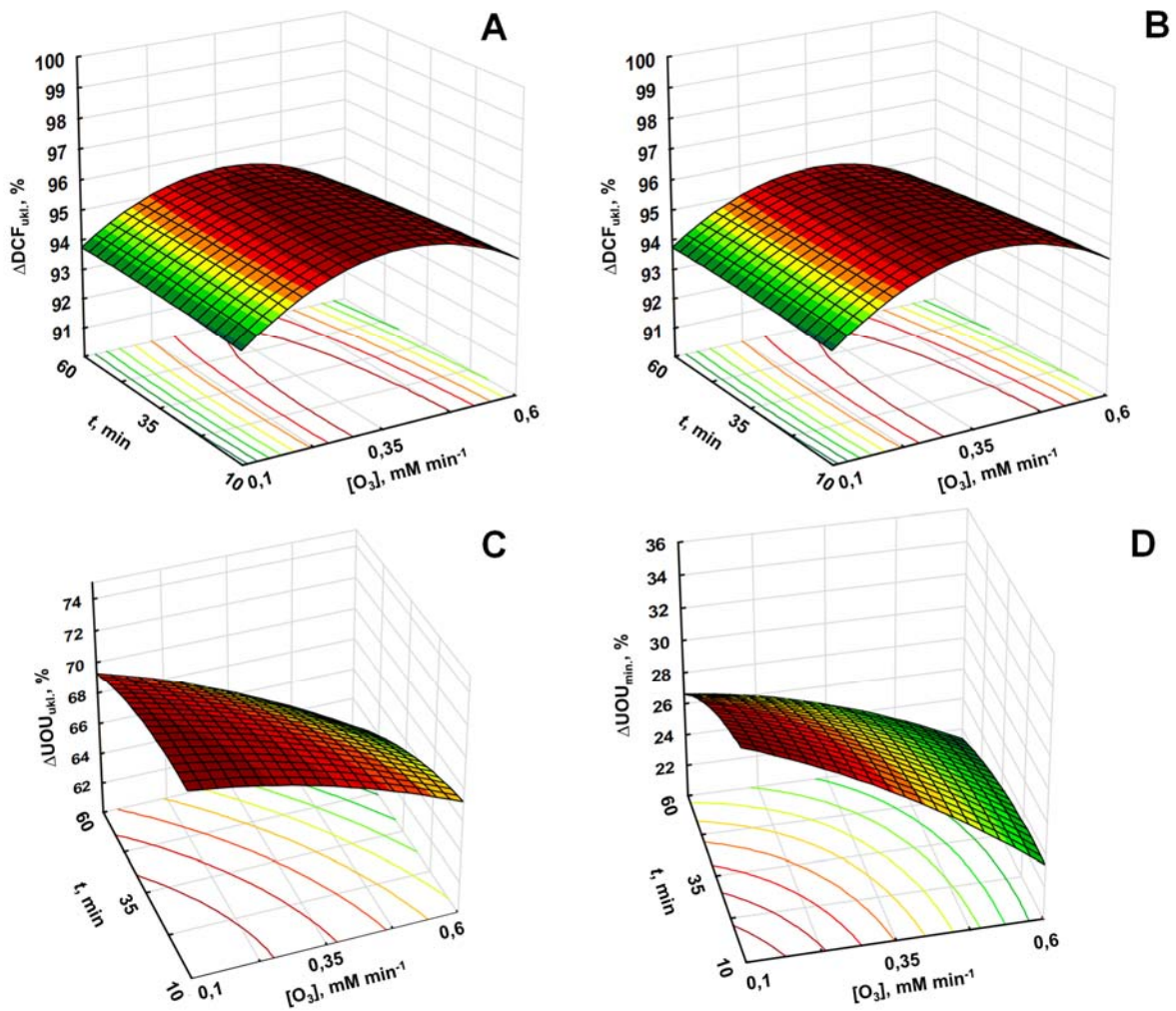
Dok su jednadžbe modela za uklanjanje UOU, *M14*, te mineralizaciju, *M15*, prikazane izrazima (4.27.) te (4.28.):

$$Y_{14} = 68.98 - 2.97 \times X_3 - 0.64 \times X_3^2 - 1.95 \times X_2 - 0.74 \times (X_2)^2 - 0.64 \times X_3 \times X_2 \quad (4.27.)$$

$$Y_{15} = 27.53 - 3.68 \times X_3 - 0.82 \times X_3^2 - 2.08 \times X_2 - 0.65 \times (X_2)^2 + 1.06 \times X_3 \times X_2 \quad (4.28.)$$

Odzivne površine modela *M12-M14* prikazane su Slikom 4.63. Analize varijance modela *M12* i *M13* prikazane su Tablicom 4.19., a modela *M14* te *M15* Tablicom 4.20. Modeli su točni i signifikantni s $0,9468 < R^2 < 0,9603$ te $0,8582 < \text{Adj-}R^2 < 0,8942$. Koncentracija ozona pokazala se značajnim parametrom, kako prema izgledu odzivnih površina tako i prema analizi varijance. Prema odzivnim površinama, koncentracije ozona od 0,3 do 0,5 mM min⁻¹ adekvatne su za održanje aktivnosti uklanjanja DCF-a u drugom ciklusu međutim za konverziju, uklanjanje UOU-a i mineralizaciju u drugom ciklusu pogoduju najniža koncentracija i najkraće vrijeme reaktivacije. Prema literaturi, ozon svakako može razgraditi diklofenak, pri čemu više temperature odgovaraju ostvarenju veće konverzije i mineralizacije [275]. Međutim, u slučaju kemijske reaktivacije ozon najvjerojatnije oksidira SnS₂ stoga smanjuje aktivnost fotokatalizatora.

Iz odgovarajućih modela određeni su optimalni uvjeti za toplinsku, $T = 294$ °C, $t_1 = 3$ h 17 min te kemijsku reaktivaciju $[\text{O}_3] = 0,17$ mM min⁻¹, $t_2 = 22,1$ min. Slika 4.63. prikazuje usporedbu učinkovitosti toplinske te kemijske reaktivacije pri optimalnim uvjetima u šest slijednih ciklusa, uz promjenu okolišnih parametara u odnosu na referentnu pločicu s imobiliziranom fotokatalizatorom koja je osušena između pojedinačnih eksperimenata. Vidljivo je smanjenje učinkovitosti fotokatalizatora nakon primjene postupaka toplinske i kemijske reaktivacije.



Slika 4.63. Odzivne površine učinaka kemijske reaktivacije na: A) uklanjanje DCF-a, B) konverziju DCF-a, C) uklanjanje UOU te D) mineralizaciju UOU u solar/ TiO_2 - SnS_2 -HT/ H_2O_2 procesu.

Tablica 4.19. Analiza varijance modela *M12* te *M13* za predviđanje uklanjanja i konverzije DCF-a u procesu solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂ nakon kemijske reaktivacije:

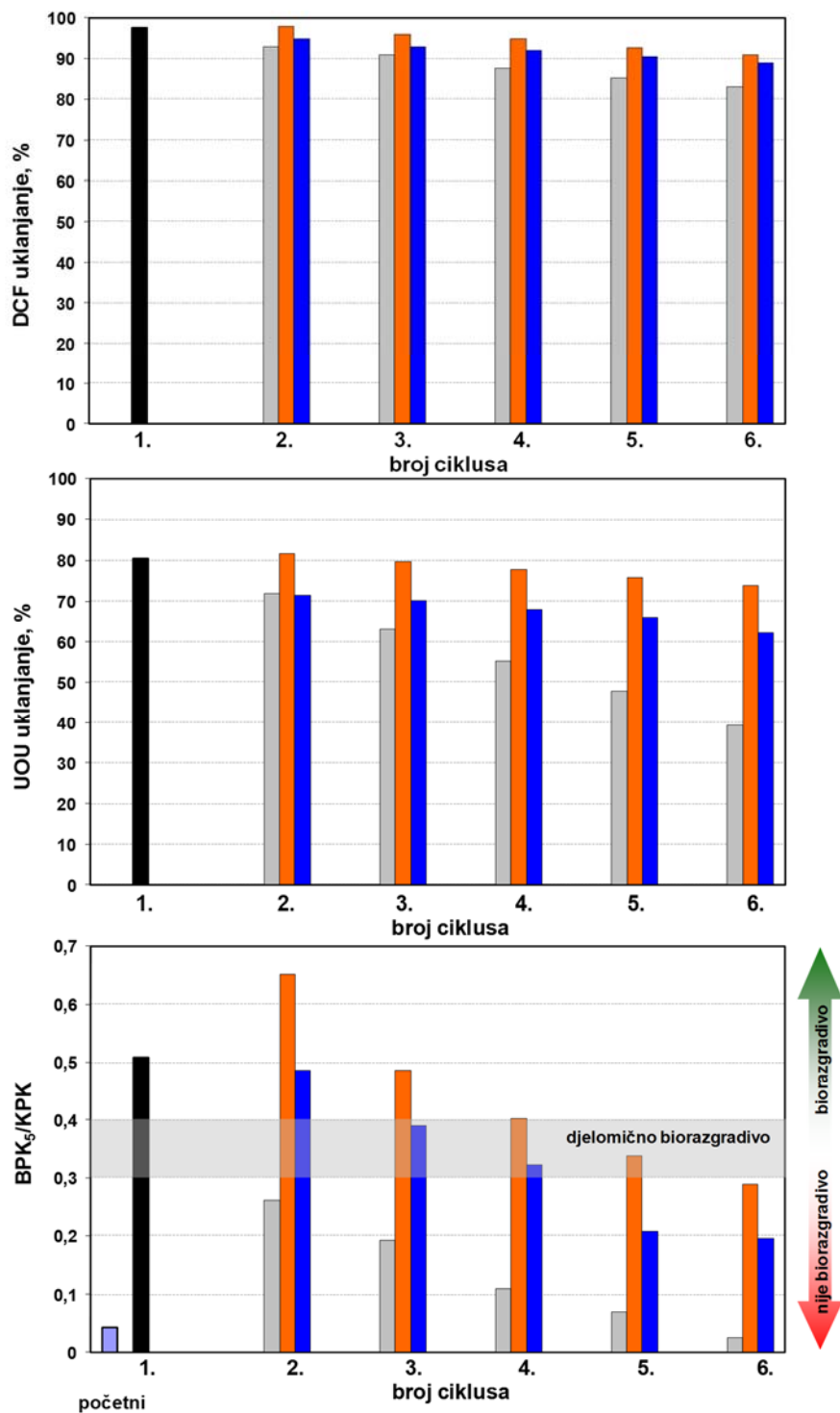
Faktor (kodirani)	ANOVA									
	SS		df		MSS		F		p*	
	M12	M13	M12	M13	M12	M13	M12	M13	M12	M13
Model	5,76	38,19	5	5	1,15	7,64	13,81	19,99	0,0278*	0,0164*
X_3	0,53	16,33	1	1	0,53	16,33	6,33	42,72	0,0865	0,0073*
X_3^2	5,06	5,94	1	1	5,06	5,94	60,53	15,54	0,0044*	0,0291*
X_2	0,064	1,33	1	1	0,064	1,33	0,77	3,47	0,4449	0,1593
X_2^2	0,008	4,73	1	1	0,008	4,73	0,092	12,37	0,7820	0,0390*
$X_3 \times X_2$	0,11	9,88	1	1	0,11	9,88	1,3	25,84	0,3370	0,0147*
ostatak	0,25	1,15	3	3	0,084	0,38				
ukupno	6,01	39,34	8	8						

* $p < 0,05$ smatraju se signifikantnim

Tablica 4.20. Analiza varijance modela *M14* te *M15* za predviđanje uklanjanja i konverzije UOU-a u procesu solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂ nakon kemijske reaktivacije:

Faktor (korigirani)	ANOVA									
	SS		df		MSS		F		p*	
	M14	M15	M14	M15	M14	M15	M14	M15	M14	M15
Model	79,10	113,76	5	5	15,82	22,75	11,82	18,09	0,0345*	0,0190*
X_3	52,86	81,20	1	1	52,86	81,20	39,49	64,57	0,0081*	0,0040*
X_3^2	0,82	1,33	1	1	0,82	1,33	0,61	1,06	0,492	0,3794
X_2	22,71	25,90	1	1	22,71	25,9	16,97	20,59	0,0259*	0,0200*
X_2^2	1,09	0,85	1	1	1,09	0,85	0,82	0,68	0,4326	0,4708
$X_3 \times X_2$	1,62	4,47	1	1	1,62	4,47	1,21	3,56	0,3518	0,1558
ostatak	4,02	3,77	3	3	1,34	1,26				
ukupno	83,12	117,53	8	8						

* $p < 0,05$ smatraju se signifikantnim

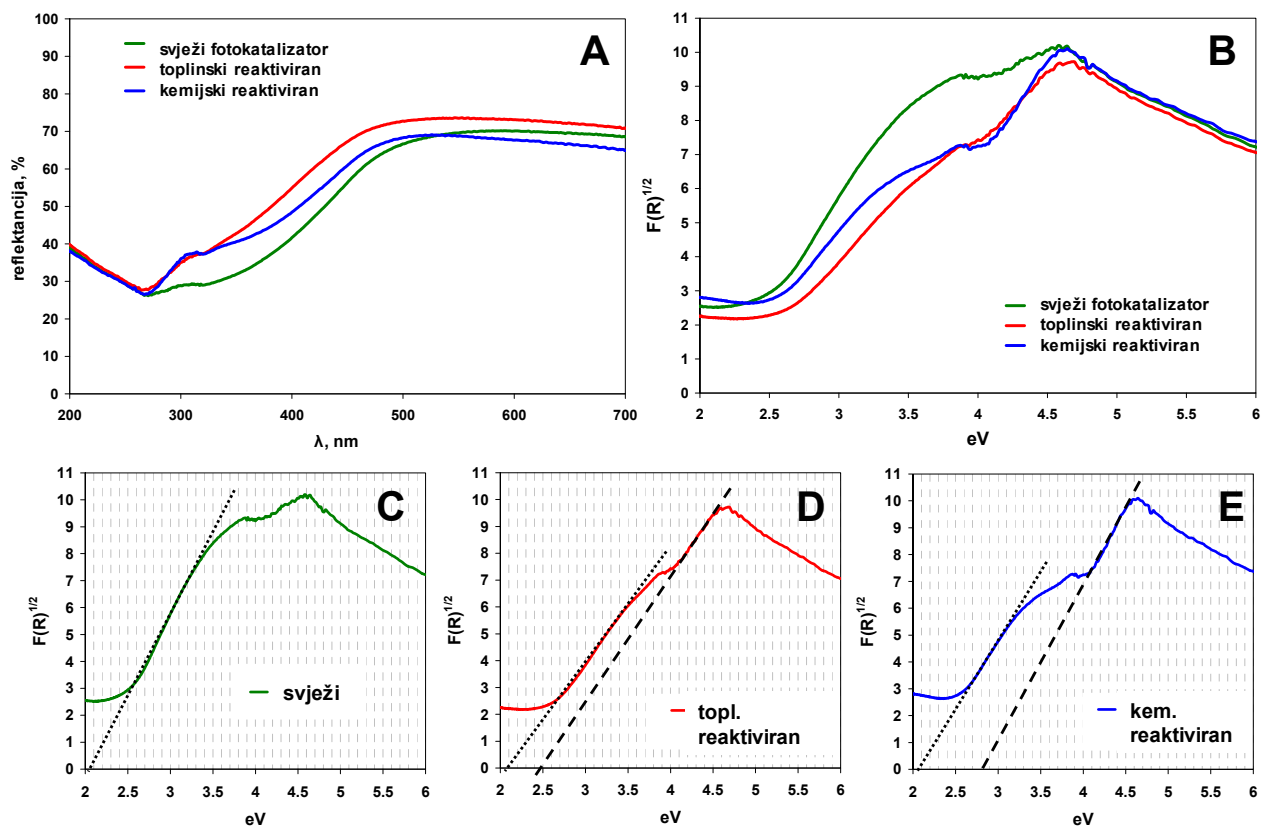


Slika 4.64. Usporedba uklanjanja DCF-a i UOU te promjena biorazgradivosti u procesu solar/TiO₂-SnS₂-HT/H₂O₂ (pH 4, [H₂O₂] = 5 mM, w(SnS₂) = 36 %) u šest slijednih ciklusa nakon toplinske i kemijske reaktivacije pri optimalnim uvjetima. Narančasti stupci predstavljaju toplinsku, plavi kemijsku reaktivaciju a sivi stupci fotokatalizator sušen na zraku.

Fotokatalitička aktivnost smanjuje se u ponovljenim ciklusima bez obzira na metodu reaktivacije, međutim smanjenje aktivnosti je značajno manje u odnosu na pločicu koja je isključivo osušena između ciklusa. Uočljivo je kako se na fotokatalizatoru bez reaktivacije gomilaju razgradni produkti koji drastično smanjuju fotokatalitičku aktivnost. Posljedično biorazgradivost pada uslijed akumulacije aromatskih razgradnih produkata i diklofenaka, koji se potom otpuštaju u masu otopine. Nakon konačnog ciklusa reaktivacije, provedena je desorpcija osušenog fotokatalizatora te se desorbiralo 57 % početne koncentracije DCF-a i 105,6 % početne koncentracije UOU ($18,1 \text{ mg L}^{-1}$). Desorpcijom toplinski i kemijski reaktiviranih pločica koncentracija DCF-a iznosila je 18,3, odnosno 33,2 % dok je UOU iznosio 12,5 te $15,2 \text{ mg L}^{-1}$. Prvi ciklus toplinske reaktivacije pozitivno se odrazio na biorazgradivost, što je izravna posljedica povećanju fotokatalitičke aktivnosti uslijed kristalizacije TiO_2 . Međutim, u konačnici je do smanjenja biorazgradivosti došlo uslijed smanjenja fotokatalitičke aktivnosti $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ oksidacijom SnS_2 .

4.7.1. Promjena širine zabranjene zone nakon postupaka toplinske i kemijske reaktivacije

Na oksidaciju SnS_2 tijekom reaktivacija ukazat će difuzni reflektancijski spektri snimljeni na pločicama. Slikom 4.65. prikazana je usporedba Kubelka-Munk transformacija difuznih reflektancijskih spektara $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ nakon kemijske i toplinske reaktivacije. Na oksidaciju SnS_2 ukazuje intenziviranje prijelaza reflektancijskog spektra pri većim energijama. U slučaju čistog nekorištenog fotokatalizatora, taj prijelaz je slabo izražen. Višestruki prijelazi ukazuju na nehomogenost, stoga u nekorištenom fotokatalizatoru taj prijelaz možemo pripisati amorfnom TiO_2 u vezivu. Reaktivacijom fotokatalizatora taj prijelaz postaje bolje definiran i možemo grafički odrediti njegovu energiju. Iz toplinske reaktivacije evidentan je pomak prema većim energijama, uslijed oksidacije SnS_2 u SnO_2 . Neposredno pomak je i posljedica kristalizacije TiO_2 tijekom toplinske obrade, međutim svakako ne možemo očekivati kristalizaciju TiO_2 kemijskom obradom, u kojoj je taj prijelaz još istaknutiji i pomaknut ka višim energijama.



Slika 4.65. Difuzni reflektancijski spektri te Kubelka-Munk transformacije nekorištenog $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT/H}_2\text{O}_2$ fotokatalizatora te fotokatalizatora nakon toplinske i kemijske reaktivacije.

5. ZAKLJUČCI

Prema izloženim rezultatima u ovoj disertaciji može se zaključiti sljedeće o učinkovitosti novoga, nanokompozitnog $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ fotokatalizatora za obradu farmaceuticima opterećenih otpadnih voda:

1. Hidrotermalnom metodom korištenom u radu sintetiziran je fotokatalizator sjajnih morfoloških i strukturnih značajki, boljih značajki no referentnih, komercijalnih fotokatalizatora (Aeroxide P25 te mkNano MK-900). Pojedinačne komponente, TiO_2 i SnS_2 te kompozit $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ krase izuzetno velika specifična površina, nekoliko puta veća no u slučaju komercijalnih, velika kristaliničnost te čistoća. Već s razmjerno malim udjelom SnS_2 od 27,5 % širina zabranjene zone spušta se u područje vidljivih valnih duljina. Fotokatalizatori pripremljeni ostalim tehnikama, poput sol-gel metode te klasične precipitacije ne pokazuju podjednake kvalitete. Toplinska postojanost SnS_2 uvelike ograničava mogućnosti naknadnog povećanja kristaliničnosti toplinskom obradom, što samo potvrđuje hidrotermalnu metodu kao izvrstan postupak za pripremu ovakvih fotokatalizatora.
2. Elektrokemijska karakterizacija, odnosno elektrokemijska impedancijska spektroskopija te Mott-Schottky analiza potvrdile su očekivane kvalitete $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ nanokompozitnog fotokatalizatora predviđene karakterizacijom materijala te ih ujedno kvantificirale. Energija-vrpca dijagram konstruiran iz mjerenja sintetiziranih fotokatalizatora te literaturnih, termodinamičkih, podataka ukazuju na povoljan proces prijenosa elektrona sa SnS_2 na TiO_2 , čime bi se smanjila rekombinacija te posljedično povećala fotokatalitička aktivnost.
3. $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ pokazao je znatnu fotokatalitičku aktivnost za uklanjanje i konverziju diklofenaka. Znatno bolju aktivnost u odnosu na referentni $\text{TiO}_2\text{-COMM}$, odnosno Aeroxide P25, ostvaren je pri pH bliskim neutralnom. U slučaju memantina, učinkovitost se pokazala manjom u odnosu na Aeroxide P25. Statistička analiza pokazala je kako je pH ključan parametar u svim istraživanim procesima, pri čemu se najveća učinkovitost za razgradnju DCF-a pokazala pri pH a MEM-a pri pH 7. Nužnim preduvjetom za ostvarenje dobre fotokatalitičke aktivnosti solar/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ procesom pokazala se adsorpcija, odnosno uklanjanje farmaceutiku. U istraživanom procesu diklofenak je pokazao znatan afinitet adsorpciji na nanokompozitni fotokatalizator a na doseg adsorpcije, odnosno uklanjanja povoljno je

utjecao veći udio SnS₂. Može se smatrati kako adsorbirano onečišćivalo izravno reagira sa fotogeneriranim šupljinama, pri čemu u reakciji s njima smanjuje koncentraciju šupljina u osiromašenom sloju. U slučaju kada nema adsorpcije, aktivnost TiO₂-SnS₂-HT fotokatalizatora za stvaranje •OH radikala koji bi mogli reagirati s prisutnim onečišćivalima u difuznom sloju uz površinu je manja u odnosu na TiO₂-COMM, uslijed znatne rekombinacije u istraživanim uvjetima intenziteta osvjetljenja.

4. Metode derivatizacije memantina u literaturi metodom vanjskog standarda pokazale su se nedovoljno pouzdanima za adekvatno praćenje konverzije memantina u fotokatalitičkim eksperimentima uslijed neponovljivosti same karakteristične reakcije derivatizacije s 9-fluorenilmetoksikarbonil kloridom od uzorka do uzorka, što nije prihvatljivo za istraživanje fotokatalitičke aktivnosti. Pretragom literature pronađena je metoda koja koristi rimantadin, analog memantinu, kao unutarnji standard. Međutim, rimantadin je u ovom slučaju ocijenjen kao nepovoljan unutarnji standard zbog mogućnosti preklapanja s nepoznatom nečistoćom u kromatogramu te sa stajališta cijene analiza. Pogodnim unutarnjim standardom pokazao se monoetanolamin.
5. Modelima teorije funkcionala gustoće mogu se predvidjeti, odnosno objasniti fenomeni adsorpcije u istraživanom sustavu. Protivno intuiciji, izostala je adsorpcija memantina u očekivanoj mjeri. Naime prvotno je očekivano kako će protonirana, tj. konjugirana aminska skupina u memantinu imati afinitet adsorpciji na negativno nabijenu površinu TiO₂-SnS₂. Protoni konjugirane aminske skupine nisu pružili efekt štita negativnom naboju dušika, stoga su elektrostatske interakcije između protoniranog memantina i SnS₂ pri pH > pHPZC nepovoljne za adsorpciju.
6. Istraživani solar/TiO₂-SnS₂-HT proces, bez dodatka peroksida, ostvario je manju učinkovitost za razgradnju DCF-a bez prisutnosti vodikova peroksida, koji se ponaša kao oksidans i „scavenger“ šupljina. Utjecaj anorganske matrice, odnosno prisutnost klorida, karbonata, nitrata, fosfata i sulfata pokazao je neočekivane učinke klorida i nitrata, koji su povećali fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora. Karbonati i fosfati doveli su do smanjenja mineralizacije i uklanjanja UOU-a, odnosno u slučaju fosfata sadržaj organske tvari veći je na kraju u odnosu na početnu vrijednost, što je pripisano fotokatalitičkoj redukciji CO₂. Razgradnja onečišćivala u kompleksnoj modelnoj otpadnoj vodi, koja je uz DCF sadržavala i farmaceutike CBZ, DXM i MEM pokazala se sporijom te je načelno biorazgradivost manja. Međutim, akutna toksičnost prema *Vibrio fischeri* je manja uslijed provedbe eksperimenta, odnosno manje koncentracije

DCF-a kada su prisutni drugi farmaceutici, kako bi se zadržala ukupna koncentracija od 0,1 mM. Ostali farmaceutici pokazali su manju akutnu toksičnost prema *Vibrio fischeri*.

7. Slijednim eksperimentima ustanovljena je potreba za reaktivacijom $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$ uslijed adsorpcije postojanih razgradnih produkata, što je dovelo do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora. Kemijska i toplinska reaktivacija istraživane u okviru ove disertacije pokazale su se pogodnima za obnovu fotokatalitičke aktivnosti, konkretno optimalni uvjeti za toplinsku reaktivaciju prema modelu odzivnih površina su $T = 294\text{ °C}$ u trajanju od $t_1 = 3\text{ h}$ te za kemijsku $[\text{O}_3] = 0,17\text{ mM min}^{-1}$ u trajanju od $t_2 = 22,1\text{ min}$.

6. LITERATURA

- [1] B. Sheva. Personal hygiene and life expectancy improvements since 1850: Historic and epidemiologic associations, *Am. J. Infect. Control* **29** (2001) 203-206.
- [2] S. Mishra. Does modern medicine increase life-expectancy: Quest for the Moon Rabbit?. *Indian Heart J.* **68** (2016) 19-27.
- [3] European Federation of Pharmaceutical Industries and Associations, The Pharmaceutical Industry in Figures - Key data, EFPIA, Bruxelles, 2017.
- [4] S. Singh. Indian pharma enters the global arena. *Cell* **128** (2007) 811-814.
- [5] L. Cui, J. Shi. Urbanization and its environmental effects in Shanghai, China. *Urban Climate* **2** (2017) 1-15.
- [6] A. Sadezky, D. Löffler, M. Schlüsener, B. Roig, T. Ternes, Real situation: Occurrence of the Main Investigated PPs in Water Bodies, u B. Roig (ur.), Pharmaceuticals in the Environment, IWA Publishing, London, 2010, str. 33.
- [7] P. Verlicchi, E. Zambello, M. Al Aukidy, Removal of Pharmaceuticals by Conventional Wastewater Treatment Plants, u M. Petrovic and D. Barceló (ur.), Comprehensive Analytical Chemistry, vol. 6, Elsevier, Amsterdam, 2013, str. 231-286.
- [8] R. Loos, R. Carvalho, D. António, S. Comero, G. Locoro, S. Tavazzi, B. Paracchini, M. Giani, T. Lettieri, L. Blaha, B. Jarosova, S. Voorspoels, K. Servaes, P. Haglund, J. Fick, R. Lindberg, S. D., B. Gawlik. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents, *Water Res.* **47** (2013) 6475-6487.
- [9] M. Cardenas, I. Ali, F. Lai, L. Dawes, R. Their, J. Rajapakse. Removal of micropollutants through a biological wastewater treatment plant in a subtropical climate, Queensland-Australia, *J. Environ. Health Sci. Eng.* **14** (2016) 1-10.
- [10] J. Dębska, A. Kot-Wasik, J. Namieśnik, Fate and analysis of pharmaceutical residues in the aquatic environment, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **34** (2004) 51-67.
- [11] D. Barceló, M. Petrovic, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the

- environment, *Anal. Bioanal. Chem.* 1141-1142 (2007) 387.
- [12] K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II, *Chemosphere* 75 (2009) 435-441.
- [13] L. Kovalova, H. Siegrist, U. von Gunten, J. Eugster, M. Hagenbuch, A. Wittmer, R. Moser, C. McArdell, Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 7899-7908.
- [14] M. M. N. Barbosa, A. Ribeiro, M. Pereira, A. Silva, Occurrence and removal of organic micropollutants: an overview of the watch list of EU Decision 2015/495, *Water Res.* **94** (2016) 257-279.
- [15] S. Sauvé, M. Desrosiers, A review of what is an emerging contaminant, *Chem. Cent. J.* **8** (2014) 15.
- [16] J. D. Contreras, R. Meza, C. Siebe, S. Rodríguez-Dozal, M. A. Silva-Magaña, N. Vázquez-Salvador, Y. A. López-Vidal, M. Mazari-Hiriart, I. R. Pérez, H. Riojas-Rodríguez, J. N. Eisenberg, Health risks from exposure to untreated wastewater used for irrigation in the Mezquital Valley, Mexico: A 25-year update, *Water Res.* **123** (2017) 834-850.
- [17] URL: <https://www.bloomberg.com/news/features/2017-12-08/will-cape-town-run-out-of-water> (pristup 1. siječnja 2018.)
- [18] S. Lavrnjic, M. Zapater-Pereyra, M. Mancini, Water scarcity and wastewater reuse standards in southern europe: focus on agriculture, *Water Air Soil Pollut.* 228 (2017) 251.
- [19] S. Das, S. Sinha, B. Das, R. Jayabalan, M. Suar, A. Mishra, A. Tamhankar, C. Lundorg, S. Tripathy, Disinfection of multidrug resistant *Escherichia coli* by solar-Photocatalysis using Fe-doped ZnO nanoparticles, *Sci. Rep.* **7** (2017) 1-14.
- [20] Environmental Protection Agency, Waste Water Treatment Manuals: Primary, Secondary and Tertiary Treatment, Ardacavan: EPA, 1997.

- [21] Y. Shao, A. Liu, F. Wada, J. Crosse, D. Jenkins, Advanced primary treatment: an alternative to biological secondary treatment. The city of Los Angeles Hyperion treatment plant experience, *Water Sci. Technol.* **34** (1996) 223-233.
- [22] N. Parmar, K. Upadhyay, Treatability study of pharmaceutical wastewater by coagulation process, *Int. J. Chemtech Res.* **5** (2013) 2278-2283.
- [23] R. Ramalho, Introduction to Wastewater Treatment Processes, 2nd ed., Academic Press, New York, 1983., str. 485-486.
- [24] C. Forster, Wastewater treatment and technology, Thomas Telford Publishing, London, 1983, str. 183-202.
- [25] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, E. Zambello, Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after secondary treatment - a review, *Sci. Total Environ.* **429** (2012) 123-155.
- [26] P. Rajasulochana, V. Preethy, Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water - A comprehensive review, *Res.-Effic. Technol.* **2** (2016) 175-184.
- [27] J. Martín, D. Camacho-Muñoz, J. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal, *J. Hazard. Mater.* **239-240** (2012) 40-47.
- [28] N. Nakada, T. Tanishima, H. Shinohara, K. Kiri, H. Takada, Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Res.* **40** (2006) 3297-3303.
- [29] J. van den Berg, Effects of sewage sludge disposal, *Land Degrad. Rehabil.* **4** (1993) 407-413.
- [30] X. Sun, J. Li, X. Zhao, B. Zhu, G. Zhang, A review on the management of municipal solid waste fly ash in America, *Procedia Environ. Sci.* **31** (2016) 535-540.

- [31] M. Pudipeddi, A. Serajuddin, Trends in solubility of polymorphs, *J. Pharm. Sci.* **94** (2004) 929-939.
- [32] R. Williams, Human Health Pharmaceuticals in the Environment - An Introduction, in Human Pharmaceuticals: Assessing the Impacts on Aquatic Ecosystems, R. Williams, Ed., Pensacola, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), 2005, str. 1-45.
- [33] T. Hutchinson, J. Madden, V. Naidoo, C. Walker, Comparative metabolism as a key driver of wildlife species sensitivity to human and veterinary pharmaceuticals, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* **369** (2014) 1-9.
- [34] F. Guengerich, Cytochrome P450s and other enzymes in drug metabolism and toxicity, *AAPS J.* **8** (2006) E101-E111.
- [35] D. Larsson, C. de Pedro, N. Paxeus, Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals, *J. Hazard. Mat.* **148** (2007) 751-755.
- [36] C. Cui, S. Ji, H. Ren, Determination of steroid estrogens in wastewater treatment plant of a contraceptives producing factory, *Environ. Monit. Assess.* **121** (2006) 409-419.
- [37] N. Chèvre, Pharmaceuticals in surface waters: sources, behavior, ecological risk, and possible solutions. Case study of Lake Geneva, Switzerland, *WIREs Water* **1** (2014) 69-86.
- [38] T. Landers, B. Cohen, T. Wittum, E. Larson, A review of antibiotic use in food animals: perspective, policy and potential, *Public Health Rep.* **127** (2012) 4-22.
- [39] I. Popova, D. Bair, K. Tate, S. Parikh, Sorption, leaching, and surface runoff of beef cattle veterinary pharmaceuticals under simulated irrigated pasture conditions, *J. Environ. Qual.* **42** (2013) 1167-1175.
- [40] F. Kaczala, S. Blum, The occurrence of veterinary pharmaceuticals in the environment: a review, *Curr. Anal. Chem.* **12** (2016) 169-182.
- [41] A. Boxall and J. Ericson, Environmental Fate of Human Pharmaceuticals, u B. Brooks, D. Huggett (ur.), Human Pharmaceuticals in the Environment: Current and Future

- Perspectives, Springer Science+Business Media, New York, 2012, str. 63-85.
- [42] F. Moyo, R. Tandlich, B. Wilhelmi, S. Balaz, Sorption of hydrophobic organic compounds on natural sorbents and organoclays from aqueous and non-aqueous solutions: a mini-review, *Int. J. Environ. Res. Public Health* **11** (2014) 5020-5048.
- [43] J. Tolls, Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review, *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 3397-3406.
- [44] T. Bui, H. Choi, Influence of ionic strength, anions, cations, and natural organic matter on the adsorption of pharmaceuticals to silica, *Chemosphere* **80** (2010) 681-686.
- [45] T. Snape, A. Astles, J. Davies, Understanding the chemical basis of drug stability and degradation, *Pharm. J.* **285** (2010), 416-426.
- [46] D. Scholer, E. Ku, Pharmacology of diclofenac sodium, *Am. J. Med.* **80** (1986) 34-38.
- [47] J.-B. Chen, H.-W. Gao, Y.-L. Zhang, Y. Zhang, X.-F. Zhou, C.-Q. Li, H.-P. Gao, Developmental toxicity of diclofenac and elucidation of gene regulation in zebrafish (*Danio rerio*), *Sci. Rep.* **4** (2014) 1-7.
- [48] L. Lonappan, S. Brar, R. Das, M. Verma, R. Surampalli, Diclofenac and its transformation products: environmental occurrence and toxicity - a review, *Environ. Int.* **96** (2016) 127-138.
- [49] S. Kim, J. Cho, I. Kim, B. Vanderford, S. Snyder, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, *Water Res.* **41** (2007) 1013-1021.
- [50] U. Jux, R. Baginski, H.-G. Arnold, M. Krönke, P. Seng, Detection of pharmaceutical contaminations of river, pond, and tap water from Cologne (Germany) and surroundings, *Int. J. Hyg. Environ. Health* **205** (2002) 393-398.
- [51] S. Zorita, L. Mårtensson, L. Mathiasson, Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden, *Sci. Total Environ.* **407** (2009) 2760-2770.

- [52] N. Vieno, M. Sillanpää, Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - a review, *Environ. Int.* **69** (2014) 28-39.
- [53] M. Cirja, P. Ivashechkin, A. Schäffer, P. Corvini, Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR), *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **7** (2008) 61-78.
- [54] D. Tas, S. Sari, E. Aydu, E. Topus, E. Pehlivanoglu-Mantas, Fate and biodegradability potential of an emerging micropollutant diclofenac in subsurface environment, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **15** (2017) 1-10.
- [55] B. Peake, R. Braund, A. Tong, L. Tremblay, The Life-Cycle of Pharmaceuticals in the Environment, Woodhead Publishing, Cambridge, 2016, str. 153-196.
- [56] R. Triebkorn, H. Casper, V. Scheil, J. Schwaiger, Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibric acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorcyhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*), *Anal. Bioanal. Chem.* **387** (2007) 1405-1416.
- [57] J. Schwaiger, H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr, R. Negele, Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: histopathological alteration and biaccumulation in rainbow trout, *Aquat. Toxicol.* **68** (2004) 141-150.
- [58] U. Memmert, A. Peither, R. Burri, K. Weber, T. Schmidt, J. Sumpter, A. Hartmann, Diclofenac: new data on chronic toxicity and bioconcentration in fish, *Environ. Toxicol. Chem.* **32** (2013) 442-452.
- [59] G. Swan, R. Cuthbert, M. Quevedo, R. Green, D. Pain, P. Bartels, A. Cunningham, N. Duncan, A. Meharg, J. Oaks, J. Parry-Jones, S. Shultz, M. Taggart, G. Verdoorn, K. Wolter, Toxicity of diclofenac to Gyps vultures, *Biol. Lett.* **2** (2006) 279-282.
- [60] A. Sharma, M. Saini, S. Singh, V. Prakash, A. Das, R. Dasan, S. Pandey, D. Bohara, T. Galligan, R. K. D. Green, R. Cuthbert, Diclofenac is toxic to the steppe eagle *Aquila nipalensis*: widening the diversity of raptors threatened by NSAID misuse in South Asia, *Bird Conserv. Int.* **24** (2014) 282-286.

- [61] R. Bingham, P. Schleyer, Topics in Current Chemistry - Chemistry of Adamantanes, vol. 18, Springer-Verlag, Berlin, 1971, str. 41-52.
- [62] J. Johnson, S. Kotermanski, Mechanism of action of memantine, *Curr. Opin. Pharmacol.* **6** (2006) 61-67.
- [63] M. Chez, Q. Burton, T. Dowling, M. Chang, P. Khanna, C. Kramer, Memantine as adjunctive therapy in children diagnosed with autistic spectrum disorders: an observation of initial clinical response and maintenance tolerability, *J. Child. Neurol.*, **22** (2007) 574-579.
- [64] E. Brison, H. Jacomy, M. Desforges, P. Talbot, Novel treatment with neuroprotective and antiviral properties against a neuroinvasive human respiratory virus, *J. Virol.* **88** (2013) 1548-1563.
- [65] K. Zdany, R. Tampi, A systematic review of off-label uses of memantine for psychiatric disorders, *Prog. Neuro-Psychopharmacol. Biol. Psychiatry* **32** (2008) 1362-1374.
- [66] K. Peters, C. Walters, J. Moldowan, The Biomarker Guide - Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2005, str. 645-705.
- [67] J. Fick, R. Lindberg, L. Kaj, E. Lundén-Brorström, Results from the Swedish National Screening Programme 2010, Swedish Environmental Research Institute, Stockholm, 2011.
- [68] K. Grabicova, R. Grabic, M. Blaha, V. Kumar, D. Cervený, G. Fedorova, T. Randak, Presence of pharmaceuticals in benthic fauna living in a small stream affected by effluent from a municipal sewage treatment plant, *Water Res.* **72** (2015) 145-153.
- [69] M. Breitholtz, M. Näslund, D. Strae, H. Borg, R. Grabic, J. Fick, An evaluation of free water surface wetlands as tertiary sewage water treatment of micro-pollutants, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **78** (2012) 63-71.
- [70] J. Fick, R. Lindberg, J. Parkkonen, B. Arvidsson, M. Tysklind, D. Larsson, Therapeutic levels of levonorgestrel detected in blood plasma of fish: results from screening rainbow

- trout exposed to treated sewage effluents, *Environ. Sci. Technol.* **44** (2010) 2661-2666.
- [71] URL:<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+7327> (pristup 21. travnja 2018.)
- [72] S. Einarsson, B. Josefson, S. Lagerkvist, Determination of amino acids with 9-fluorenylmethyl chloroformate and reversed-phase high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* **282** (1983) 609-618.
- [73] R. Bank, E. Jansen, B. Beekman, J. Koppele, Amino acid analysis by reverse-phase high-performance liquid chromatography: improved derivatization and detection conditions with 9-fluorenylmethyl chloroformate, *Anal. Biochem.* **240** (1996) 167-176.
- [74] J. Kirschbaum, B. Luckas, Pre-column derivatization of biogenic amines and amino acids with 9-fluorenylmethyl chloroformate and heptylamine, *J. Chromatogr. A* **661**, (1994) 193-199.
- [75] R. Rebane, K. Herodes, Comparison of three buffer solutions for amino acid derivatization and following analysis by liquid chromatography electrospray mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **1245** (2012) 134-142.
- [76] B. Josefsson, HPLC of Amino Acids as Chloroformate Derivatives, u I. Molnár-Perl (ur.), Quantitation of Amino Acids and Amines by Chromatography: Methods and Protocols, Elsevier, Amsterdam, Elsevier, 2005, 199-229.
- [77] M.-F. Xie, W. Zhou, T. X.-Y., Y.-L. Chen, Y. Cai, Y. Li, G.-L. Duan, High performance liquid chromatographic determination of memantine hydrochloride in rat plasma using sensitive fluorometric derivatization, *J. Sep. Sci.* **34** (2011) 241-246.
- [78] B. Puente, E. Hernandez, S. Perez, L. Pablo, E. Prieto, M. Garcia, M. Bregante, Determination of memantine in plasma and vitreous humour by HPLC with precolumn derivatization and fluorescence detection, *J. Chromatogr. Sci.* **49** (2011) 745-752.
- [79] D. Hendricks, Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical, CRC Press, Boca Raton, 2006, str. 1050.

- [80] W. Pryor, Oxy-radicals and related species: their formation, lifetimes, and reactions, *Ann. Rev. Physiol.* **48** (1986) 657-667.
- [81] H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc., Trans.* **65** (1984) 899-910.
- [82] W. Koppenol, Chemistry of Iron and Copper in Radical Reactions, u C. Rice-Evans, R. Burdon (ur.), Free Radical Damage and its Control, vol. 28, Elsevier Science, Amsterdam, 1994, 3-24.
- [83] I. Peternel, A. Pticek Sirocic, N. Koprivanac, Peroksodisulfatne soli kao novo fotooksidacijsko sredstvo za obradu obojenih voda, *Tekstil* **61** (2012) 107-115.
- [84] G. Anipsitakis, D. Dionysiou, Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt, *Environ. Sci. Technol.* **20** (2013) 4790-4797.
- [85] Y. Liu, X. He, X. F. Y. Duan, D. Fatta-Kassinos, D. Dionysiou, Significant role of UV and carbonate radical on the degradation of oxytetracycline in UV-AOPs: kinetics and mechanism, *Water Res.* **95** (2016) 195-204.
- [86] P. Gogate, A. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.* **8** (2004) 501-551.
- [87] L. Prieto-Rodríguez, I. Oller, N. Klammerth, A. Agüera, E. Rodríguez, S. Malato, Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents, *Water Res.* **47** (2013) 1521-1528.
- [88] T. Agustina, AOPs Application on Dyes Removal, u S. Sharma, R. Sanghi (ur.), Wastewater Reuse and Management, Springer, Dordrecht, 2012, str. 353-372.
- [89] A. Garcia, M. Rodrigues, J. Xavier, V. Gazulla, A. Meneguzzi, A. Bernardes, Degradation of cyanotoxins (microcystin) in drinking water using photoelectrooxidation, *Braz. J. Biol.* **75** (2015) 45-49.
- [90] W. Chen, C. Sharpless, K. Linden, I. Suffet, Treatment of volatile organic chemicals on the EPA contaminant candidate list using ozonation and the O₃/H₂O₂ advanced

- oxidation process, *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 2734-2739.
- [91] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. Parsons, I. Poulios, D. Mantzavinos, Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **83** (2008) 769-776.
- [92] M. Agulló-Barceló, M. Polo-López, F. Lucena, J. Jofre and P. Fernández-Ibáñez, Solar advanced oxidation processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater: Implications for water reclamation, *Appl. Catal. B* **136-137** (2013) 341-350.
- [93] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today* **53** (1999) 51-59.
- [94] H. Kusic, N. Koprivanac, B. Locke, Decomposition of phenol by hybrid gas/liquid electrical discharge reactors with zeolite catalysts, *J. Hazard. Mater.* **125** (2005) 190-200, 2005.
- [95] T. Wu, N. Guo, C. Teh, J. Xiao, W. Hay, Advances in ultrasound technology for environmental remediation, Springer, Dordrecht, 2013, str. 5-12.
- [96] S. Giannakis, S. Rtimi, C. Pulgarin, Light-assisted advanced oxidation processes for the elimination of chemical and microbiological pollution of wastewaters in developed and developing countries, *Molecules.* **22** (2017) E1070.
- [97] J. LaVerne, OH radicals and oxidizing products in the gamma radiolysis of water, *Radiat. Res.* **153** (2000) 196-200.
- [98] M. El-Nouby, Effect of stratospheric ozone in UVB solar radiation reaching the Earth's surface at Qena, Egypt, *Atmos. Pollut. Res.* **1**, (2010) 155-160.
- [99] J. Trawiński, R. Skibiński, Studies on photodegradation process of psychotropic drugs: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **24** (2017) 1152-1199.
- [100] R. Williams, Weathering of Wood, u R. Rowell (ur.), Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Taylor & Francis, Boca Raton, 2000, str. 139-187.
- [101] E. Slyusareva, M. Gerasimova, pH-dependence of the absorption and fluorescent

- properties of fluorone dyes in aqueous solutions, *Russ. Phys. J.* **56** (2014) 1370-1377.
- [102] X.-H. Wang, A.-C. Lin, Is the phototransformation of pharmaceuticals a natural purification process that decreases ecological and human health risks?, *Environ. Pollut.*, **186** (2014) 203-215.
- [103] O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* **93** (1993) 671-698.
- [104] S. Sanches, M. Barreto Crespo, V. Pereira, Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes, *Water Res.* **44** (2010) 1809-1818.
- [105] M. Kovacic, D. Juretic Perisic, M. Biosic, H. Kusic, S. Babic and A. Loncaric Bozic, UV photolysis of diclofenac in water; kinetics, degradation pathway and environmental aspects, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **23** (2016) 14908-14917.
- [106] S. Goldstein, D. Aschengrau, Y. Diamant and J. Rabani, Photolysis of aqueous H₂O₂: quantum yield and applications for polychromatic UV actinometry in photoreactors, *Environ. Sci. Technol.* **41** (2007) 7486-7490.
- [107] J. Mierzwa, R. Rodrigues and A. Teixeira, UV-hydrogen peroxide processes, in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, S. Ameta and R. Ameta, Eds., London, Academic Press, 2018, str. 13-46.
- [108] A. Hiroki and J. LaVerne, Decomposition of hydrogen peroxide at water—ceramic oxide interfaces, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 3364-3370.
- [109] F. Beltrán, *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*, Boca Raton: Lewis Publishers, 2004, str. 206-208.
- [110] S. Robl, M. Wörner and A. Braun, Formation of hydrogen peroxide by VUV-photolysis of water and aqueous solutions with methanol, *Photochem. Photobiol. Sci.* **11** 1041-1050, 2012.
- [111] S. Mezyk, K. Rickman, C. Hirsch, M. Dail, J. Scheeler and T. Foust, Advanced Oxidation and Reduction Process Radical Generation in the Laboratory and on a Large

- Scale: An Overview, in *Monitoring Water Quality - Pollution Assessment, Analysis, and Remediation*, S. Ahuja, Ed., Amsterdam, Elsevier, 2013, str. 227-248.
- [112] M. Kasiri, A. Aleboyeh and H. Aleboyeh, Investigation of the solution initial pH effects on the performance of UV/Fe-ZSM5/H₂O₂ process, *Water. Sci. Technol.* **61** (2010) 2143-2149.
- [113] A. Kumoro, R. Ratnawati and D. Retnowati, Reaction and mass transfer kinetics model of hydrogen peroxide oxidation of starch under influence of ultraviolet irradiation, *Period. Polytech., Chem. Eng.* **61** (2017) 236-245.
- [114] M. Cvetnic, S. Ukić, H. Kusić, T. Bolanca and A. Lončarić Božić, Photooxidative Degradation of Pesticides in Water; Response Surface Modeling Approach, *J. Adv. Oxid. Technol.* **20** (2017) 20160172.
- [115] B.-T. Zhang, Y. Zhang, Y. Teng, M. Fan, Sulfate radical and its application in decontamination technologies, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **45** (2015) 1756-1800.
- [116] P. Cieśla, P. Kocot, P. Mytych, Z. Stasička, Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment, *J. Mol. Catal. A.: Chem.* **224** (2004) 17-33.
- [117] N. Fadzil, Z. Zainal, A. Abdullah, Ozone-assisted decolorization of methyl orange via homogeneous and heterogeneous photocatalysis, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** (2012) 11993-12003.
- [118] K. Kalyanasundaram, Photochemical Applications of Solar Energy: Photocatalysis and Photodecomposition of Water, u A. Albini, E. Fasani (ur.), Photochemistry, vol. 41, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013, str. 223.
- [119] S. Pouran, A. Aziz, W. Daud, Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters, *J. Ind. Eng. Chem.* **21** (2015) 53-69.
- [120] J. Dharma, A. Pital, Simple method of measuring the band gap energy value of TiO₂ in the powder form using a UV/Vis/NIR spectrometer, PerkinElmer, Waltham, 2012.
- [121] A. Fujishima, X. Zhang, D. Tryk, Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 2664-

2672.

- [122] B. Ohtani, Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogenous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 1788-1797.
- [123] H. Tada, M. Tanaka, Dependence of TiO₂ photocatalytic activity upon its film thickness, *Langmuir* **13** (1997) 360-364.
- [124] Y. Wada, H. Yin, S. Yanagida, Environmental remediation using catalysis driven under electromagnetic irradiation, *Catal. Surv. Jpn.* **5** (2002) 127-138.
- [125] M. Watanabe, T. Hayashi, Time-resolved study of self-trapped exciton luminescence in anatase TiO₂ under two-photon excitation, *J. Lumin.* **112** (2005) 88-91.
- [126] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. and Photobiol. A* **108** (1997) 1-35.
- [127] H. Li, G. Wang, F. Zhang, Y. Cai, Y. Wang, I. Djerdj, Surfactant-assisted synthesis of CeO₂ nanoparticles and their application in wastewater treatment, *RSC Advances* **2** (2012) 12413-12423.
- [128] A. Al-Hamdi, U. Rinner, M. Sillanpää, Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: A review, *Process Saf. Environ. Protect.* **107** (2017) 190-205.
- [129] C. Ong, L. Ng, A. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **81** (2018) 536-551.
- [130] J. Hou, C. Yang, Z. Wang, W. Zhou, S. Jiao, H. Zhu, In situ synthesis of α - β phase heterojunction on Bi₂O₃ nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance, *Appl. Catal., B* **142-143** (2013) 504-511.
- [131] I. Szilágyi, B. Fórizs, O. Rossler, Á. Szegedi, P. Németh, P. Király, G. Tárkányi, B. Vajna, K. Varga-Josepovits, K. László, A. Toth, P. Baranyai and M. Leskelä, WO₃ photocatalysts: influence of structure and composition, *J. Catal.* **294** (2012) 119-127.

- [132] T. Saison, P. Gras, N. Chemin, C. Canéac, O. Durupthy, V. Brezová, J.-P. Jolivet, New insights in Bi₂WO₆ properties as visible light photocatalyst, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 22656-22666.
- [133] M. Al-Kuhaili, M. Saleem, S. Durrani, Optical properties of iron oxide (α -Fe₂O₃) thin films deposited by the reactive evaporation of iron, *J. Alloys Compd.* **521** (2012) 178-182.
- [134] T. Saison, N. Chemin, C. Canéac, O. Durupthy, L. Mariey, F. Maugé, V. Brezová and J.-P. Jolivet, New insights into BiVO₄ properties as visible light photocatalyst, *J. Phys. Chem.* **119** (2015) 12967-12977.
- [135] R. Navarro, F. del Valle, J. de la Mano, M. Álvarez-Galván, J. Fierro, Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light: Concept and Catalysts Development, u H. De Lasa, B. Serrano-Rosales (ur.), *Advances in Chemical Engineering*, vol. 36, Amsterdam, Elsevier, 2009, str. 111-143.
- [136] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* **238** (1972) 37-38.
- [137] A. Di Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Campostrini, M. Ischia, R. Ceccato, L. Palmisano, Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solution, *Colloids Surf. A* **317** (2008) 366-376.
- [138] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson, The hardest known oxide, *Nature* **410** (2001) 653-654.
- [139] Y. Yang, Unexpected robustness of the band gaps of TiO₂ under high pressures, *J. Phys. Commun.* **1** (2017) 055014.
- [140] Y. Nosaka, A. Nosaka, Understanding hydroxyl radical (\bullet OH) generation processes in photocatalysis, *ACS Energy Lett.* **1** (2016) 356-359.
- [141] M. Hofmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* **95** (1995) 69-96.

- [142] D. Hurum, A. Agrios, K. Gray, T. Rajh, M. Thurnauer, Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 4545-4549.
- [143] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. Bahnemann, Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials, *Chem. Rev.* **114** (2014) 9919-9986.
- [144] N. Soltani, E. Saion, M. Hussein, M. Erfani, A. Abedini, G. Bahmanrokh, M. Navasery, P. Vaziri, Visible light-induced degradation of methylene blue in the presence of photocatalytic ZnS and CdS nanoparticles, *Int. J. Mol. Sci.* **13** (2012) 12242-12258.
- [145] L. Yu, Y. Tang, X. Liu, C. Ma, P. Huo, J. Pan, W. Shi, Y. Yan, Hydrothermal synthesis of the cauliflower-like CdS microspheres to enhance solar photocatalytic degradation of oxytetracycline hydrochloride, *Desalin. Water Treat.* **55** (2015) 2144-2154.
- [146] D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, Photoelectrochemistry of cadmium sulfide. 1. Reanalysis of photocorrosion and flat-band potential, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 3476-3483.
- [147] H.-P. König, U. Heinrich, H. Kock, L. Peters, Effect of photocorrosion on cadmium sulfide suspensions applied in animal inhalation studies with CdS particles, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **22** (1992) 30-35.
- [148] Y. Zhong, G. Zhao, F. Ma, Y. Wu, X. Hao, Utilizing photocorrosion-recrystallization to prepare a highly stable and efficient CdS/WS₂ nanocomposite photocatalyst for hydrogen evolution, *Appl. Catal. B* **199** (2016) 466-472.
- [149] A. Bard, Integrated Chemical Systems: A Chemical Approach to Nanotechnology, John Wiley & Sons, New York, 1994, str. 240-270.
- [150] Y. Gurevich, Y. Pleskov, Photoelectrochemistry of Semiconductors, u A. Beer, R. Willardson (ur.), Semiconductors and Semimetals: Deep Levels, GaAs, Alloys, Photochemistry, Academic Press, London, Academic Press, 1983, str. 256-324.
- [151] R. Lucena, F. Fresno, J. Conesa, Hydrothermally synthesized nanocrystalline tin disulphide as visible light-active photocatalyst: Spectral response and stability *Appl.*

- Catal. A* **415-416** (2012) 111-117.
- [152] J. Skelton, L. Burton, F. Oba, A. Walsh, Chemical and lattice stability of the tin sulfide, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 6446-6454.
- [153] W. Anaf, O. Schalm, K. Janssens, K. De Wael, Understanding the (in)stability of semiconductor pigments by a thermodynamic approach, *Dyes Pigm.* **113** (2015) 409-415.
- [154] Z. Sun, W. Forsling, L. Rönngren, S. Sjöberg, Surface reactions in aqueous metal sulfide systems. 1. Fundamental surface reactions of hydrous PbS and ZnS, *Int. J. Miner. Process.* **33** (1991) 83-93.
- [155] M. Wolthers, L. Charlet, P. van Der Linde, D. Rickard, C. van Der Weijden, Surface chemistry of disordered mackinawite (FeS), *Geochim. Cosmochim. Acta* **69** (2005) 3469-3481.
- [156] M. Wang, Q. Zhang, W. Hao, Z.-X. Sun, Surface stoichiometry of zinc sulfide and its effect on the adsorption behaviors of xanthate, *Chem. Cent. J.* **5** (2011) 73.
- [157] K. Christoforidis, A. Sengele, V. Keller, N. Keller, Single-step synthesis of SnS₂ nanosheets decorated TiO₂ anatase nanofibers as efficient photocatalysts for the degradation of gas phase diethylsulfide, *Appl. Mater. Interfaces* **7** (2015) 19324-19334.
- [158] L. Deng, H. Liu, X. Gao, X. Su, Z. Zhu, SnS₂/TiO₂ nanocomposites with enhanced visible light-driven photoreduction of aqueous Cr(VI), *Ceram Int.* **42** (2016) 3808-3815.
- [159] M. Kovacic, H. Kusic, M. Fanetti, U. Lavrencic Stangar, M. Valant, D. Dionysiou, A. Loncaric Bozic, TiO₂-SnS₂ nanocomposites: solar-active photocatalytic materials for water treatment, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **24** (2017) 19965-19979.
- [160] D. Sudha, P. Sivakumar, Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts, *Chem. Eng. Process.* **97** (2015) 112-133.
- [161] V. Stengl, J. Henych, P. Vomáčka, M. Slusná, Doping of TiO₂-GO and TiO₂-rGO with noble metals: synthesis, characterization and photocatalytic performance for azo dye

- discoloration, *Photochem. Photobiol.* **89** (2013) 1038-1046.
- [162] U. Riaz, S. Ashraf, J. Kashyap, Role of conducting polymers in enhancing TiO₂-based photocatalytic dye degradation: a short review, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **54** (2015) 1850-1870, 2015.
- [163] R. Marschall, L. Wang, Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis, *Catal. Today* **225** (2013) 111-135.
- [164] F. Dong, H. Wang, Z. Wu, J. Qiu, Marked enhancement of photocatalytic activity and photochemical stability of N-doped TiO₂ nanocrystals by Fe³⁺/Fe²⁺ surface modification, *J. Colloid Interface Sci.* **343** (2010) 200-208.
- [165] B. Subash, A. Senthilraja, P. Dhatshanamurthi, M. Swaminathan, M. Shanthi, Solar active photocatalyst for effective degradation of RR 120 with dye sensitized mechanism, *Spectrochim. Acta A* **115** (2013) 175-182.
- [166] C.-H. Liao, S.-F. Kang, F.-A. Wu, Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process, *Chemosphere* **44** (2001) 1193-1200.
- [167] C. Anastasio, J. Newberg, Sources and sinks of hydroxyl radical in sea-salt particles, *J. Geophys. Res.* **112** (2007) D10306.
- [168] X.-Y. Yu, J. Barker, Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. II. Quantum yield of HO_(aq)[•] radicals, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 1325-1332.
- [169] L. Dorfman, G. Adams, Reactivity of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solutions, U.S. Department of Commerce - National Bureau of Standards, Washington D.C., 1973.
- [170] T. Nagiev, Coherent Synchronized Reactions by Hydrogen Peroxide, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2007, str. 1-17.
- [171] D. Dvoranová, Z. Barbieriková, V. Brezová, Radical intermediates in photoinduced reactions on TiO₂ (An EPR spin trapping study), *Molecules* **19** (2014) 17279-17304.
- [172] W. He, Y. Liu, W. Wamer, Y. J.-J., Electron spin resonance spectroscopy for the study

- of nanomaterial-mediated generation of reactive oxygen species, *J. Food Drug Anal.* **22** (2014) 49-63.
- [173] B. Ohtani, Titania photocatalysis beyond recombination: A critical review, *Catalysts*, **3** (2013) 942-953.
- [174] M. von Piechowski, M.-A. Thelen, J. Hoigné, R. Bühler, Tert-butanol as an OH scavenger in the pulse radiolysis of oxygenated aqueous systems, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96** (1992) 1448-1454.
- [175] M. Sahni, B. Locke, Quantification of hydroxyl radicals produced in aqueous phase pulsed electrical discharge reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 5819-5825.
- [176] G. Khan, Exact solution of multidimensional hyper-radial Schrödinger equation for many-electron quantum systems, *Quantum Chem.* **116** (2016) 915-919.
- [177] A. Becke, Perspective: fifty years of density-functional theory in chemical physics, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 18A301.
- [178] P. Hazarika, R. Sarma, M. Karim, B. Bezbaruah, R. Kalita, C. Medhi, Prediction of pKa from basic principles: *ab initio* and DFT studies on some molecules, *Indian J. Chem.* **48** (2009) 520-525.
- [179] D. Guillaumont, S. Nakamura, Calculation of the absorption wavelength of dyes using time-dependend density functional theory (TD-DFT), *Dyes Pigm.* **46** (2000) 85-92.
- [180] J. Mujika, J. Uranga, J. Matxain, Computational study on the attack of OH radicals on aromatic amino acids, *Chemistry* **19** (2013) 6862-6873.
- [181] D. Selli, G. Fazio, C. Di Valentin, Using density functional theory to model realistic TiO₂ nanoparticles, their photoactivation and interaction with water, *Catalysts* **7** (2017) 357.
- [182] M. Schmidt, K. Baldrige, J. Boatz, S. Elbert, M. Gordon, J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. Nguyen, S. Su, T. Windus, M. Dupuis, J. Montgomery, General Atomic and Molecular Electronic Structure System, *J. Comput. Chem.* **14** (1993) 1347-1363.

- [183] S. Pfaff, B. Salopek, Primjena planiranja eksperimenata u oplemenjivanju mineralnih sirovina, *Rud.-Geol.-Naftni Zb.* **16** (2004) 97-106.
- [184] M. Cavazzuti, Optimization Methods: From Theory to Design Scientific and Technological Aspects in Mechanics, Springer, Heidelberg, 2013, str. 13-42.
- [185] URL: <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/> (pristup 5. travnja 2018.)
- [186] Y. Zhang, J. Li, H. Xu, One-step in situ solvothermal synthesis of SnS₂/TiO₂ nanocomposites with high performance in visible light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI), *Appl. Catal. B* **123-124** (2012) 18-26.
- [187] M. Kete, E. Pavlica, F. Fresno, G. Bratina, U. Lavrencic Stangar, Highly active photocatalytic coatings prepared by a low-temperature method, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **21** (2014) 11238-11249.
- [188] P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Z. Tech. Phys.* **12** (1931) 593-601.
- [189] M. Steiner, C. Babbs, Quantitation of the hydroxyl radical by reaction with dimethyl sulfoxide, *Arch. Biochem. Biophys.* **278** (1990) 478-481.
- [190] S. Dominguez, P. Ribao, M. Rivero, I. Ortiz, Influence of radiation and TiO₂ concentration on the hydroxyl radicals generation in a photocatalytic LED reactor. Application to dodecylbenzenesulfonate degradation, *Appl. Catal. B* **178** (2015) 165-169.
- [191] R. Nogueira, M. Oliveria, W. Paterlini, Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate, *Talanta* **66** (2005) 86-91.
- [192] A. Javid, M. Gorannevis, F. Moattar, A. Mashinchian Moradi, P. Saeedi, Modeling of benzene adsorption in the gas phase on single-walled carbon nanotubes for reducing air pollution, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* **9** (2013) 227-234.
- [193] H. Gao, Z. Liu, DFT study of NO adsorption on pristine graphene, *RSC Adv.* **7** (2017)

13082.

- [194] A. Andreev, V. Kuznetsov, Y. Chizhov, DFT model cluster studies of O₂ adsorption on hydrogenated titania sub-nanoparticles, *J. Mol. Model* **19** (2013) 5063-5073.
- [195] M. Vucemilovic, N. Vukelic, T. Rajh, Solubility and photocorrosion of small CdS particles, *J. Photochem. Photobiol.* **42** (1988) 157-167.
- [196] I. Rufus, V. Ramakrishnan, B. Viswanthan, J. Kuriacose, Photocorrosion studies on CdS, CdS_{0.62}Se_{0.38} and Pt/CdS_{0.62}Se_{0.38} in aqueous halide solutions, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **101** (1989) 487-497.
- [197] R. Benito, A. Nizik, Theoretical analysis of the effects of light intensity on the photocorrosion of semiconductor electrodes, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 3429-3434.
- [198] G. Wang, L. Xu, J. Zhang, T. Yin, D. Han, Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powders (P25) via calcination treatment, *Int. J. Photoenergy* **2012** (2012) 265760.
- [199] S. Moradi, P. Azar, S. Farshid, S. Khorrami, M. Givianrad, Effect of additives on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite prepared via sol-gel process, *Int. J. Chem. Eng.* **2012** (2012) 215373.
- [200] R. Urlaub, U. Posset, R. Thull, Spectroscopic investigations on sol-gel derived coatings from acid-modified titanium alkoxides, *J. Non-Cryst. Solids* **265** (2000) 276-284.
- [201] A. Umar, M. Akhtar, G. Dar, M. Abaker, A. Al-Hajry, S. Baskoutas, Visible-light-driven photocatalytic and chemical sensing properties of SnS₂ nanoflakes, *Talanta* **114** (2013) 183-190.
- [202] Y. Tanaka, M. Suganuma, Effects of heat treatment on photocatalytic property of sol-gel derived polycrystalline TiO₂, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **22** (2001) 83-89.
- [203] C.-C. Mao, H.-S. Weng, Effect of heat treatment on photocatalytic activity of titania incorporated with carbon black for degradation of methyl orange, *Environ. Prog. Sustainable Energy* **31** (2011) 306-317, 2011.
- [204] M. Bellardita, A. Di Paola, B. Megna, L. Palmisano, Absolute crystallinity and

- photocatalytic activity of brookite TiO₂ samples, *Appl. Catal. B* **201** (2017) 150-185.
- [205] R. Saravanan, J. Aviles, E. Mosquera, V. Gupta, Crystallinity and loweing band gap induced visible light photocatalytic activity of TiO₂/CS (chitosan) nanocomposites, *Int. J. Biol. Macromol.* **109** (2018) 1239-1245.
- [206] H. He, J. Huang, L. Cao, J. Wu, Z. He, L. Luo, Photocatalytic activity of mixture of SnS₂ and TiO₂ powders in destruction of methyl orange in water, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **9** (2007) 3781-3784.
- [207] M. Strauss, M. Pastorello, F. Sigoli, J. de Souza e Silva, I. Mazali, Singular effect of crystallite size on the charge carrier generation and photocatalytic activity of nano-TiO₂, *Appl. Surf. Sci.* **319** (2014) 151-157.
- [208] A. Nandiyanto, R. Zaen, R. Oktiani, Correlation between crystallite size and photocatalytic performance of micrometer-sized monoclinic WO₃ particles, *Arabian J. Chem.* **xxx** (xxxx) u tisku. doi: 10.1016/j.arabjc.2017.10.010
- [209] V. Piacente, S. Foglia, P. Scardala, Sublimation study of the tin sulphides SnS₂, Sn₂S₃ and SnS, *J. Alloys. Compd.* **177** (1991), 17-30.
- [210] R. Beranek, (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials, *Adv. Phys. Chem.* **2011** (2011) 786759.
- [211] J. Duffy, M. Anderson, C. J. Hill, W. Zeltner, Photocatalytic oxidation as a secondary treatment method following wet air oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 3968-3706.
- [212] W. Zhu, Y. Yang, D. Ma, H. Wang, Y. Zhang, H. Hu, Controlled growth of flower-like SnS₂ hierarchical structures with superior performance for lithium-ion battery applications, *Ionics* **21** (2015) 19-26, 2015.
- [213] O. Peeters, C. de Ranter, Pathways in thioacetamide hydrolysis in aqueous acid: detection by kinetic analysis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2** (1977) 1832-1835.
- [214] R. Lopez, R. Gomez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study, *J. Sol-Gel Sci.*

- Technol.* **61** (2012) 1-7.
- [215] M. Kovacic, S. Salaeh, H. Kusic, A. Suligoj, M. Kete, M. Fanetti, U. Lavrencic Stangar, D. Dionysiou, A. Loncaric Bozic, Solar-driven photocatalytic treatment of diclofenac using immobilized TiO₂-based zeolite composites, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23** (2016) 1798-17994.
- [216] A. Asthana, K. Momeni, A. Prasad, Y. Yap, R. Yassar, On the correlation of crystal defects and band gap properties of ZnO nanobelts, *Appl. Phys. A* **105** (2011) 909-914.
- [217] A. Naldoni, M. Allieta, S. Santangelo, M. Marelli, F. Fabbri, S. Cappelli, C. P. R. Bianchi, V. Dal Santo, Effect of nature and location of defects on bandgap narrowing in black TiO₂ nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 7600-7603.
- [218] M. Kovacic, J. Katic, H. Kusic, A. Loncaric Bozic, M. Metikos Hukovic, Elucidating the photocatalytic behavior of TiO₂-SnS₂ composites based on their energy band structure, *Materials* **11** (2018) 1040.
- [219] AEROXIDE®, AERODISP® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst, n.d., Evonik Industries.
- [220] C. Y. M. Lousada, K. Nilsson, M. Jonsson, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on transition metal and lanthanide oxides, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **379** (2013) 178-184.
- [221] URL: <http://www.h2o2.com/faqs/FaqDetail.aspx?fid=11>. (pristup 26. travnja 2018.)
- [222] N. Kyanan, B. Berke, O. Hazut, R. Yerushalmi, Sustainable photocatalytic production of hydrogen peroxide from water and molecular oxygen, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 13822.
- [223] V. Thomsen, D. Schatzlein, D. Mercurio, Limits of detection in spectroscopy, *Spectroscopy* **18** (2003) 112-114.
- [224] J. Zhang, H. Xu, H. Chen, M. Anpo, Study on the formation of H₂O₂ on TiO₂ photocatalysts and their activity for the photocatalytic degradation of X-GL dye, *Res.*

- Chem. Intermed.* **29** (2003) 839-848.
- [225] Y. Li, S. Leonardi, A. Bonavita, G. Neri, W. Wlodarski, Two-dimensional (2D) SnS₂-based oxygen sensor, *Procedia Eng.* **168** (2016) 1102-1105.
- [226] URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/memantine> (pristup 26. travnja 2018.)
- [227] K. Kishore, G. Dey, Mukherjee, OH radical reactions with ethanolamines: formation of reducing as well as oxidizing radicals, *Rec. Chem. Intermed.* **30** (2004) 837-845.
- [228] A. Iwaszuk, P. Mulheran, M. Nolan, TiO₂ nanocluster modified-rutile TiO₂ photocatalyst: a first principles investigation, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 2515-2525.
- [229] D. Koller, P. Blaha, F. Tran, Hybrid functionals for solids with an optimized Hartree-Fock mixing parameter, *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013) 435503.
- [230] R. Hazen, L. Finger, The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressure. I. SnS₂, berndtite, *Am. Mineral.* **63** (1978) 289-292.
- [231] K. Knorr, L. Ehm, M. Hytha, B. Winkler, W. Depmeier, The high pressure behaviour of SnS₂: X-ray powder diffraction and quantum mechanical calculations up to 10 GPa, *Phys. Stat. Sol.* **223** (2001) 435-440.
- [232] L. Piela, Ideas of Quantum Chemistry, 2nd edition ed., Elsevier, Amsterdam, 2014, 663-717.
- [233] S. Sousa, E. Carvalho, D. Ferreira, I. Tavares, P. Fernandes, M. Ramos, J. Gomes, Comparative analysis of the performance of commonly available density functionals in the determination of geometrical parameters for zinc complexes, *J. Comput. Chem.* **30** (2009) 2752-2763.
- [234] M. Eberhardt, R. Colina, The reaction of OH radicals with dimethyl sulfoxide. A comparative study of Fenton's reagent and the radiolysis of aqueous dimethyl sulfoxide solutions, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 1071-1074.
- [235] H. Bardouki, M. da Rosa, N. Mihalopoulos, W.-U. Palm, C. Zetsch, Kinetics and

- mechanism of the oxidation of dimethylsulfoxide (DMSO) and methanesulfinate (MSI⁻) by OH radicals in aqueous medium, *Atmos. Environ.* **36** (2002) 4627-4634, 2002.
- [236] A. Voznyi, V. Kosyak, A. Opanasyuk, N. Tirkusova, L. Grase, A. Medvids, G. Mezinskis, Structural and electrical properties of SnS₂ thin films, *Mater. Chem. Phys.* **173** (2016) 52-61.
- [237] L. Sang, Y. Zhang, J. Wang, Y. Zhao, Y.-T. Chen, Correlation of depletion layer with Helmholtz layer in the anatase TiO₂-H₂O interface via molecular dynamics simulations, *Phys. Chem. Phys.* **18** (2016) 15427-15435.
- [238] K. Pomoni, M. Sofianou, T. Georgakopoulos, N. Boukos, C. Trapalis, Electrical conductivity studies of anatase TiO₂ with dominant highly reactive {0 0 1} facets, *J. Alloys Compd.* **548** (2013) 194-200.
- [239] C. Fan, Y. Li, F. Lu, H.-X. Deng, Z. Wei, J. Li, Wavelength dependent UV-Vis photodetectors from SnS₂ flakes, *RSC adv.* **6** (2016) 422-427.
- [240] URL: <https://www.mindat.org/min-637.html> (pristup 2. svibnja 2018.)
- [241] URL: <https://www.mindat.org/min-213.html> (pristup 2. svibnja 2018.)
- [242] W. Dresel, R.-P. Heckler, *Lubricating Greases*, u W. Dresel, T. Mang (ur.), *Lubricants and Lubrication*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2017, str. 802.
- [243] P. Gang, D. Wang, Y. Liu, Photocatalytic degradation pathways and adsorption modes of H-acid in TiO₂ suspensions, *Chin. Sci. Bull.* **57** (2012) 1102-1108.
- [244] L. Huang, L. Li, W. Dong, Y. Liu, H. Hou, Removal of ammonia by OH radical in aqueous phase, *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 8070-8075.
- [245] K. Doudrick, T. Yang, K. Hirstovski, P. Westerhoff, Photocatalytic nitrate reduction in water: Managing the hole scavenger and reaction by-product selectivity, *Appl. Catal. B*, **136-137** (2013) 40-47.
- [246] H. Kominami, A. Furusho, S. Murakami, H. Inoue, Y. Kera, B. Ohtani, Effective

- photocatalytic reduction of nitrate to ammonia in an aqueous suspension of metal-loaded titanium(IV) oxide particles in the presence of oxalic acid, *Catal. Lett.* **76** (2001) 31-34.
- [247] T. Tisler, J. Zagorc-Koncan, Aquatic toxicity of selected chemicals as a basic criterion for environmental classification, *Arh. High. Rada. Toksikol.* **54** (2003) 207-213.
- [248] S. Salaeh, D. Juretic Perisic, M. Biosic, H. Kusic, S. Babic, U. Lavrencic Stangar, D. Dionysiou, A. Loncaric Bozic, Diclofenac removal by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂-based zeolite catalyst; mechanisms, pathways and environmental aspects, *Chem. Eng. J.* **304** (2016) 289-302.
- [249] T. Schultz, G. Sinks, A. Bearden, QSAR in Aquatic Toxicology: A mechanism of action approach comparing toxic potency to *Pimephales promelas*, *Tetrahymena pyriformis*, and *Vibrio fischeri*, u J. Devillers (ur.), Comparative QSAR, Taylor & Francis, Washington, 1998, str. 51-110.
- [250] A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan, E. Lhadi, Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO₂ coated on non woven paper with SiO₂ as a binder, *J. Hazard. Mater.* **150** (2008) 250-256.
- [251] J. Mack, J. Bolton, Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: A review, *J. Photochem. Photobiol. A* **128** (1999) 1-13.
- [252] E. Karamian, S. Sharifnia, On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO₂, *J. CO₂ Util.* **16** (2016) 194-203.
- [253] M. Bekbölet, Z. Boyacioglu, B. Özkaraova, The influence of solution matrix on the photocatalytic removal of color from natural waters, *Water Sci. Technol.* **38** (1998) 155-162.
- [254] G. Horányi, Investigation of the specific adsorption of sulfate ions on powdered TiO₂, *J. Colloid Interface Sci.* **261** (2003) 580-583.
- [255] G. Almendros, J. Dorado, Molecular characteristics related to the biodegradability of humic acid preparations, *Eur. J. Soil. Sci.* **50** (1999) 227-236.

- [256] R.G. Qualls, Biodegradability of humic substances and other fractions of decomposing leaf litter, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **68** (2004) 1704-1712.
- [257] D. Avisar, I. Horovitz, L. Lozzi, F. Ruggier, M. Baker, M. Abel, H. Mamane, Impact of water quality on removal of carbamazepine in natural waters by N-doped TiO₂ photocatalytic thin film surfaces, *J. Hazard Mater.* **244-245** (2013) 463-471.
- [258] A. Kruglova, P. Ahlgren, N. Korhonen, P. Rantanen, A. Mikola, R. Vahala, Biodegradation of ibuprofen, diclofenac and carbamazepine in nitrifying activated sludge under 12 °C temperature conditions, *Sci. Total Environ.* **499** (2014) 394-401.
- [259] S. Liu, G. Ying, J. Zhao, F. Chen, B. Yang, L. Zhou, H. Lai, Trace analysis of 28 steroids in surface water, wastewater and sludge samples by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **1218** (2011) 1367-1378.
- [260] A. Jos, G. Repetto, J. Rios, M. Hazen, M. Molero, A. del Peso, M. Salguero, P. Fernández-Freire, J. Pérez-Martin, A. Cameán, Ecotoxicological evaluation of carbamazepine using six different model systems with eighteen endpoints, *Toxicol. In Vitro* **17** (2003) 525-532.
- [261] D. Arsand, K. Kümmerer, A. Martins, Removal of dexamethasone from aqueous solution and hospital wastewater by electrocoagulation, *Sci. Total. Environ.* **443** (2013) 351-357.
- [262] V. Gandhi, M. Kumar Mishra, P. Joshi, A study on deactivation and regeneration of titanium dioxide during photocatalytic degradation of phtalic acid, *J. Ind. Eng. Chem.* **18** (2012)1902-1907.
- [263] Y. Huang, Z.-H. Zhou, Y.-P. Wu, Y.-C. Meng, S. Shen, The relationship between the TiO₂ photocatalyst deactivation, regeneration and the concentration of the surface adsorbed SO₄²⁻, *Adv. Mater. Res.* **306-307** (2011) 1557-1562.
- [264] L. Cao, Z. Gao, S. Suib, T. Obee, S. Hay, J. Freihaut, Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO₂ catalysts: studies of deactivation and regeneration, *J. Catal.* **196** (2000) 253-281.

- [265] A. Idris, N. Hassan, R. Rashid, A.-F. Ngomsik, Kinetic and regeneration studies of photocatalytic magnetic separable beads for chromium (VI) reduction under sunlight, *J. Hazard. Mater.* **186** (2011) 629-635.
- [266] P. Kumar Reddy, P. Laxma Reddy, V. Sharma, B. Srinivas, V. Kumari, M. Subrahmanyam, Photocatalytic degradation of isoproturon pesticide on C, N and S doped TiO₂, *J. Water Resour. Prot.* **2** (2010) 235-244.
- [267] N. Miranda-García, S. Suárez, M. Maldonado, S. Malato, B. Sánchez, Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water, *Catal. Today* **230** (2014) 27-34.
- [268] Y. You, K.-H. Chung, Y. Kim, J.-H. Kim, G. Seo, Deactivation and regeneration of titania catalyst supported on glass fiber in the photocatalytic degradation of toluene, *Korean J. Chem. Eng.* **20** (2003) 58-64.
- [269] M. Kanna, S. Wongnawa, P. Sherdshoopongse, P. Boonsin, Adsorption behavior of some metal ions on hydrated, *Songklanakarinn J. Sci. Technol.* **27** (2005) 1017-1026.
- [270] S. Wu, W. Hu, F. Deng, K. Yu, S. Luo, L. Yang, G. Zeng, Direct removal of aqueous As(III) and As(V) by amorphous titanium dioxide nanotube arrays, *Environ. Technol.* **34** (2013) 2285-2290.
- [271] Y. You, C. Xu, S. Xu, S. Cao, J. Wang, Y. Huang, S. Shi, Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol-gel method, *Ceram. Int.* **40** (2014) 8659-8666.
- [272] L. Yao, Y. L. J. Zhang, Y. Chen, Photocatalytic properties of SnS₂/SnO₂ nanocomposites prepared by thermal oxidation of SnS₂ nanoparticles in air, *Sep. Purif. Technol.* **122** (2014) 1-5.
- [273] P. Tudja, M. Khan, E. Mestrovic, M. Horvat, P. Golja, Thermal behaviour of diclofenac sodium: decomposition and melting characteristics, *Chem. Pharm. Bull.* **49** (2001) 1245-1250.
- [274] C.-F. Lin, C.-H. Wu, Z.-N. Onn, Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂,

TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems, *J. Hazard. Mater.* **154** (2008) 1033-1039.

[275] M. Z. M. Sein, J. Tuerk, T. Schmidt, A. Golloch, C. von Sonntag, Oxidation of diclofenac with ozone in aqueous solution, *Environ Sci. Technol.* **42** (2008) 6656-6662.

7. PRILOZI

7.1. Popis kratica, simbola i grčkih znakova

Popis kratica

•OH	–	hidroksilni radikal
3-21+G	–	skup Popleovih osnovnih funkcija s difuznom funkcijom na teškim atomima
ABS	–	apsorbancija, engl. <i>absorbance</i> , AU
AOP	–	napredni oksidacijski procesi, engl. <i>advanced oxidation processes</i>
ANOVA	–	analiza varijance
API	–	aktivna farmaceutska tvar, engl. <i>active pharmaceutical ingredient</i>
B3LYP	–	hibridni funkcional (Becke troparametarski funkcional, Lee–Yang–Parr)
BBD	–	Box–Behnkenov eksperimentalni plan, engl. <i>Box–Behnken design</i>
B.E.T.	–	Brauner–Emmett–Teller metoda određivanja specifične površine
BPK ₅	–	biokemijska potrošnja kisika nakon 5 dana, mg (O ₂) L ⁻¹
BSE	–	povratno raspršeni elektroni, engl. <i>back scattered electrons</i>
CBZ	–	karbamazepin
COMM	–	komercijalni fotokatalizator
CPE	–	konstantno fazni element, engl. <i>constant phase element</i>
DCF	–	diklofenak
df	–	stupnjevi slobode, engl. <i>degrees of freedom</i>
DFT	–	teorija funkcionala gustoće, engl. <i>density functional theory</i>
DMSO	–	dimetil sulfoksid
DXM	–	deksametazon
EC ₅₀	–	polovina maksimalne efektivne koncentracija, engl. <i>half maximal effective concentration</i> , mg L ⁻¹
EDX	–	disperzivna spektroskopija energije rendgenskih zraka
EIS	–	elektrokemijska impedancijska spektroskopija
FFD	–	puni faktorski plan, engl. <i>full factorial design</i>
Fmoc-Cl	–	9-fluorenilmetoksikarbonil klorid
Fmoc-OH	–	9-fluorenilmetanol
FTIR	–	infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama
HT	–	hidrotermalna sinteza

HPLC	–	tekućinska kromatografija visoke učinkovitosti, engl. <i>high performance chromatography</i>
KPK	–	kemijska potrošnja kisika, mg (O ₂) L ⁻¹
MEA	–	monoetanol amin
MEM	–	memantin hidroklorid
MSS	–	srednjekvadratno ukupno odstupanje
NOM	–	prirodna huminska tvar, engl. <i>natural organic matter</i>
PBE0	–	Perdew–Burke–Ernzerhof hibridni funkcional
PZC	–	točka nultog naboja, engl. <i>point of zero charge</i>
RSM	–	metoda odzivnih površina, engl. <i>response surface model</i>
SEM	–	elektronska pretražna mikroskopija, engl. <i>scanning electron microscopy</i>
SG	–	sol–gel sinteza
SVE	–	standardna vodikova elektroda
SS	–	suma kvadrata, engl. <i>sum of squares</i>
TAA	–	tioacetamid
TBT	–	titanijev (IV) butoksid
TOX	–	akutna toksičnost na <i>Vibrio fischeri</i>
TU	–	jedinica toksičnosti, engl. <i>toxicity unit</i>
UOU	–	ukupni organski ugljik, mg (C) L ⁻¹
UV	–	ultraljubičasti dio elektromagnetskog spektra, engl. <i>ultraviolet</i>
Vis	–	vidljivi dio elektromagnetskog spektra, engl. <i>visible</i>
XRD	–	rendgenska difrakcija, engl. <i>X-ray diffraction</i>

Popis simbola

<i>a</i>	–	nagib baždarnog pravca, mAU s μM ⁻¹
<i>b</i>	–	odsječak baždarnog pravca, mAU s
<i>c</i>	–	brzina svjetlosti u vakuumu, m s ⁻¹
<i>c_{aq}</i>	–	koncentracija otopljene tvari, mol dm ⁻³
<i>C_{dl}</i>	–	kapacitet dvosloja, μF
<i>C_f</i>	–	kapacitet filma, μF
<i>c_s</i>	–	koncentracija tvari u fazi sorbenta, mol dm ⁻³
<i>C_{sc}⁻²</i>	–	prostorni naboj, F ⁻² cm ⁴

d	– udaljenost veza u molekuli, Å
D	– difuzijski koeficijent
E	– energija izračunata DFT-om, Ha
E°	– standardni redoks potencijal, V
E_{API}	– energija molekule farmaceutika dobivena DFT proračunom, Ha
$E_{API+fotokat}$	– energija klastera molekule farmaceutika i fotokatalizatora dobivena DFT proračunom, Ha
$E_{fotokat}$	– energija klastera fotokatalizatora dobivena DFT proračunom, Ha
e_{CB^-}	– elektron u vodljivoj vrpici
E_F^0	– potencijal Fermijeva nivoa pri pH_{PZC} poluvodiča, V
E_{FB}	– potencijal Fermijeva nivoa, V
E_g	– širina zabranjene zone, eV
E_{OCP}	– potencijal otvorenog kruga, mV
E_{tot}	– ukupna energija sustava fotokatalizator i molekula farmaceutika izračunata DFT-om, Ha
F	– F-test
$F(R)$	– Kubelka–Munk funkcija
G	– Gibbsova slobodna energija, J
h	– Planckova konstanta, $J s^{-1}$
h_{VB^+}	– šupljina u valentnoj vrpici
I_λ	– intenzitet zračenja pri valnoj duljini λ , fotoni $cm^{-2} s^{-1}$
k	– Boltzmannova konstanta, $m^2 kg s^{-2} K^{-1}$
K_s	– koeficijent apsorpcija uzorka
k_o	– konstanta brzine izravne fotolize, s^{-1}
K_D	– sorpcijski koeficijent
k_{obs}	– konstanta opisane brzine kemijske reakcije 1. reda, s^{-1}
K_{ow}	– distribucijski koeficijent oktanol/voda
K_α	– karakteristična spektralna linija X-zračenja unutarnje „K“ ljuske
L_D	– granica detekcije, mM
L_n	– ligand
L_α	– karakteristična spektralna linija X-zračenja „L“ ljuske
M^*	– foto–aktivirana molekula
M^n	– metalni kompleks

n	–	eksponent u Brugovoj relaciji
nE_{decomp}	–	potencijal katodne dekompozicije, V
nE_{decomp}	–	potencijal anodne dekompozicije, V
P	–	foto-produkt
p	–	signifikantnost
pH	–	logaritam koncentracije oksonijevih (H_3O^+) iona
pK_a	–	logaritam konstante disocijacije kiseline
S	–	koeficijent raspršenja zračenja
Q_M	–	Mullikenova raspodjela naboja
Q	–	naboj, C
R	–	reflektancija, %
R^2	–	koeficijent determinacije
R_{ct}	–	međufazni otpor, Ω
R_{el}	–	otpor elektrolita, Ω
R_f	–	otpor filma, Ω
R_{Ω}	–	omski, nekompensirani, otpor, Ω
S_p	–	specifična površina, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
t	–	vrijeme, s (min, h)
T	–	temperatura, K ($^{\circ}\text{C}$)
wt	–	maseni udio, %
X	–	kodirani faktor u eksperimentalnom planu
Y	–	odziv modelne površine
Z_{imag}	–	imaginarna komponenta impedancije, Ω

Popis grčkih oznaka

β	–	proširenje maksimuma na polovici intenziteta
γ	–	masena koncentracija, mg L^{-1}
$\Delta\text{DCF}_{\text{konv.}}$	–	promjena koncentracije DCF-a uslijed konverzije, %
$\Delta\text{DCF}_{\text{ukl.}}$	–	promjena koncentracije DCF-a uslijed uklanjanja, %
$\Delta\text{MEM}_{\text{konv.}}$	–	promjena koncentracije MEM-a uslijed konverzije, %
$\Delta\text{MEM}_{\text{ukl.}}$	–	promjena koncentracije MEM-a uslijed uklanjanja, %
$\Delta\text{UOU}_{\text{konv.}}$	–	promjena koncentracije MEM-a uslijed konverzije, %

$\Delta U_{OU_{ukl}}$	–	promjena koncentracije MEM-a uslijed uklanjanja, %
ε	–	permitivnost vakuuma, F m ⁻¹
ε_0	–	dielektrična konstanta kompozitnog filma fotoatalizatora, F m ⁻¹
ε_λ	–	molarni ekstinkcijski koeficijent pri valnoj duljini λ , cm ⁻¹
θ	–	Braggov kut, °
λ	–	valna duljina, nm
ν	–	frekvencija zračenja, s ⁻¹
σ	–	standardna devijacija
τ	–	veličina kristalita, nm
φ_0	–	doseg kvanta zračenja onečišćivala
χ^2	–	hi–kvadrat test

- aromatics in water using QSAR modeling, *Exoecotoxicol. Environ. Saf.* **139** (2017) 139-149.
6. S. Salaeh, M. Kovačić, D. Kosir, H. Kušić, U. Lavrenčić-Štangar, D.D. Dionysiou, A. Lončarić Božić, Reuse of TiO₂-based catalyst for solar driven water treatment; thermal and chemical reactivation. *J. Photochem. Photobiol. A* **333** (2016) 117-129.
 7. M. Kovačić, S. Salaeh, H. Kušić, A. Šuligoj, M. Kete, M. Fanetti, U. Lavrenčić-Štangar, D.D. Dionysiou, A. Lončarić Božić, Solar-driven photocatalytic treatment of diclofenac using immobilized TiO₂-based zeolite composites. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23** (2016) 17982-17994.
 8. D. Juretić Perišić, M. Kovačić, H. Kušić, U. Lavrenčić-Štangar, V. Marin, A. Lončarić Božić (2016), Comparative analysis of UV-C/H₂O₂ and UV-A/TiO₂ processes for the degradation of diclofenac in water. *React. Kinet., Mech. Catal.* **118** (2016) 451-462.
 9. M. Kovačić, D. Juretić Perišić, M. Biošić, H. Kušić, S. Babić, A. Lončarić Božić, UV photolysis of diclofenac in water; kinetics, degradation pathway and environmental aspects, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23** (2016) 14908-14917.

Te jednog rada u tercijarnoj bazi podataka (*SCIex*):

1. D. Milovac, I. Weigand, M. Kovačić, M. Ivanković, H. Ivanković, Highly porous hydroxyapatite derived from cuttlefish bone as TiO₂ catalyst support, *Process. Appl. Ceram.* **12** (2018) 136-142.