

# Utjecaj 2-propanola na fotokatalitičku razgradnju diklofenaka u vodi

---

Obajdin, Klaudija

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

*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:149:783526>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-09**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Klaudija Obajdin

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2016. g

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Utjecaj 2-propanola na fotokatalitičku razgradnju diklofenaka u vodi

Voditelj rada: izv.prof.dr.sc. Ana Lončarić Božić

Članovi povjerenstva: izv.prof.dr.sc. Ana Lončarić Božić

doc.dr.sc. Hrvoje Kušić

doc.dr.sc. Šime Ukić

Zagreb, srpanj 2016. g

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku polimernu tehnologiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

*Zahvaljujem se svojoj mentorici, izv.prof.dr.sc. Ani Lončarić Božić, na pomoći, savjetima i strpljenju prilikom izrade ovog rada.*

*Posebno se zahvaljujem mag.ing.oec.ing. Darii Juretić Perišić na uloženom trudu i vremenu tijekom izvođenja eksperimenata te na savjetima i pomoći prilikom pisanja rada.*

*Zahvaljujem se svojim roditeljima, bratu i ostaloj obitelji što su mi pružili sve i olakšali mi ove studentske dane.*

## SAŽETAK

Diklofenak (DCF), nesteroidni je protuupalni lijek, dostupan u nizu komercijalnih pripravaka u obliku tableta ili gela. Jedan je od prvih farmaceutika identificiranih u prirodnim vodama, što je sukladno njegovoj čestoj primjeni. S obzirom na to da ne postoji puno podataka o ponašanju DCF-a u okolišu, Europska komisija je revizijom Direktive o vodama (2013/39/EU) odnedavno DCF uključila na tzv. "watch" listu kako bi se pratilo i ustanovilo njegovo potencijalno štetno djelovanje na ekosustav i ljudsko zdravlje. S obzirom na to da su kao glavni put dospijevanja farmaceutika u vodeni okoliš identificirane komunalne otpadne vode, nameće se potreba za pronalaskom učinkovitih tehnologija obrade za efikasnije uklanjanje farmaceutika među kojima i DCF-a. Kao najefikasnije metode pokazale su se kemijske metode, među kojima napredni oksidacijski procesi (engl. Advanced Oxidation Processes, AOP) posebice fotokatalitički.

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj 2-propanola na učinkovitost fotokatalitičke obrade vode. U tu svrhu primijenjeni su UV-A/TiO<sub>2</sub> i UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesi za uklanjanje diklofenaka u vodenom mediju. Pokazano je da dodatak vodikovog peroksida pozitivno utječe na učinkovitost uklanjanja DCF-a. Dodatkom 2-propanola dolazi do inhibiranja OH radikalskog mehanizma razgradnje onečišćivala te se smanjuje učinkovitost istraživanih UV-A/TiO<sub>2</sub> fotokatalitičkih procesa sa i bez dodatka oksidansa.

**Ključne riječi:** diklofenak, farmaceutici, fotokatalitički procesi, titanov dioksid

## ABSTRACT

Diclofenac (DCF) is a non-steroidal anti-inflammatory drug, available under a number of trade names in the form of tablets or gel. It is one of the first pharmaceuticals identified in natural waters, which corresponds to its frequent use. Since the role of DCF in the environment is not yet fully understood, the European Commission in revision of Directive 2013/39/EU has recently included the drug on the “watch” list, in order to monitor and determine its potentially harmful effects on the ecosystem and human health. The municipal wastewaters are found to be the main way the pharmaceutical enters the water. Therefore, there is a need to find efficient, economically and environmentally friendly methods for removing pharmaceuticals, including DCF. Chemical methods are found to be the most efficient, notably those with advanced oxidation processes (AOP), especially photocatalysis.

The aim of this study was to investigate the influence of 2-propanol on photocatalytic water treatment. For this purpose, UV-A/TiO<sub>2</sub> and UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes were applied during diclofenac removal in a water medium. The addition of hydrogen peroxide has a positive influence on DCF removal. The addition of 2-propanol causes the inhibition of OH radical cleaning mechanism, while decreasing the effectiveness of the studied UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalytic processes with and without addition of oxidants.

**Keywords:** diclofenac, pharmaceuticals, photocatalytic process, titanium dioxide

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. Farmaceutici .....	3
2.1.1. Diklofenak .....	4
2.1.2. Utjecaj diklofenaka na zdravlje ljudi i okoliš .....	6
2.1.3. Uklanjanje farmaceutika u postrojenjima za pročišćavanje otpadne vode .....	7
2.1.3.1. Fizikalni i fizikalno-kemijski procesi obrade .....	7
2.1.3.2. Biološki procesi obrade .....	7
2.2. Fotokataliza .....	12
2.2.1. Mehanizam fotokatalitičke reakcije .....	13
2.2.2. Primjena TiO <sub>2</sub> fotokatalizatora .....	14
2.2.3. Utjecaj 2-propanola na fotokatalitičku reakciju .....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	18
3.1. Korištene kemikalije .....	18
3.2. Instrumenti .....	19
3.3. Analitičke metode .....	20
3.3.1. Tekućinska kromatografija visoke djelotovornosti (HPLC) .....	20
3.3.2. Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC) .....	21
3.4. Plan i provedba eksperimenta .....	22
3.5. Rezultati i rasprava .....	24
4. ZAKLJUČAK .....	30
5. LITERATURA: .....	31
6. ŽIVOTOPIS .....	34



# 1. UVOD

Porastom broja stanovnika, urbanizacijom i industrijalizacijom došlo je i do povećane potrošnje vode. Bilo da se koristi u industriji ili u kućanstvima, nakon upotrebe ona biva onečišćena raznim organskim i anorganskim tvarima koje mogu biti štetne i toksične. Prisutna organska onečišćenja, osim što prilikom razgradnje troše kisik iz vode, mogu štetno djelovati na vodeni ekosustav zbog potencijalnog toksičnog učinka, što za posljedicu ima narušavanje osjetljive ravnoteže ekosustava. Zbog toga su i kvaliteta industrijskih otpadnih voda i maksimalno dopuštene količine opasnih i toksičnih spojeva u vodama prije ispuštanja u okoliš regulirane Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda.<sup>1</sup>

Iako nam se možda čini da u našoj zemlji pitke vode ima i više nego dovoljno, nepobitna je činjenica da mnogi krajevi Europe i Svijeta nemaju vode za piće iako vode imaju u izobilju. Stoga, kako bi se koristila kao voda za piće ona najprije mora zadovoljiti kriterije koji su propisani Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće<sup>2</sup> koji je usklađen s Direktivom EU o kakvoći vode namijenjenoj za ljudsku potrošnju.<sup>3</sup>

Štetne tvari iz industrije, nepročišćene otpadne vode iz kućanstava te poljoprivreda samo su dio u moru drugih utjecaja na vodu koje uz nemar i nepotrebne gubitke u vodoopskrbnom sustavu ugrožavaju vodu. Štetne tvari ulaze u ciklus kruženja vode te nepovratno narušavaju biološku ravnotežu i mijenjaju prirodni okoliš. Prisutno onečišćenje ugrožava opstanak mnogih biljnih i životinjskih vrsta, te prije svega zdravlje i život čovjeka. Nedavno je otkriveno da osim velikog broja prioriternih onečišćivala čije su koncentracije u okolišu propisane Direktivom Europskog parlamenta i Vijeća od 12. kolovoza 2013. o izmjeni direktiva u odnosu na prioritne tvari u području vodne politike<sup>4</sup>, postoji i velik broj antropogenih spojeva čije dopuštene koncentracije nisu zakonski propisane, a među njima posebno mjesto zauzimaju upravo farmaceutici. Njihov kontinuirani i nekontrolirani unos u okoliš dovodi do ugrožavanja sustava opskrbe pitkom vodom, a donedavno im se nije pridavala veća pažnja zbog nepoznavanja njihovog utjecaja na okoliš i vodene ekosustave.

Kako bi se minimiziralo onečišćenje voda, nastale otpadne vode potrebno je adekvatno obraditi prije njihovog vraćanja u okoliš, što uključuje učinkovito uklanjanje novih onečišćivala i prioriternih tvari kao što su farmaceutici. Neke od metoda koje su se pokazale učinkovitima pri uklanjanju farmaceutika iz vode su razni biološki, fizikalno-kemijski, napredni oksidacijski

te kombinirani postupci obrade otpadnih voda<sup>5</sup>, a u novije vrijeme, sve je veći naglasak na proučavanju upravo naprednih oksidacijskih procesa, posebice fotokatalize koja se pokazala kao vrlo pogodan postupak za uklanjanje čak i postojećih organskih onečišćenja u vodi <sup>6</sup>.

U ovom radu modelna otpadna voda onečišćena farmaceutikom diklofenakom obrađena je fotokatalitičkim UV-A/TiO<sub>2</sub> i UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesima uz dodatak 2-propanola kako bi se istražio mehanizam razgradnje onečišćivala.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Farmaceutici

Farmaceutici ili lijekovi su tvari ili smjese različitih tvari koje u određenim količinama i pod određenim uvjetima služe za sprječavanje, ublažavanje, liječenje ili dijagnosticiranje bolesti ili bolesnih pojava u ljudskom ili životinjskom tijelu.

U većini slučajeva radi se o organskim spojevima molekulske mase od 200 do 500 daltona dizajniranim za zdravstvenu zaštitu i produženje životnog vijeka ljudi. Karakterizira ih umjerena topljivost i lipofilnost zahvaljujući kojima su biorasploživ i biološki aktivni. Obzirom na nepotpuno znanje o svojstvima i utjecaju farmaceutika na okoliš i ljudsko zdravlje, pripadaju skupini tzv. "novih onečišćujućih tvari".<sup>5,7</sup> U vodenoj sredini prisutni su u mikrogramskim ili nanogramskim koncentracijama, ali unatoč tim niskim vrijednostima sve više raste zabrinutost jer postoji mogućnost dugoročnog utjecaja na zdravlje ljudi te kopnenih i vodenih ekosustava.

Brojna istraživanja pokazala su da je uklanjanje mnogih farmaceutskih spojeva u konvencionalnim uređajima često nepotpuno te stoga dolazi do onečišćenja prirodnih tokova.<sup>7</sup> U okoliš u najvećoj mjeri dospijevaju iz postrojenja za obradu komunalnih otpadnih voda, a zatim iz postrojenja za farmaceutsku proizvodnju te bolnica, životinjskih farmi i odlagališta otpada. Nakon uporabe, farmaceutik u ljudskom organizmu podliježe nizu metaboličkih reakcija što za posljedicu u nekim slučajevima ima povećanje toksičnosti polazne supstance. Značajna upotreba farmaceutika otpada na farme, gdje se farmaceutici koriste prilikom uzgoja stoke, posebice antibiotici i protuupalni lijekovi za ublažavanje bolova te razni drugi za poticanje rasta. Problem nastaje kada se upotrebom stajskog gnojiva prisutni farmaceutici prenose dalje na poljoprivredno zemljište odakle ispiranjem mogu dospjeti u vodene tokove i do podzemnih voda. Otpadne vode farmaceutске industrije predstavljaju nešto manji problem jer njihov poznati sastav olakšava ciljanu obradu takve vode i uklanjanje prisutnih onečišćenja. Osim primjenom i neodgovornom upotrebom, otpadne vode s određenom dozom farmaceutika nastaju i kao posljedica samog proizvodnog procesa. U gotovo svakom stupnju proizvodnog procesa, ovisno o ulaznoj struji, nastaje otopina koja sadrži neizreagirane reaktante, razne međuprodukte, ostatke produkata, spojeve korištene u svrhu kataliziranja reakcije i sl. Pranjem

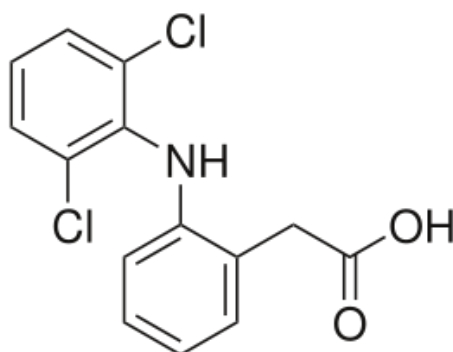
tih istih međuprodukata i konačnog produkta te opreme također nastaju otpadne vode obogaćene farmaceuticima. Uzimajući u obzir složenost i specifičnost zbrinjavanja takvih voda često je potrebno kombinirati različite metode obrade kako bi se koncentracije onečišćujućih tvari svele na minimum i uskladile s propisanim zakonskim kriterijima.

Prije nego li se otpadna voda ispusti u okoliš, potrebno ju je obraditi kako bi se uklonila prisutna onečišćenja ili njihove koncentracije svele na minimum i uskladile sa zakonskim propisima.<sup>7</sup> U tu svrhu primjenjuju se razni fizikalno-kemijski, biološki, elektrokemijski, napredni oksidacijski te kombinirani postupci obrade kao najefikasniji procesi za uklanjanje farmaceutika i njihovih metabolita.<sup>5,7</sup> Gledamo li sa stajališta farmakologije, za farmaceutike je poželjno da su biološki aktivni i hidrofilni kako bi ih ljudsko tijelo lakše apsorbiralo te da su isto tako stabilni kako se ne bi razgradili prije nego obave svoju svrhu. Gledamo li pak sa stajališta ekofarmakologije, navedene prednosti predstavljaju potencijalni problem za okoliš.<sup>7</sup>

Brzina kojom se lijekovi ispuštaju u okoliš nadmašila je brzinu njihove degradacije i transformacije pa se često njihovi ostaci čak i nakon obrade otpadnih voda nađu u efluentima, površinskim i podzemnim vodama, vodovodnoj vodi te tlu.

### 2.1.1. Diklofenak

Diklofenak (natrijev 2[2-(2,6-dikloranilin)fenil]acetat), nesteroidni je protuupalni lijek, dostupan u nizu komercijalnih pripravaka u obliku tableta ili gela. Kemijska struktura diklofenaka prikazana je na *Slici 1*.



*Slika 1. Kemijska struktura diklofenaka*<sup>8</sup>

S obzirom na to da se često primjenjuje, jedan je od prvih farmaceutika identificiranih u prirodnim vodama. Čak i uz činjenicu da se dosta brzo razgrađuje pod utjecajem direktne fotolize, i dalje je jedan od najčešće detektiranih farmaceutika u prirodnim vodama.<sup>9</sup> Utvrđeno je da se prilikom korištenja diklofenaka u obliku gela 6-7% adsorbira dok se ostatak ili ispere ili završi na odjeći. Ukoliko se isti primjenjuje oralno, u obliku tableta, 65-70% se izluči urinom, a ostatak fekalno.<sup>8</sup> Zanimljivo je i da se 15% diklofenaka nakon upotrebe iz ljudskog organizma izlučuje u nepromijenjenom obliku.<sup>9</sup> Neovisno o načinu primjene, vidimo da diklofenak svoj put završava u komunalnim otpadnim vodama.

Učinkovitost uklanjanja diklofenaka iz otpadne vode ovisi o nekoliko faktora. Veliku ulogu ima njegova prirodna aktivna supstanca, sastav otpadnih voda, tehnologija obrade otpadnih voda, sastav aktivnog mulja, temperatura i tome slično. Zahvaljujući velikoj razgradljivosti u vodi i izuzetnoj polarnosti, diklofenak se teško apsorbira te stoga lako prolazi nepromijenjen kroz procese pročišćavanja pa često dospije u podzemne vode i vode za piće.<sup>8</sup>

S obzirom na to da se redovito nalazi u efluentima uređaja za obradu komunalnih voda, Okvirna direktiva o vodama<sup>4</sup> odnedavno je uključila farmaceutski spoj diklofenak na tzv. „Watch“ listu s ciljem praćenja njegovog potencijalno štetnog djelovanja na ekosustav i ljudsko zdravlje. Naime, radi se o dopuni, odnosno popisu od maksimalno 10 tvari ili skupina tvari koje dosad nisu bile praćene i za koje ne postoji puno podataka o njihovu ponašanju u okolišu. Zadatak svake države članice EU jest ispitivati tvari s popisa i o tome izvještavati Komisiju kako bi se dobio uvid u potencijalni rizik određenog onečišćivala za vodeni okoliš. Pojedina tvar bit će na listi maksimalno četiri godine kako bi se spriječilo nepotrebno ispitivanje prisutstva neke tvari u vodenom okolišu, a nakon toga naglasak će biti na nekim drugim tvarima. Nakon analize dobivenih podataka, Europska komisija će do rujna 2017. godine trebati odrediti mjere koje će se poduzimati na razini Unije i/ili države članice ne bi li se smanjio utjecaj ovih tvari kako na sastavnice okoliša tako i na ljudsko zdravlje.<sup>11</sup>

## 2.1.2. Utjecaj diklofenaka na zdravlje ljudi i okoliš

Prema podacima instituta za istraživanje voda – IWW Water Centre-a<sup>10</sup> iz 2014. godine, godišnja proizvodnja farmaceutskih supstanci iznosi više od 100 000 tona unutar kojih je više od 4000 aktivnih farmaceutskih supstanci namijenjenih za različite terapijske primjene, a među njima je i diklofenak kao lijek koji se koristi za ublažavanje bolova, kako kod ljudi tako i kod životinja. Problemi vezani uz prisutstvo lijekova u životnoj sredini uključuju poremećaje fizioloških procesa i reproduktivne funkcije organizama, razvoj rezistentnih bakterija prepoznat kao jedan od većih problema te povećanje toksičnosti nekih farmaceutski aktivnih supstanci. Ukoliko je čovjek neprekidno izložen čak i malim koncentracijama raznovrsnih lijekova, s vremenom će doći do smanjenja tolerancije na tu vrstu lijeka i povećanja toksičnosti te iste komponente.<sup>5</sup> Osim toga, površinske i podzemne vode, kao glavni izvor vode za piće širom svijeta, mogu sadržavati određenu dozu diklofenaka ukoliko ga se ne ukloni procesima pročišćavanja.

Osim narušavanja čovjekova zdravlja, pokazalo se da diklofenak negativno utječe i na životinje, kako na kopnene tako i na one u vodenoj sredini. Postoje zabilježeni slučajevi kada su koncentracije diklofenaka bile kobne za neke životinjske vrste. Jedan od takvih zabilježenih događaja je primjerice onaj u Indiji i Pakistanu 1990-tih godina kada se brojčana vrijednost tankokljunih supova na tom području smanjila za čak 95%. Naime, diklofenak se koristio kao protuupalno sredstvo za domaću stoku čijim su se uginulim ostacima hranili tankokljuni supovi.<sup>12</sup> Početkom devedesetih godina prošlog stoljeća znanstvenici su otkrili masovnu pojavu "feminiziranih" riba mužjaka i to u područjima rijeka koje se nalaze nizvodno od postrojenja za obradu otpadnih voda.<sup>13</sup> Konstantna izloženost riba diklofenaku pri koncentraciji od 500  $\mu\text{g dm}^{-3}$  tijekom 28 dana dovodi do povećanja njegove toksičnosti. Utvrđeno je i da konstantna izloženost bakterija, čak i malim koncentracijama farmaceutika, za posljedicu ima stvarnje otpornosti na tu vrstu farmaceutika. To predstavlja velik problem jer se stvaranjem rezistentnosti ti lijekovi više ne mogu primjenjivati u liječenju. Pokazalo se i da lijekovi u vodi često reagiraju sa sredstvima za obradu voda, primjerice, klorom. Naime, kloriranje je postupak koji se koristi u obradi otpadnih, ali i pitkih voda ne bi li se uklonile štetne tvari ili patogene bakterije. Prisutni lijekovi tako mogu stupiti u reakciju s klorom pri čemu nastaju druge kemijske vrste i to u puno toksičnijem obliku od onog početnog.<sup>5</sup>

### 2.1.3. Uklanjanje farmaceutika u postrojenjima za pročišćavanje otpadne vode

Postrojenja za obradu otpadnih voda razlikuju se ovisno o vrsti, faznom stanju i dispergiranošću onečišćivala koje treba ukloniti. Općenito se za obradu komunalnih otpadnih voda uglavnom koriste fizikalni i fizikalno-kemijski te biološki postupci bazirani na upotrebi aktivnog mulja. Moderna postrojenja u kojima je potrebno zadovoljiti više standarde kvalitete obrađene vode imaju i procese naknadne, tj. tercijarne obrade poput reverzibilne osmoze, ozonizacije i naprednih oksidacijskih tehnologija.<sup>14</sup>

#### 2.1.3.1. Fizikalni i fizikalno-kemijski procesi obrade

Fizikalni i fizikalno-kemijski procesi obrade kao što su sedimentacija, adsorpcija, ionska izmjena, koagulacija-flokulacija te membranski procesi temelje se na transferu onečišćivala iz jedne faze u drugu. Ti procesi mogu biti vrlo učinkoviti u uklanjanju različitih onečišćivala iz otpadnih voda, no njihova široka upotreba limitirana je zahtjevima za dodatnim postupcima kao što su regeneracija adsorbensa, dodatno pročišćavanje te naknadna obrada nastalog sekundarnog otpada. Membranski procesi su se pokazali pogodnima za uklanjanje velikog broja organskih i anorganskih tvari prisutnih u otpadnim vodama farmaceutske industrije. Unatoč mnogobrojnim prednostima kao što su kontinuirana provedba, lako kombiniranje s drugim separacijskim procesima, blagi uvjeti provedbe procesa, varijabilna membranska svojstva i slično, metoda se ipak ne primjenjuje u većoj mjeri prvenstveno zbog visoke cijene, a osim toga uklonjene toksične ili štetne organske tvari se nakon separacije moraju dodatno obraditi što uzrokuje ili još neka dodatna onečišćivala ili dodatne troškove.<sup>5</sup>

#### 2.1.3.2. Biološki procesi obrade

Biološki procesi obrade tradicionalno se koriste za obradu komunalnih otpadnih voda kao i otpadnih voda farmaceutske industrije, a temelje se na primjeni mikroorganizama koji svojim metabolizmom i enzimatskim procesima razgrađuju onečišćivala prisutna u otpadnoj vodi.<sup>5</sup> Ovisno o podrijetlu otpadne vode, za uklanjanje raspršenih i otopljenih tvari primjenjuju

se biološki aerobni ili anaerobni postupci temeljeni na različitom odnosu mikroorganizama prema otopljenom kisiku.<sup>15</sup> Cilj biološkog pročišćavanja je ukloniti organski ugljik, te dušikove spojeve i fosfor, a s obzirom na smještaj mikroorganizama (suspendirani ili pričvršćeni na nekoj podlozi) te način na koji dolaze u dodir s otpadnom vodom postoji nekoliko tipova biološkog pročišćavanja.<sup>16</sup> Otapala, aktivne farmaceutske tvari, međuprodukti te polazne sirovine predstavljaju biološki teže razgradive tvari koje mogu utjecati na učinkovitost sustava, a količina uklonjenog farmaceutika iz otpadne vode ovisi o kemijskim i biološkim značajkama spoja koji se uklanja, o značajkama otpadne vode, uvjetima provedbe procesa te o primijenjenoj tehnologiji.<sup>5</sup>

Najčešće korišteni aerobni procesi su: konvencionalni postupak s aktivnim muljem i membranski bioreaktor. Konvencionalni postupak s aktivnim muljem pokazao se dosta dobrim s obzirom na niske investicijske troškove, relativno jednostavnu izvedbu uređaja, visok stupanj eliminacije ukupne suspendirane tvari i biološko-kemijsku potrošnju kisika (BPK<sub>5</sub>), dobru eliminaciju dušika kod nitrifikacije i denitrifikacije, a uz to je i ekološki prihvatljiviji proces od kloriranja. Iako je prema nekim istraživanjima adsorpcija većine farmaceutika beznačajna (<5%), za neke spojeve kao što su diklofenak, ona je glavni mehanizam eliminacije iz otpadnih voda.<sup>5</sup> Ipak, dosadašnja iskustva pokazala su da povećanjem broja izgrađenih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, raste problem konačne dispozicije mulja stoga prilikom korištenja ove metode već od početka treba voditi računa o načinu zbrinjavanja nastalog mulja. Pridodamo li konvencionalnoj obradi otpadne vode s aktivnim muljem još i membransku filtraciju dobit ćemo tehnologiju obrade membranskim bioreaktorom (MBR) čiji efluent karakterizira niska koncentracija bakterija te ukupnih suspendiranih krutih čestica, organskih spojeva i fosfora. Tehnologija se pokazala učinkovitom za uklanjanje malih koncentracija onečišćivala iz otpadne vode, ali ne i za uklanjanje nekih lijekova kao što su diklofenak, omeprazol i slično.<sup>5</sup>

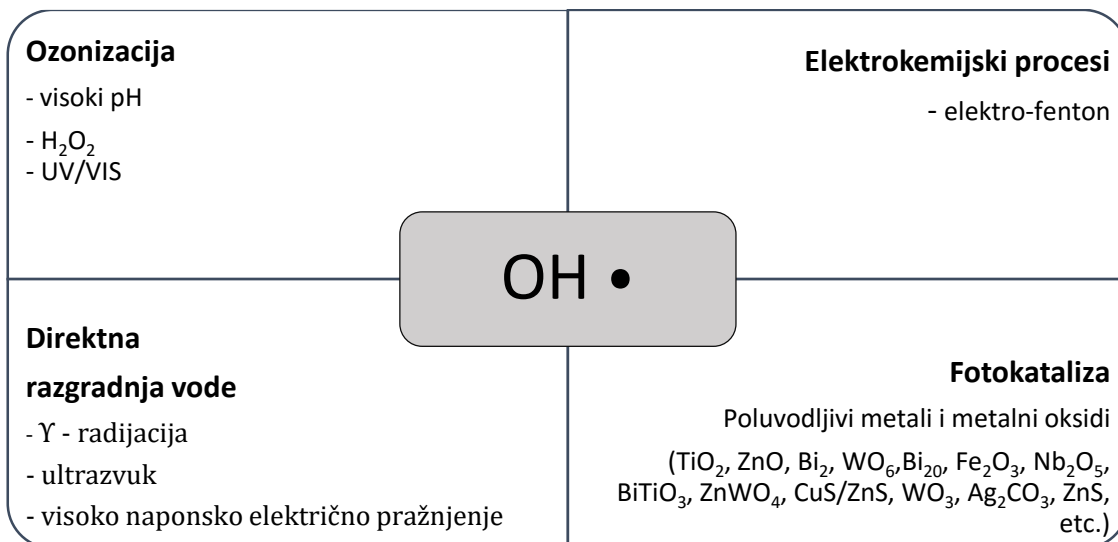
Anaerobni procesi obrade otpadnih voda za razliku od aerobnih ne troše kisik prilikom razgradnje organskih spojeva. Produkti koji nastaju su u najvećoj mjeri ugljični dioksid, metan i voda. Učinkovitost uvelike ovisi o tipu reaktora u kojem se reakcija provodi, a pokazalo se i da ova vrsta obrade otpadne vode nije pogodna za velike koncentracije farmaceutika budući da aktivne molekule mogu inhibirati metabolički put mikroorganizama ili u potpunosti uništiti bakterijsku floru.<sup>5</sup>



### 2.1.3.3. Napredni oksidacijski procesi (Advanced Oxidation Processes – AOPs)

Onečišćenje okoliša predstavlja jedan od najvećih ekoloških problema današnjice i uglavnom nastaje kao posljedica ljudske aktivnosti. Tijekom proteklih nekoliko desetljeća, uvođenjem raznih zakonskih propisa i primjenom kazni za nepoštivanje istih, koncentracije onečišćujućih tvari bitno su se smanjile što je dovelo do poboljšanja kvalitete geo – sustava (zemlje, vode, zraka). Stoga je bitno nastaviti ići ovim putem kako se one ne bi drastično povećale. U novije vrijeme, sve je veći naglasak na intenzivnom istraživanju novih optimalnih tehnologija te poboljšanju postojećih metoda za obradu otpadnih voda radi poboljšanja njihove kvalitete, a sve veća pozornost pridaje se naprednim oksidacijskim procesima (**Advanced Oxidation Processes, AOPs**).<sup>17</sup> Napredni oksidacijski procesi definiraju se kao procesi u kojima pod utjecajem energije (kemijske, električne ili energije zračenja) dolazi do stvaranja radikalskih vrsta – čestica s visokim oksidacijskim potencijalom koje brzo i neselektivno reagiraju s većinom organskih tvari.<sup>17</sup> U novije vrijeme sve je više pažnje posvećeno naprednim oksidacijskim procesima. Cilj je stvoriti dovoljnu količinu istih kako bi se razgradila većina organskih spojeva prisutnih u otpadnoj vodi u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. Ovisno o korištenom oksidacijskom sredstvu (zrak, kisik, ozon, vodikov peroksid) te načinu na koji su dobiveni radikali (katalizator, UV zračenje, mikrovalovi, ultrazvuk) razlikuje se nekoliko tipova AOP-ea:

- a) procesi koji se provode u prisutnosti UV zračenja (fotoliza),
- b) procesi koji se zasnivaju na primjeni ozona, O<sub>3</sub> (ozonoliza),
- c) procesi koji se zasnivaju na kombinaciji fotolize i ozonolize (UV/O<sub>3</sub>),
- d) fotokatalize koja se zasnivaju na primjeni titanovog dioksida (UV/TiO<sub>2</sub>),
- e) fotolizu uz vodikov peroksid (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- f) Fentonove procese (oksidacija s vodikovim peroksidom katalizirana željezovim solima, Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- g) Fentonu slični procesi (Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe(0)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) i dr.<sup>14,15</sup>



Slika 2. Mogući načini dobivanja hidroksilnih radikala <sup>18</sup>

Za razliku od bioloških i fizikalno–kemijskih procesa, tehnologije koje se temelje na AOP-u ne stvaraju dodatni otpad, a ukoliko ga stvaraju, njegova je količina vrlo mala. Razlog tomu je djelomična ili potpuna mineralizacija organskih tvari te uklanjanje nekih toksičnih metala koji su prisutni u otpadnim vodama.

U skladu s načinom proizvodnje OH radikala, postoje razne napredne oksidacijske tehnologije prikazane na Slici 2, a uključuju metodu ozonizacije, Fenton tehnologiju potpomognutu elektrokemijskom aktivnošću, direktnu razgradnju vode pomoću vanjskog izvora energije kao što je elektromagnetsko zračenje te metode koje uključuju ultrazvučnu, mikrovalnu i fotokemijsku aktivnost. <sup>18</sup>

Postupak ozonizacije pokazao se dosta učinkovitim posebice ako se u procesu obrade otpadne vode kombiniraju ozon i vodikov peroksid, ozon i UV zračenje te ozon, vodikov peroksid i UV zračenje čijim međusobnim interakcijama nastaju hidroksilni pa i peroksilni radikali. Glavna prepreka široj primjeni su kao i kod većine metoda visoki investicijski troškovi te mogućnost nastanka potencijalno opasnih međuprodukata ukoliko otpadna voda sadrži ione joda, broma i klora. Fentonovim procesom hidroksil radikali nastaju reakcijom Fe<sup>2+</sup> iona i vodikovog peroksida. Postupak se upješno koristi za obezbojenje, uklanjanje mirisa i okusa, ali je najučinkovitiji pri pH=3. <sup>18</sup> I zatim fotokataliza, proces u kojem hidroksil radikali nastaju apsorpcijom UV zračenja na poluvodičkom katalizatoru. Zasad se pokazala kao učinkoviti proces za uklanjanje postojećih organskih onečišćenja, a s obzirom na dosta velike investicijske

troškove znanstvenici veliki trud ulažu u nalaženje načina za aktivaciju pomaka elektrona pomoću vidljive svjetlosti što bi onda uvelike smanjilo investicijske troškove.<sup>5</sup>

*Tablica 1. Konvencionalne i napredne metode obrade komunalnih otpadnih voda<sup>12</sup>*

Metode obrade	Učinkovitost uklanjanja farmaceutika, %
<b>Konvencionalne metode obrade</b>	
Aktivni mulj	7 – 100
Biološka filtracija	6 – 71
Primarno taloženje	3 – 45
Koagulacija, filtracija i taloženje	5 – 36
Filtracija pijeskom	0 - 99
<b>Napredne metode obrade</b>	
Ozonacija	1 – 100
Ozonacija/ultrazvuk i sonokataliza	23 – 45
Ozonacija i katalitička ozonacija	> 9 – 100
Fotoliza	29
Fotooksidacija (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	52 – 100
Fotokataliza (UV/TiO <sub>2</sub> )	> 95
Biomembrana	23 – 99
Mikrofiltracija i reverzibilna osmoza	91 – 100
Reverzibilna osmoza	62 – 97
Ultrazvuk	24 – 100

Iz priložene *Tablice 1.* može se vidjeti da kod konvencionalnih postrojenja, metode obrade aktivnim muljem postižu viši stupanj učinkovitosti od postrojenja s jednostavnim biološkim filterima, a napredne metode obrade kao što su ozonizacija i napredni oksidacijski procesi u usporedbi s konvencionalnim, postižu još veći stupanj učinkovitosti uklanjanja farmaceutika iz otpadnih voda.<sup>14</sup>

## 2.2. Fotokataliza

Za razumijevanje fotokatalize, bitno je usvojiti nekoliko temeljnih pojmova. Naime, u samom procesu ključnu ulogu ima upravo fotokatalizator – tvar koja apsorpcijom kvanta svjetlosti prelazi u pobuđeno stanje i u mogućnosti je sudjelovati u kemijskim pretvorbama reaktanta, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti.<sup>19</sup> Dakle, fotokataliza je zapravo proces u kojem se nastoji ubrzati fotoinducirana reakcija u prisutnosti katalizatora, a to se postiže apsorpcijom fotona dovoljne energije (jednake ili više od energije zabranjene zone).<sup>20</sup>

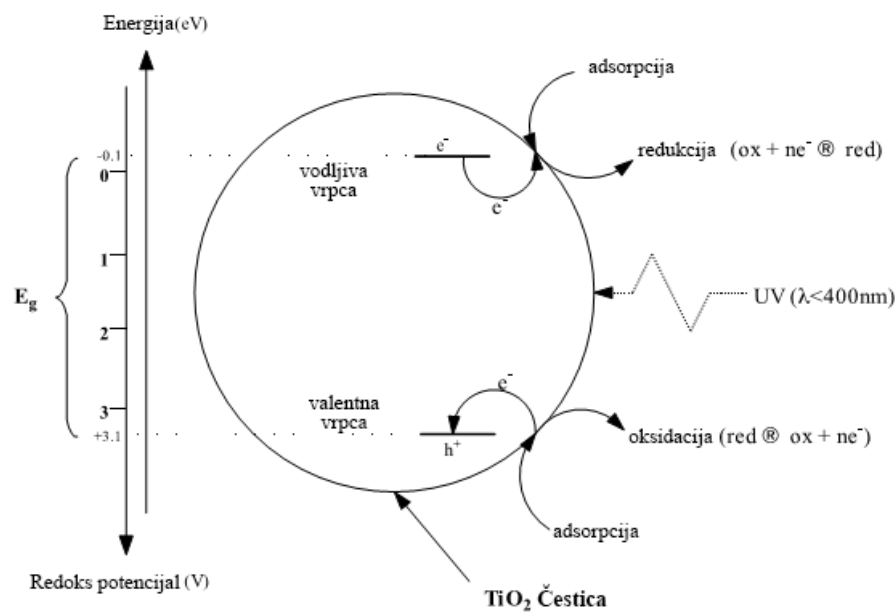
Nužan uvjet za nastajanje fotokatalitičke reakcije jest osigurana međupovršina između fotokatalizatora koji je najčešće u čvrstom stanju i kapljevine ili plinovite faze koja sadrži reaktante. Slijede reakcije koje mogu biti rezultat aktivacije katalizatora primjenom odgovarajućeg izvora zračenja ili mogu biti rezultat neposredne pobude reaktanta. Neovisno o tome, za uspješnost kemijske reakcije bitno je samo da je reakcija oksidansa ili reducensa s elektronom ili šupljinom brža od reakcije rekombinacije.<sup>19,20,21</sup>

Velike su mogućnosti primjene fotokatalize i pri obradi industrijskih te komunalnih otpadnih voda. Sastav industrijskih otpadnih voda uvelike ovisi o ulaznim sirovinama, ali općenito možemo reći da na izlazu uglavnom sadrže razne teške metale, kiseline, lužine, ulja i sl. Sastav komunalnih otpadnih voda uvelike ovisi o sredini u kojoj nastaje te mnogim čimbenicima poput standarda stanovništva promatranog područja kao i stupnju ekološke osviještenosti stanovništva na tom području. U novije vrijeme sve se veća pozornost pridaje i farmaceuticima koji nakon primjene svoj put završavaju upravo u komunalnim otpadnim vodama. Uklanjanje metalnih iona kao što su Ag(I), Cr(VI), Hg(II), Pt(II) provodi se reakcijama redukcije pomoću generiranih elektrona u vodljivoj vrpci fotokatalizatora. Ostale komponente otpadnih voda poput kiselina, lužina, organskih spojeva te kloriranih aromatskih spojeva također se mogu razgraditi fotokatalitički i to zahvaljujući jakim hidroksilnim radikalima koji oksidiraju prisutne spojeve na bezopasne produkte kao što su ugljikov dioksid, voda i jednostavne mineralne kiseline.<sup>20,22</sup>

Kontinuiranim istraživanjima nastoji se poboljšati ove procese obrade kako bi se smanjili operativni troškovi i povećala učinkovitost. Za sad je "idealni" fotokatalizator titanijev dioksid (TiO<sub>2</sub>) u anataznom obliku, još uvijek na samom vrhu liste potencijalnih katalizatora koji se danas primjenjuju u fotokatalizi.<sup>12</sup>

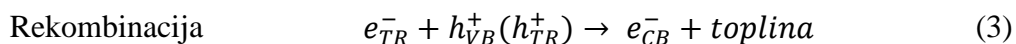
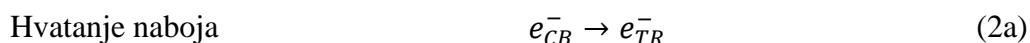
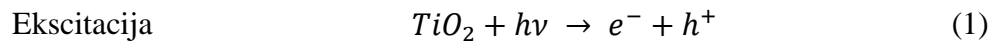
## 2.2.1. Mehanizam fotokatalitičke reakcije

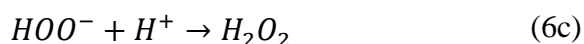
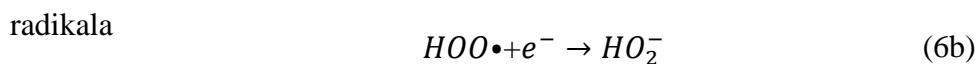
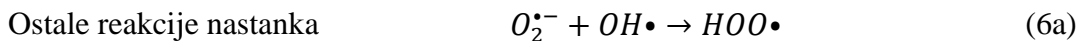
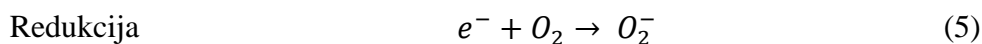
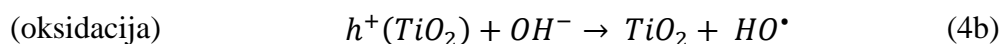
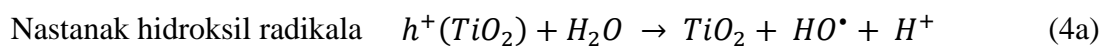
Kada svjetlost odgovarajuće valne duljine dođe u kontakt s poluvodičem, ona izaziva pomak elektrona iz valentne u vodljivu vrpce i pri tome mora biti zadovoljen uvjet da je energija fotona svjetlosti veća od energije tzv. zabranjene zone poluvodiča. Taj prelazak elektrona ( $e^-$ ) iz jedne vrpce u drugu za posljedicu ima pojavu pozitivnih šupljina ( $h^+$ ) u valentnoj vrpci te nastaju parovi elektron-šupljina. Većina nastalih parova elektron-šupljina se ili rekombinira u masi otopine ili difundira na površinu  $TiO_2$  gdje dolazi do rekombinacije i oslobađanja topline.



Slika 3. Prikaz fotokatalize i energije zabranjene zone fotokatalizatora  $TiO_2$ <sup>20</sup>

Mehanizam se može prikazati sljedećim reakcijama:



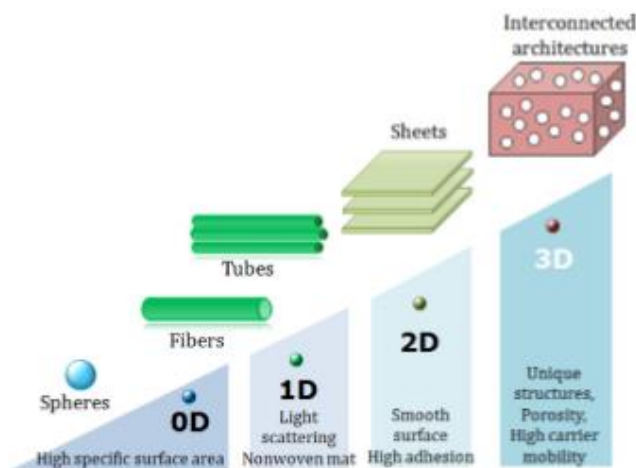


Nakon nastanka para elektron-šupljina može doći do rekombinacije koja se može dogoditi na površini poluvodiča, unutar poluvodiča ili do nje može doći oslobađanjem topline. Na površini  $TiO_2$  može doći do generiranja hidroksilnih radikala i to na dva načina; fotogenerirane šupljine difundiraju na površinu katalizatora i reagiraju ili sa adsorbiranom molekulom vode (4a) ili s hidroksilnim ionom (4b). Slijedi niz kemijskih reakcija koje u konačnici dovode do potpune mineralizacije organskih tvari. U slučaju potpune fotokatalitičke oksidacije konačni produkti razgradnje organskih spojeva su ugljikov dioksid i voda.<sup>19</sup> Opisani proces fotokatalize prikazan je na *Slici 3*.

### 2.2.2. Primjena $TiO_2$ fotokatalizatora

Titanijev dioksid ili titanijev (IV) oksid ( $TiO_2$ ) javlja se u tri glavne modifikacije; dvije tetragonske (minerali rutil i anataz) i romboedarskoj (mineral brukit) dok se u fotokatalitičkim reakcijama primjenjuju samo prve dvije.<sup>23</sup> Anatazni oblik ima zabranjenu zonu od 3.23 eV, što odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja u UV-dijelu spektra ( $\lambda = 384$  nm), a rutilni zabranjenu zonu od 3,02 eV ( $\lambda = 411$  nm). I jedan i drugi posjeduju određene prednosti, a različita fotoaktivnost javlja se kao posljedica morfoloških i kristalografskih svojstava te strukturnih defekata na površini ili u unutrašnjosti. Rutilni oblik koristi se nešto rjeđe od anataznog radi pada aktivnosti. Neke od prednosti titanijeva dioksida kao fotokatalizatora u odnosu na druge materijale su velika fotolitička aktivnost, biološka i kemijska inertnost, stabilnost, otpornost na koroziju, netoksičnost, dostupnost, prihvatljiva cijena.<sup>17</sup> Glavni nedostaci radi kojih je njegova primjena ograničena jesu nemogućnost aktivacije pomoću

vidljive svjetlosti<sup>24</sup> te separacija iz obrađene vode. Naime, kada se TiO<sub>2</sub> koristi u obliku praha, nakon reakcije je nužno provesti filtraciju ne bi li se odvojile čestice praha iz suspenzije što iziskuje dodatni trošak.



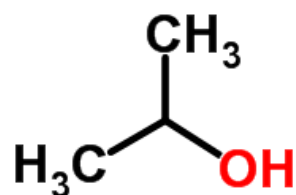
Slika 4. Strukture titanijskog dioksida sa pripadajućim svojstvima u procesima fotokatalize<sup>18</sup>

Na Slici 4. možemo vidjeti različite strukture titanijskog dioksida koji se mogu koristiti u fotokatalitičkim procesima, a ovisno o njima različita je i fotokatalitička aktivnost prema organskim tvarima u identičnim reakcijskim uvjetima. Tako TiO<sub>2</sub> postoji u tzv. nedimenzionalnom sfernom obliku, jednodimenzionalnom cijevastom obliku, dvodimenzionalnom u kojem je u obliku ploča i trodimenzionalnom gdje je raspršen u prostoru i tvori složenu strukturu.<sup>18</sup> Pokazalo se da veličina čestica, odnosno njihova specifična površina igra veliku ulogu u fotokatalitičkoj aktivnosti. Smanjenjem veličine čestica, tj. povećanjem specifične površine, povećava se broj aktivnih centara, odnosno količina supstrata koja okružuje  $e^-/h^+$  parove što utječe na povećanje fotokatalitičke aktivnosti. Osim toga, što su čestice manje, to je i manji put koji nosioci naboja moraju prijeći da bi dospjeli do površine čestice. Time se ujedno smanjuje i mogućnost njihove rekombinacije. Ipak, ne treba pretjerati sa smanjenjem čestica jer se to može i nepovoljno odraziti na fotokatalitičku aktivnost. Naime, ukoliko se veličina čestica smanji na vrijednost ispod kritične vrijednosti, za koju je utvrđeno da iznosi 10-25 nm<sup>24</sup> dolazi do povećanja površinskih defekata. Nastali površinski defekti djeluju nepovoljno na fotokatalitičku aktivnost jer povećavaju mogućnost rekombinacije. Kako je jedan od osnovnih uvjeta uspješnosti fotokatalitičke reakcije upravo reakcija oksidansa ili reducensa s elektronom ili šupljinom, ona mora biti brža od reakcije rekombinacije.

Zbog neselektivnog napada hidroksilnih radikala, TiO<sub>2</sub> fotokatalitičkim procesima moguće je razgraditi gotovo sva organska onečišćivala i oksidirati razne organske anione. Tako elementi poput dušika, fosfora i sumpora podliježu oksidaciji sve do njihova maksimalna oksidacijska stanja. Poznato je i kako tijekom fotokatalitičkih procesa može doći do pretvorbe toksičnih metala prisutnih u raznim industrijskim, podzemnim i površinskim vodama u njihove manje toksične ili netoksične oblike. Nakon otkrića fotokatalitičkih svojstava TiO<sub>2</sub> te nakon utvrđivanja njegove učinkovitosti pri stvaranju hidroksilnih radikala u prisutnosti UV zračenja broj istraživanja u području fotokatalize u stalom je porastu.

### 2.2.3. Utjecaj 2-propanola na fotokatalitičku reakciju

Izopropanol (2-propanol, propan-2-ol) je spoj kemijske formule C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O i molekulske mase 60,095 g/mol. Kemijska struktura prikazana je na *Slici 5*.



*Slika 5. Kemijska struktura 2-propanola<sup>25</sup>*

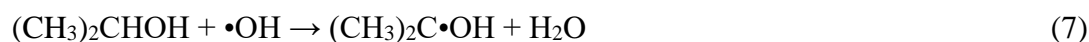
Bezbojna je zapaljiva tvar jakog mirisa. Najjednostavniji je primjer sekundarnih alkohola kod kojih je alkoholni ugljik vezan za druga dva ugljika. Glavni je sastojak alkohola za čišćenje, vrlo često korišten kao antifriz, sredstvo za ekstrakciju, otapalo za boje, a možemo ga naći u dezodoransima i drugim kozmetičkim preparatima. Neka svojstva 2-propanola prikazana su u *Tablici 2*.



Tablica 2. Svojstva 2-propanola<sup>26</sup>

Molekulska formula	$C_3H_8O$
Molarna masa	$60.1 \text{ g/mol}^{-1}$
Agregatno stanje	Bezbojna tekućina
Gustoća	$0.786 \text{ g/cm}^3 (20^\circ\text{C})$
Temperatura taljenja	$-89^\circ\text{C}$
Temperatura vrelišta	$82.5^\circ\text{C}$
pK <sub>a</sub>	16.5

Među ostalim upotrebama, kod istraživanja naprednih oksidacijskih procesa, posebice mehanizama razgradnje onečišćivala, 2-propanol je vrlo često upotrebljavan kao selektivni hvatač reaktivnih vrsta. Prema literaturi<sup>27,28,29</sup>, pokazano je da je djelotvoran inhibitor OH radikala te pozitivnih šupljina  $h^+$  kod fotokatalitičkih procesa, te ne dolazi do fotolize 2-propanola kod UV-A zračenja. Reakcija OH radikala sa 2-propanolom (7) vrlo je brza  $k_c=1,9\pm 0.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .



Njegova mala veličina omogućuje mu laku adsorpciju na površinu  $\text{TiO}_2$  gdje se može ponašati kao elektron donor te na taj način inhibirati direktnu oksidaciju onečišćivala na površini  $\text{TiO}_2$  te formiranje OH radikala na površini  $\text{TiO}_2$  prema reakcijama (4a) i (4b).

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Korištene kemikalije

Pri izvođenju eksperimenta korištene su sljedeće kemikalije:

- modelno onečišćivalo:
  - diklofenak (DCF), Sigma-Aldrich, p.a.
- katalizator:
  - titanov dioksid, TiO<sub>2</sub>, Evonik P-25
- oksidans
  - vodikov peroksid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30% Kemika
- 'scavanger'
  - 2-propanol, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>OH, Kemika, p.a.
- pomoćne kemikalije:
  - za podešavanje pH vrijednosti:
    - sulfatna kiselina, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 96%, Kemika
    - natrijeva lužina, NaOH, Kemika, p.a.
  - mobilne faze HPLC-a:
    - metanol, CH<sub>3</sub>OH, J.T.Baker, HPLC grade
    - deionizirana voda
    - fosfatna kiselina, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85%, Fluka, p.a.

## 3.2. Instrumenti

Pri izvođenju eksperimenata korišteni su sljedeći instrumenti:

- HPLC, Serije 10
  - Dozimat, DGU-14A, Shimadzu
  - 2 × pumpa, LC-10ADVP, Shimadzu
  - UV detektor, SPD-M10AVP, Shimadzu
  - Kolona, Supelco Discovery C18 5 $\mu$ m (25 cm × 4,6 mm), SAD
  - Software, ClassVP, SHIMADZU, Japan
- TOC-V<sub>CPN</sub> Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu
- prenosivi pH-metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments GmbH

### 3.3. Analitičke metode

#### 3.3.1. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC)

Kromatografija je metoda odvajanja koja se zasniva na različitoj raspodjeli komponenti uzorka između dvije faze od kojih je jedna nepokretna (stacionarna), a druga pokretna (mobilna). Primjenjuje se za separaciju smjese molekula te kvantitativno i kvalitativno određivanje različitih molekula u otopini. Otopina uzorka se injektira u mobilnu fazu, a potom putuje kroz kolonu, punjenu stacionarnom fazom, pri visokom tlaku. Korištenje visokog tlaka povećava linearnu brzinu i komponentama smanjuje vrijeme zadržavanja čime je povećana rezolucija kromatograma. Osim o tlaku, vrijeme zadržavanja ovisi i o prirodi tvari koja se analizira, stacionarnoj fazi te sastavu mobilne faze. Na temelju specifičnih kemijskih i fizikalnih interakcija, dolazi do različitog zadržavanja komponenata smjese. Eluat protječe kroz UV/Vis detektor koji mjeri apsorpciju svjetla određene valne duljine u eluatu. Učinkovitost separacije molekula ovisi o primjeni odgovarajuće stacionarne i mobilne faze, kao i o brzini protoka mobilne faze kroz kolonu. Koriste se uobičajena otapala, čista ili u bilo kojoj kombinaciji (npr. voda, metanol, organska otapala...). Prednosti HPLC-a su njegova osjetljivost, prilagodljivost, mogućnost analize hlapljivih i nehalapljivih te termički osjetljivih spojeva te široki spektar uzoraka (aminokiseline, nukleinske kiseline, šećeri, lijekovi, pesticidi, anorganske tvari i sl.).

Mobilna faza koja je korištena u našem slučaju je smjesa metanol/pufer omjera 60/40 sa protokom 1,0 mL/min. Otopina pufera pripremljena je u tikvici volumena 1,0 L miješanjem 1,5 mL fosfatne kiseline, 50 mL metanola i nadopunjena destiliranom vodom do oznake, a korišteni uređaj prikazan je na *Slici 6*.



*Slika 6. HPLC uređaj, Shimadzu*

### 3.3.2. Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC)

TOC analiza (engl. Total Organic Carbon) se odnosi na određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika u nekom uzorku. Predstavlja razliku ukupnog ugljika i anorganskog ugljika. Ukupni organski ugljik mjeri se sadržaja organski vezanog ugljika u otpadnoj vodi. Uređaj za određivanje ukupnog organskog ugljika radi na principu da se ukupni ugljik najprije spaljuje pri visokoj temperaturi pri čemu se nastali CO<sub>2</sub> određuje infracrvenim detektorom. Anorganski ugljik određuje se zakiseljavanjem uzorka fosfornom kiselinom pri čemu se iz karbonata i bikarbonata izdvaja količina CO<sub>2</sub> koja se mjeri infracrvenim detektorom.

Na taj način praćena je mineralizacija diklofenaka u vodi, a korišteni uređaj prikazan je na *Slici 7*.



*Slika 7. TOC analizator, TOC - V<sub>CPN</sub>, Shimadzu*

### 3.4. Plan i provedba eksperimenta

Cilj rada bio je ispitati utjecaj 2-propanola na fotokatalitičku razgradnju diklofenaka u vodi sa UV-A/TiO<sub>2</sub> i UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesima.

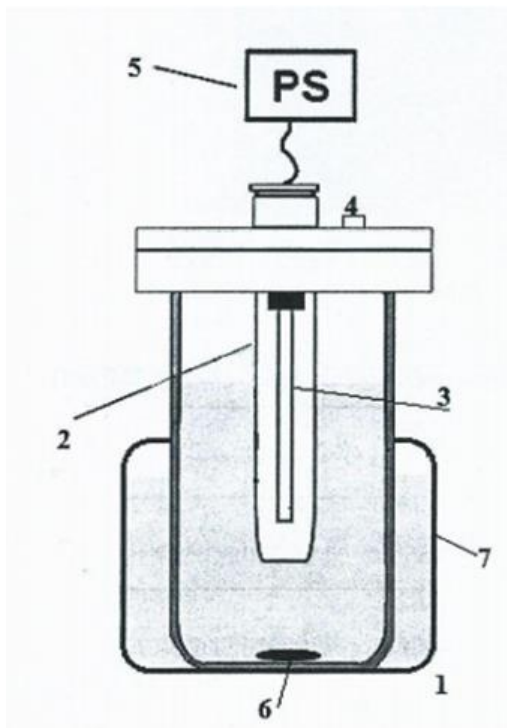
U prethodnim istraživanjima određeni su optimalni procesni parametri istraživanih UV-A/TiO<sub>2</sub> i UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotokatalitičkih procesa, te su pri tim procesnim uvjetima provedeni fotokatalitički procesi razgradnje DCF-a bez i uz dodatak različitih koncentracija 2-propanola kako bi se istražio njegov utjecaj na učinkovitost razgradnje DCF-a.

Eksperimenti su provedeni u reaktoru volumena 0,10 L a volumen ispitivane modelne otopine diklofenaka iznosio je 0,08 L. Masena koncentracija modelnog onečišćivala, DCF-a, iznosila je 0,0318 g/L što odgovara molarnoj koncentraciji od 0,1 M.

Korištena aparatura sastojala se od reaktora i poklopca sa otvorom na čijoj je sredini bila okomito postavljena kvarcna kiveta. Unutar kivete bila je smještena niskotlačna živina lampa (UV-A, 365 nm) UVP–Ultra-Violet Products, Cambridge, UK spojena na izvor napajanja UVP–Ultra-Violet Products, Upland, CA, USA s frekvencijom 50/60 Hz, naponom  $U = 230 \text{ V}$  te jakosti struje  $I = 0,21 \text{ A}$ . Na poklopcu se nalazi otvor za uzimanje uzoraka iz kojeg su se uzorci vadili pomoću šprice volumena 5 mL. Kako bi se omogućilo provođenje eksperimenta pri konstantnoj temperaturi od  $25,0 (+/- 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$  reaktor je bio uronjen u protočnu vodenu kupelj kroz koju je kontinuirano tekla vodovodna voda, *Slika 8*. Homogenost otopine osigurana je stalnim miješanjem pomoću magnetskog miješala. Shema reaktora korištena u eksperimentu prikazana je na *Slici 9*.



*Slika 8. Reaktor s protočnom vodenom kupelji*



dijelovi reaktora:

- 1) stakleni reaktor
- 2) kvarcna kiveta
- 3) UV lampa
- 4) otvor za uzimanje uzoraka
- 5) izvor napajanja
- 6) magnetiće
- 7) kupelj za hlađenje

*Slika 9. Shema reaktora s vodenim hlađenjem*

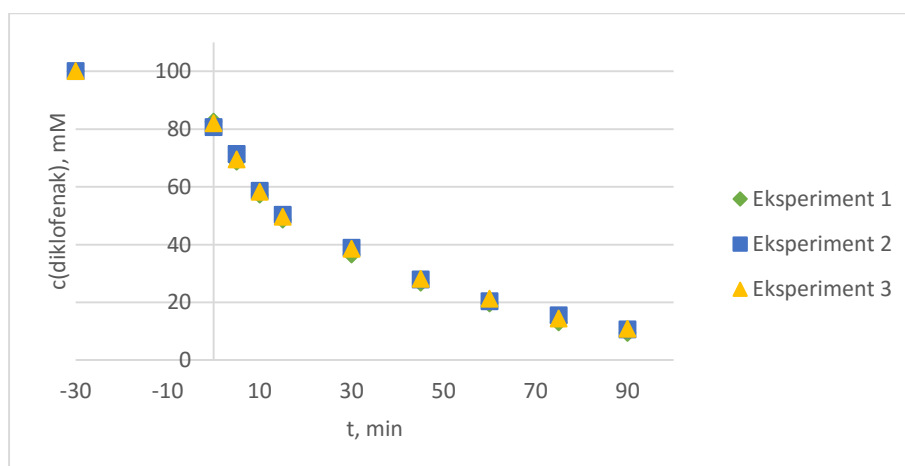
Eksperimenti su provedeni na način da je menzutom odmjerenom 80 ml otopine DCF-a, te je dodatkom 0,1 M NaOH ili 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> podešena početna pH vrijednost otopine na željenu vrijednost. Zatim je dodana odvaga TiO<sub>2</sub> nakon čega je eksperiment 30 minuta proveden u "mraku" kako bi se postigla adsorpcijska ravnoteža između DCF-a i nanočestica titanovog dioksida. Nakon 30 min eksperimenta u "mraku" uzet je nulti uzorak, te uvođenjem zagrijane UV-A lampe počinje vrijeme reakcije koja se provodi slijedećih 90 minuta. Kod provođenja UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa, prije uvođenja lampe dodan je volumen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Uzorci su periodički uzimani iz reaktora preko filtera Chromafil Extra RC-45/25 sa veličinom pore 0,45 μm u vremenima (-30, 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 i 90 minuti ) kako bi se razgradnja mogla pratiti kontinuirano. Uzorci su potom analizirani na HPLC uređaju.

Kod eksperimenata sa dodatkom 2-propanola, nakon 30 minuta adsorpcije u mraku dodan je alikvot 2-propanola te se nastavilo sa eksperimentalnom procedurom kako je opisano.

### 3.5. Rezultati i rasprava

Cilj rada bio je istražiti utjecaj 2-propanola na uklanjanje DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub> i UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotokatalitičkim procesima.

Prvi korak istraživanja bio je istražiti učinkovitost uklanjanja DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom. Procesni parametri pH=6 i masena koncentracija katalizatora ( $\gamma(\text{TiO}_2)=1,3055\text{g/L}$ ) određeni su u prethodnim istraživanjima te je eksperiment ponovljen tri puta. Iz grafičkog prikaza rezultata na *Slici 10.* možemo vidjeti da se u 90 minuta fotokatalitičke reakcije istraživanim procesom ukloni preko 90% prisutnog diklofenaka. Nakon provedene reakcije, izmjerena je vrijednost ukupnog organskog ugljika te je ustanovljeno da se uz 90%-tno uklanjanje postiže i 57%-tna mineralizacija.



*Slika 10. Uklanjanje DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom, pH=6,  $\gamma(\text{TiO}_2)=1,3055\text{ g/l}$*

Uklanjanje onečišćenja u fotokatalitičkim procesima može se pripisati razgradnji, ili u slučaju onečišćenja sklonih adsorpciji na površinu fotokatalizatora, dio uklonjenog onečišćenja može biti u nerazgrađenom obliku vezan na površinu fotokatalizatora. Iz grafičkog prikaza možemo vidjeti da se tijekom 30 minuta provođenja eksperimenta u mraku na površinu TiO<sub>2</sub> nanočestica adsorbira oko 20% prisutnog DCF-a. Kako bi utvrdili dolazi li do razgradnje adsorbiranog DCF-a na površini TiO<sub>2</sub>, nakon završetka fotokatalitičke reakcije, izdvojen je katalizator, osušen te je provedena desorpcija pri pH 8 u trajanju od 30 minuta. Desorbirano je manje od 10% početne koncentracije DCF-a te možemo reći da prilikom razgradnje DCF-a u otopini i smanjenja koncentracije dolazi do otpuštanja DCF-a sa površine TiO<sub>2</sub> i njegove



razgradnje u otopini. Također, iz prikazanih rezultata možemo vidjeti da prilikom uklanjanja DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom postizemo dobru ponovljivost rezultata što nam ukazuje na postizanje i održavanje istih reakcijskih uvjeta prilikom provedbe procesa, kao što su temperatura, homogenost i brzina miješanja smjese te da možemo zanemariti analitičku pogrešku kao i pogrešku prilikom uzorkovanja.

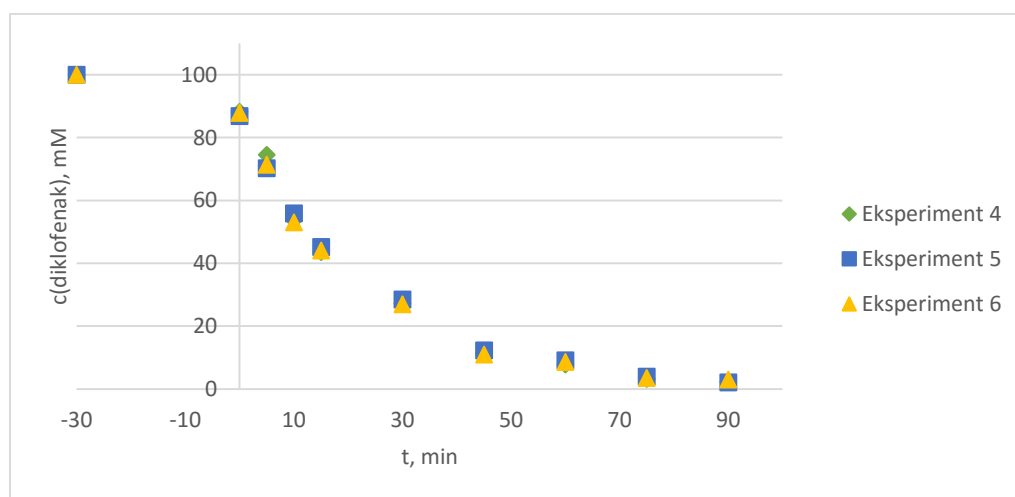
Sljedeći korak bilo je istraživanje učinkovitosti uklanjanja DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom. Uvođenjem oksidansa, u ovom slučaju vodikovog peroksida, u UV-A/TiO<sub>2</sub> proces očekuje se povećanje brzine razgradnje onečišćivala jer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> omogućuje generiranje dodatnih količina OH radikala na površini TiO<sub>2</sub> prema jednažbi<sup>31</sup> (8).



Unatoč pozitivnom doprinosu, dodatak prevelike količine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> može negativno utjecati na učinkovitost razgradnje onečišćivala. Naime, ukoliko je u otopini prisutna prevelika koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on se tada može ponašati kao hvatač OH radikala (9),



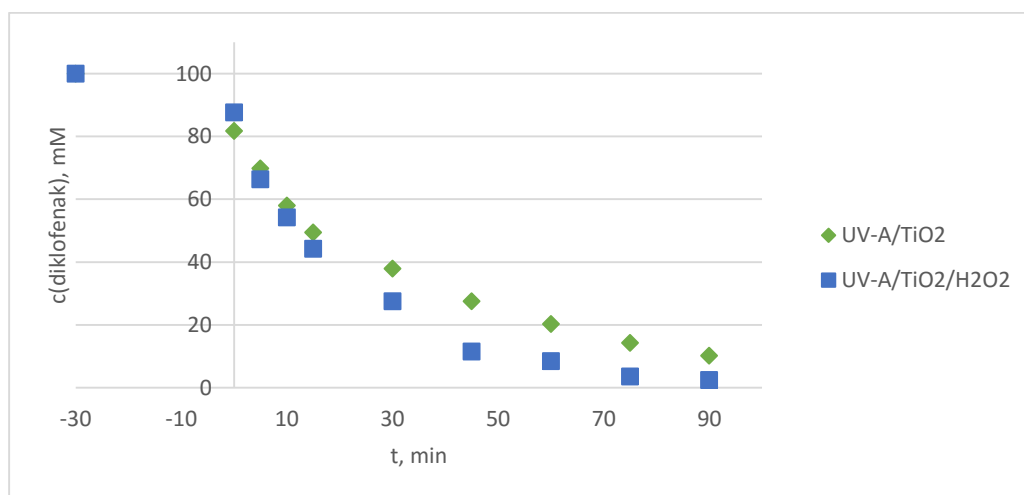
te se u tom slučaju nastali OH radikali troše na reakciju sa vodikovim peroksidom, a ne za razgradnju prisutnog onečišćivala. U ovom istraživanju korišteni su procesni parametri pri kojima je prethodnim istraživanjima određeno da dolazi do najvećeg stupnja uklanjanja DCF-a.



Sika 11. Uklanjanje DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom, pH=6,  $\gamma(\text{TiO}_2)=0,966 \text{ g/l}$ ,  
 $[\text{H}_2\text{O}_2]=1,627 \text{ mM}$

Iz grafičkog prikaza rezultata na *Slici 11.* možemo vidjeti da za 90 minuta fotokatalitičkog procesa postizemo gotovo potpuno uklanjanje diklofenaka. Također uz gotovo potpuno uklanjanje DCF-a, nakon 90 minuta obrade postiže se 80% mineralizacije. Tijekom 30 minuta adsorpcije uklonjeno je manje od 15% prisutnog DCF-a, a pošto u tom vremenu smjesa nije izložena UV-A zračenju niti je u otopini prisutan vodikov peroksid, uklanjanje se isključivo pripisuje adsorpciji na površinu  $\text{TiO}_2$ . I u ovom slučaju provedena je desorpcija DCF-a nakon fotokatalitičke reakcije, te je utvrđeno da dolazi do desorpcije zanemarive količine DCF-a, 1-2% u odnosu na početnu koncentraciju. I tijekom provođenja UV-A/ $\text{TiO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  procesa postiže se dobra ponovljivost.

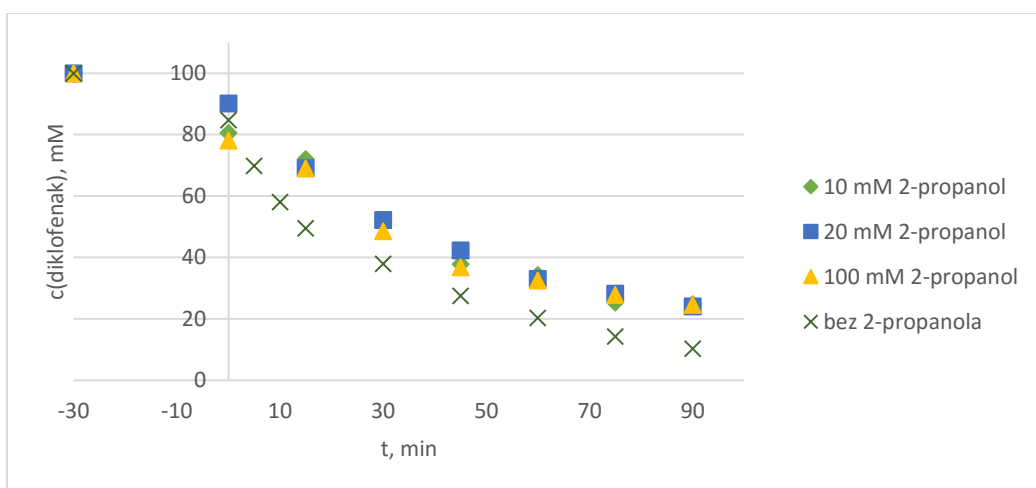
Usporedimo li učinkovitost uklanjanja DCF-a UV-A/ $\text{TiO}_2$  sa i bez dodatka oksidansa (*Slika 12.*), možemo vidjeti da uvođenje oksidansa pozitivno utječe na provedbu procesa. Kod 30 minuta procesa u mraku, u slučaju UV-A/ $\text{TiO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  možemo primijetiti nešto manji stupanj adsorpcije DCF-a na površinu fotokatalizatora, što možemo pripisati nešto manjoj masenoj koncentraciji  $\text{TiO}_2$  nanočestica koja je iznađena kao optimalna za istraživani proces. Unatoč nešto manjoj adsorpciji možemo vidjeti da proces sa oksidansom pokazuje brži trend uklanjanja DCF-a unatoč manjoj količini prisutnog fotokatalizatora. Iz povećanja stupnja uklanjanja DCF-a te stupnja mineralizacije te zanemarive desorpcije onečišćivala nakon reakcije možemo vidjeti da se uvođenjem oksidansa značajno utječe na povećanje učinkovitosti fotokatalitičkog procesa.



*Slika 12. Usporedba učinkovitosti uklanjanja DCF-a istraživanim UV-A/ $\text{TiO}_2$  i UV-A/ $\text{TiO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  procesima*

Kako bi istražili doprinos OH radikalskog mehanizma razgradnje ukupnom uklanjanju DCF-a iz vodenog medija UV-A/ $\text{TiO}_2$  procesom, prije pokretanja fotokatalitičke reakcije, tj.

prije uvođenja izvora UV-A zračenja dodan je alikvot 2-propanola. Količina 2 propanola koja se dodaje određena je na principu dodatka znatno veće koncentracije 2-propanola u odnosu na koncentraciju onečišćivala kako bi se minimizirala kompetitivna razgradnja onečišćivala i 2-propanola kao selektivnog hvatača radikalskih vrsta tzv. „scavengera“. Korištene su koncentracije od 10, 20 i 100 mM 2-propanola, što odgovara 100×, 200× te 1000× većoj koncentraciji u odnosu na koncentraciju DCF-a od 0,1 mM.

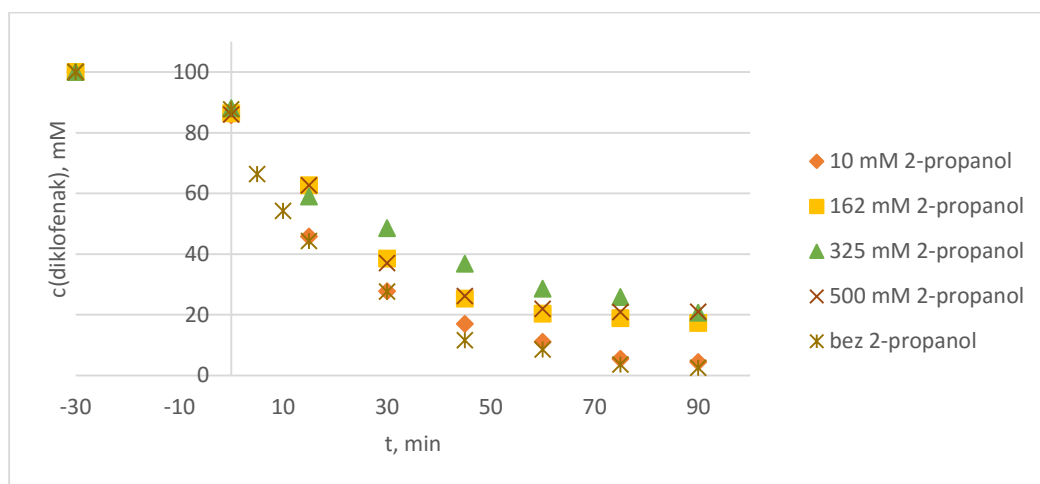


Slika 13. Utjecaj dodatka različitih koncentracija 2-propanola na učinkovitost uklanjanja DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom

Iz grafičkog prikaza rezultata (Slika 13.) možemo vidjeti da dodatkom 2-propanola dolazi do pada učinkovitosti uklanjanja DCF-a u odnosu na proces bez 2-propanola. Dodatkom koncentracije od 10 mM postiže se smanjenje učinkovitosti od 15%. Kako bi se istražilo da li je moguće povećanjem koncentracije 2-propanola postići dodatni pad učinkovitosti procesa, tj. kako bi bili sigurni da se nije sav prisutni 2-propanol potrošio na reakciju sa nastalim OH radikalima, zbog čega ne bi više mogao obavljati svoju funkciju hvatača radikala, provedeni su eksperimenti sa 20 i 100 mM 2-propanola. Iz grafičkog prikaza možemo vidjeti da povećanjem koncentracije 2-propanola nije došlo do pada učinkovitosti procesa iz čega možemo zaključiti da je upotrebom već i 10 mM koncentracije 2-propanola postignut scavengin efekt prema OH radikalima. Pošto 2-propanol može u slučaju fotokatalitičkih reakcija, osim inhibiranja OH radikalskog mehanizma razgradnje inhibirati i nastale  $h^+$  šupljine na površini fotokatalizatora,

ne možemo sa sigurnošću reći da se pad učinkovitosti uklanjanja DCF-a od 15% pripisuje isključivo OH radikalskom mehanizmu razgradnje onečišćivala istraživanim procesom.

Kod upotrebe UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa očekujemo veću koncentraciju OH radikala u reakcijskoj smjesi zbog dodatnog puta formiranja istih iz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, što utječe na povećanje učinkovitosti procesa u odnosu na proces bez prisutstva oksidansa kao što je i vidljivo na *Slici 12*. Iz grafičkog prikaza rezultata na *Slici 14*. možemo vidjeti da upotreba 10 mM 2-propanola neznatno usporava razgradnju DCF-a u slučaju UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa. Stoga je korištena koncentracija 2-propanola 100 i 200 puta veća od koncentracije dodanog oksidansa, tj. koncentracije od 162 i 325 mM. Možemo vidjeti da dolazi do značajne razlike u učinkovitosti uklanjanja DCF-a sa korištenim koncentracijama 10 i 162 mM 2-propanola.



*Sika 14. Utjecaj 2-propanola na učinkovitost uklanjanja DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom*

Naime, u slučaju 162 mM 2-propanola dolazi do pada učinkovitosti od 13%. Daljnjim povećanjem koncentracije 2-propanola na 352 mM tj. na 200×c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) primjećen je dodatni pad učinkovitosti istraživanog procesa, no u mnogo manjoj mjeri, za svega 3%. Kako bi bili sigurni da ne dolazi do potrošnje prisutnog 2-propanola proveden je i eksperiment sa 500mM 2-propanola, gdje više ne dolazi do značajnog pada učinkovitosti procesa. Također daljne povećanje koncentracije iznad 352 mM zbog značajnog volumena 2-propanola koji se dodaje u sustav može utjecati na sam proces te on više ne mora biti usporediv sa UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom bez dodatka 2-propanola.

U ovom slučaju dodatkom selektivnog scavengera uočen je pad učinkovitosti istraživanih procesa od 16%, što je vrlo slično istraživanom UV-A/TiO<sub>2</sub> procesu (pad učinkovitosti od 15%) te možemo zaključiti da su uspješno inhibirane dodatne količine nastalih OH radikala. Da u ovom slučaju nastaju veće količine OH radikala vidljivo je i neuspješnom inhibicijom razgradnje DCF-a upotrebom 10 mM koncentracije 2-propanola, koja je u procesu bez dodanog oksidansa bila dovoljna.

Iz prikazanih rezultata možemo zaključiti da se dodatkom 2-propanola, tj. inhibiranjem OH radikalskog te  $h^+$  mehanizma razgradnje onečišćivala, smanjuje učinkovitost istraživanih UV-A/TiO<sub>2</sub> fotokatalitičkih procesa sa i bez dodatka oksidansa. Također iz dobivenih rezultata; 15%-tnog i 16%-tnog smanjenja učinkovitosti možemo reći da se kod ovih istraživanih procesa na primijenjenim procesnim uvjetima (pH,  $\gamma$ (TiO<sub>2</sub>), [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]) OH i  $h^+$  radikalski mehanizmi razgradnje nisu pokazali dominantnim mehanizmima razgradnje takvog tipa onečišćivala. Iako je često kod fotokatalitičkih procesa kod kojih se primjenjuje zračenje valne duljine dovoljne za aktivaciju fotokatalizatora, glavni mehanizam uklanjanja onečišćivala putem OH radikala, ne smije se zanemariti ni druge moguće putove razgradnje<sup>29</sup> kao što su direktna  $h^+$  ili redukcija na površini fotokatalizatora, reakcija sa drugim radikalskim vrstama HOO•, O<sub>2</sub><sup>-</sup> i drugim.

## 4. ZAKLJUČAK

Prilikom istraživanja utjecaja 2-propanola na uklanjanje DCF-a u vodi primijenjeni su UV-A/TiO<sub>2</sub> i UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotokatalitički procesi.

Provedenim eksperimentima utvrđeno je da se UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom ukloni preko 90% prisutnog diklofenaka, te dolazi do 57%-tne mineralizacije, dok UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom dolazi do gotovo potpunog uklanjanja diklofenaka, te se postiže 80% mineralizacije nakon 90 minuta obrade.

Usporedbom učinkovitosti uklanjanja DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub> sa i bez dodatka oksidansa utvrđeno je da uvođenje oksidansa pozitivno utječe na provedbu procesa.

Dodatkom 2-propanola prije pokretanja fotokatalitičke reakcije, dolazi do pada učinkovitosti uklanjanja DCF-a u odnosu na procese bez 2-propanola. Dodatkom 2-propanola, tj. inhibiranjem OH i h<sup>+</sup> radikalski mehanizmi razgradnje kod UV-A/TiO<sub>2</sub> i UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesima primijećen je pad učinkovitosti uklanjanja DCF-a od 15% i 16%.

## 5. LITERATURA:

1. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13)
2. Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08)
3. Council Directive 98/83/EC of November 1998 on the quality of water intended for human consumption
4. Direktiva 2013/39/EU Europskog parlamenta i Vijeća od 12. kolovoza 2013. o izmjeni direktiva 2000/60/EZ i 2008/105/EZ u odnosu na prioritetne tvari u području vodne politike, 2013/39/EU
5. Zrnčević S., Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, Hrvatske vode 24 (2016) 96 119-136
6. Choi, H., Al-Abed, S.R., Dionysiou, D.D., Stathatos, E., Lianos, P., TiO<sub>2</sub>-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse, Sustainability Science and Engineering, 2 (2010), 229-254
7. Šabić, M., Vuković Domanovac, M., Findrik Blažević, Z., Meštrović, E.: Kinetika bioremedijacije farmaceutske industrijske otpadne vode, Kemija u industriji, 64 (2015), 229–236
8. Vieno, N., Sillanpää, M., Fate of diclofenac in municipal wastewatertreatment plant — A review, Environment International 69 (2014) 28–39
9. Department of Civil Engineering, Degradation Kinetics of Diclofenac in Water by Fenton's Oxidation, Journal of Sustainable Energy & Environment 3 (2012) 173-176
10. IWW-Rheinisch-Westfaelisches Institut für Wasser. (2014.): Pharmaceuticals in the environment – the global perspective: Occurrence, effects, and potential cooperative action under SAICM
11. Bujas, N., Antolić, J., Medić, Đ., Stručni prikaz, Prijedlog europskog zakonodavstva o dopuni liste prioritenih i prioritenih opasnih tvari, Hrvatske vode 21 (2013) 86 328-332
12. Oaks, J.L., Gilbert, M., Virani M.Z., Watson, R.T., Meteyer, C.U., Rideout, B.A, Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan, Nature 427 (2004) 630-633

13. Hong, H.N., Kim, H.N., Park, K.S., Lee, S.K., Gu, M.B., Analysis of the effects diclofenac has on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) using real-time PCR, *Chemosphere* 67 (2007) 2115-2121
14. World Health Organisation, Pharmaceuticals in drinking-water, WHO (2012) 2-29
15. Timeco, Biološka obrada otpadnih voda, Vol. X 2 (2008) 114 – 116
16. <http://www.zelenaenergija.org/clanak/biolosko-prociscavanje-otpadnih-voda/410> (pristup 25.07.2016. 12:07)
17. Vujević, D., Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, disertacija, FKIT, Zagreb, (ožujak 2007) 38-39,
18. Lee, S.Y., Park, S.J., TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 19, Issue 6, 2013 1761–1769
19. Jović, F. Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kemija u industriji* 60 (2011) 387–403
20. Ivić, I., Galović, J., Heterogena fotokatalitička razgradnja terbutilazina u otpadnim vodama, Rad za rektorovu nagradu, FKIT, 2013.
21. M. Dostanić, J., Proučavanje fotodegradacije arilazo piridinskih boja, Doktorska disertacija, Beograd, 2012
22. Jukić, M., Đaković, S., Filipović-Kovačević, Ž., Kovač, V., Vorkapić-Furač, J., Dominantni trendovi “zelene” kemije, *Kemija u industriji* 54 (2005) 255–272
23. [https://hr.wikipedia.org/wiki/Titanijev\\_dioksid](https://hr.wikipedia.org/wiki/Titanijev_dioksid) (pristup 17.07.2016. 19:04)
24. Li, W., Ismat, S.S., Huang, C.-P., Jung, O., Ni, C., Metallorganic chemical vapor deposition and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Materials Science and Engineering B* 96 (2002) 247-253
25. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.3644.html> (pristup 27.07.2016.)
26. [https://en.wikipedia.org/wiki/Isopropyl\\_alcohol](https://en.wikipedia.org/wiki/Isopropyl_alcohol) (pristup 27.07.2016.)
27. Dey, G. R., Pushpa, K. K., Formation of different products during photo-catalytic reaction on TiO<sub>2</sub> suspension in water with and without 2-propanol under diverse ambient conditions, *Res. Chem. Intermed.*, 33 (2007) 631–644



28. Ndjou'ou, A. C., Bou-Nasr, J., Cassidy, D., Effect of Fenton Reagent Dose on Coexisting Chemical and Microbial Oxidation in Soil, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2778-2783
29. Rodríguez, E. M., Márquez, G., Tena, M., M. Álvarez, P., Beltrán, F. J., Determination of main species involved in the first steps of TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin, *Applied Catalysis B: Environmental* 178 (2015) 44-53
30. Yu, H., Nie, E., Xu, J., Yan, S., Cooper, W.J., Song, W., Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments, *Water Res.* 47 (2013) 1909-1918
31. Nosaka, Y., Nosaka, A. Y., Identification and Roles of the Active Species Generated on Various Photocatalysts, poglavlje u P. Pichat, *Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications*, Wiley online library, 2013

## 6. ŽIVOTOPIS

Klaudija Obajdin, rođena 23.09.1993. godine u Požegi. Osnovnu školu završila 2009. godine u Požegi. Te godine upisuje Opću gimnaziju u Požegi i završava ju 2013. kada upisuje preddiplomski studij Ekoinženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.