Okolišni aspekti primjene nanokompozitnih fotokatalizatora uz simulirano Sunčevo zračenje za uklanjanje farmaceutika iz vode

Orehovački, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:149:684354

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Petra Orehovački

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja Petra Orehovački

Predala je izrađen diplomski rad dana: 29. lipnja 2017.

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Hrvoje Kušić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Sandra Babić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 4. srpnja 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Petra Orehovački

Okolišni aspekti primjene nanokompozitnih fotokatalizatora uz simulirano Sunčevo zračenje za uklanjanje farmaceutika iz vode

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

Članovi povjerenstva: 1. doc. dr. sc. Hrvoje Kušić
2. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić
3. prof. dr. sc. Sandra Babić

Zagreb, srpanj 2017.

Diplomski rad izrađen je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Hrvoju Kušiću na predloženoj temi, stručnom vodstvu, susretljivosti, te brojim savjetima tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se mag. ing. cheming. Marinu Kovačiću na susretljivosti, uloženom trudu, pruženoj pomoći pri eksperimentalnom dijelu rada i ugodnom radnom okruženju.

Zahvaljujem se i Hrvatskoj zakladi za znanost (HRZZ) koja je prepoznala važnost i financijski potpomogla realizaciju projekta "Istraživanje utjecaja na okoliš primjene nanomaterijala u pročišćavanju voda" u okviru kojeg je izrađen ovaj diplomski rad.

Veliko hvala mojoj obitelji koja mi je bila bezuvjetna podrška tijekom cjelokupnog studiranja.

SAŽETAK

Farmaceutici su spojevi koji se upotrebljavaju za liječenje ili sprječavanje bolesti ljudi i životinja te kao promotori rasta u veterinarskoj medicini. Zbog raširene uporabe nađeni su u ispustima nakon obrade otpadnih voda, površinskim vodama, tlu i vodovodnoj vodi. Jedan od najčešće detektiranih farmaceutskih spojeva u okolišu je diklofenak (DCF), nesteroidni protuupalni lijek, koji se lako bioakumulira u tkivima vodenih organizama. Kako bi se spriječio daljnji štetan utjecaj farmaceutika, pa tako i diklofenaka, potrebno je razvijati nove sustave za obradu, koji su ponekad i kombinacije već postojećih sustava. Kao učinkovito i relativno jednostavno rješenje su napredni oksidacijski procesi koji, često u kombinaciji sa biološkom obradom, mogu u potpunosti razgraditi farmaceutike u vodama. Među njima, heterogena fotokataliza je vrlo obećavajuća metoda, a može se koristiti za razgradnju različitih organskih onečišćivala u vodi i zraku.

Cilj ovog rada bilo je istražiti promjene pokazatelja kakvoće vode tijekom fotokatalitičke razgradnje DCF-a uz TiO_2-SnS_2 fotokatalizator pod simuliranim Sunčevim zračenjem. Heterogeni TiO_2-SnS_2 fotokatalizator pripremljen je hidrotermalnom metodom, s masenim udjelom SnS_2 od 27,6%, s ciljem povećavanja fotokatalitičke aktivnosti i stabilnosti pod Sunčevim zračenjem u odnosu na TiO_2. Razgradnja diklofenaka u modelnoj otpadnoj vodi provođena je u različitim vremenskim intervalima kako bi se uspostavilo optimalno vrijeme provođenja reakcije, te postotak uklanjanja i konverzija diklofenaka i adsorbiranih nusprodukata u otopini.

Nakon provedene analize, rezultati su pokazali velik doprinos mehanizma adsorpcije kao i oksidativne razgradnje u ukupnoj učinkovitosti primjenjenog solar/TiO_2-SnS_2/H_2O_2 procesa sa 89,98% uklonjenog diklofenaka odnosno 64,07% uklonjenog ukupnog organskog ugljika. Ostvarena je 88,55%-tna konverzija DCF-a dok mineralizacija iznosi 34,86%. Solar/TiO_2-SnS_2/H_2O_2 proces proveden pri optimalnim uvjetima pokazuje povećanje biorazgradljivosti, ali i smanjenje toksičnosti nakon trajanja procesa od 3,5 sata.

Ključne riječi: farmaceutici, diklofenak, napredni oksidacijski procesi, Sunčevo zračenje, fotokatalizator TiO_2–SnS_2

ABSTRACT

Pharmaceuticals are used for the purpose of preventing or treating diseases in humans and animals, as well as growth promoters in veterinary medicine. Due to the widespread use, they are found in discharges after wastewater treatment, in surface waters, soil and tap water. One of the most frequently detected pharmaceutical compounds in the environment is diclofenac, a non-steroidal anti-inflammatory drug, which is easy bioaccumulated in the tissues of aquatic organisms. In order to prevent further adverse effects of pharmaceuticals, including diclofenac, it is necessary to develop new treatment systems, which are sometimes a combination of the existing system. As an effective and relatively simple solution are Advanced Oxidation Processes (AOPs) which, often in combination with biological treatment, can completely degrade pharmaceuticals in water. Among them, heterogeneous photocatalysis is a very promising method, which can be used for degradation of various organic pollutants in water and air.

The aim of this paper was to investigate the change of water quality indicator during photocatalytic degradation of DCF with a TiO_2-SnS_2 photocatalyst under simulated solar irradiation. The heterogeneous photocatalyst was prepared by a hydrothermal method, with a 27.6% weight fraction of SnS_2 within the photocatalyst, added with the aim of increasing photocatalytic activity and stability under solar irradiation. Degradation of diclofenac in model wastewater was carried out at various times to establish the optimum time of reaction and the percentage of removal and conversion of diclofenac and adsorbed by-products in solution.

After the analysis, the results showed a great contribution of the adsorption mechanism as well as the oxidative degradation in the total efficiency of the applied solar/TiO_2-SnS_2/H_2O_2 process with 89.98% of removed diclofenac and 64.07% of removed total organic carbon, respectively. The achieved conversion of DCF was 88.55% while the mineralization amounted to 34.86%. The Solar/TiO_2-SnS_2/H_2O_2 process performed under optimal conditions shows increased biodegradability, but also the reduction of toxicity after a 3,5 hour process.

Keywords: pharmaceuticals, diclofenac, Advanced Oxidation Processes, Solar irradiation, TiO_2–SnS_2 photocatalyst

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 2
2.1. Onečišćenje voda 2
2.1.1. Prioritetne tvari u vodi i nove onečišćujuće tvari 3
2.1.2. Farmaceutici 4
2.1.2.1. Diklofenak 8
2.2. Konvencionalne metode obrade vode 10
2.2.1. Fizikalni i fizikalno–kemijski procesi obrade otpadne vode 11
2.2.2. Biološki procesi obrade otpadne vode 12
2.3. Pokazatelji kakvoće vode i analitičke tehnike za njihovo praćenje 14
2.3.1. Određivanje komponenata u vodi tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti 14
2.3.2. Ukupni organski ugljik (UOU) 15
2.3.3. Spektrofotometrija 16
2.3.4. Kemijska i biokemijska potrošnja kisika 16
2.3.5. Toksičnost 17
2.4. Napredni oksidacijski procesi 19
2.4.1. Fotokatalitički napredni oksidacijski procesi 21
2.4.2. Fotokataliza uz TiO_2–SnS_2 24
3. EKSPERIMENTALNI DIO 27
3.1. Kemikalije 27
3.2. Instrumenti i analitičke metode 28
3.2.1. Određivanje pokazatelja kakvoće vode 28
3.2.2. Podešavanje pH otopine 30
3.2.3. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije H_2O_2 31
3.2.4. Određivanje toksičnosti pomoću bakterija *Vibrio fischeri* 31
3.3 Plan i provedba eksperimenta 32
3.3.1. Sinteza i imobilizacija tankih filmova TiO_2–SnS_2 fotokatalizatora 32
3.3.2. Uklanjanje diklofenaka iz vode pod simuliranim Sunčevim zračenjem 33
4. REZULTATI I RASPRAVA 35
5. ZAKLJUČAK 42
6. POPIS SIMBOLA 43
7. LITERATURA 44
ŽIVOTOPIS 51

1. UVOD

Industrijske otpadne vode predstavljaju posebnu opasnost za okoliš, budući da nerijetko sadrže štetne i toksične tvari organskog i anorganskog podrijetla koje imaju izrazito negativan utjecaj na prijemnike takvih otpadnih voda. Osim što prilikom razgradnje troše kisik u vodi, anorganska i organska onečišćivala u velikim, ali i u vrlo malim koncentracijama mogu uzrokovati akutno i kronično trovanje živih organizama, što za posljedicu ima narušavanje osjetljive ravnoteže ekosustava. Zbog toga su kvaliteta industrijskih otpadnih voda i maksimalno dopuštene količine opasnih i toksičnih spojeva u vodama regulirane zakonskim propisima. U Republici Hrvatskoj pokazatelji kakvoće industrijskih otpadnih voda koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje ili u površinske vodotokove te njihove granične vrijednosti uređene su Zakonom o zaštiti okoliša (NN 80/13), Zakonom o vodama (NN 153/09;63/11;130/11;56/13 i 14/14), Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13) te Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 73/13; 151/14).[1]

Posljednjih nekoliko godina, farmaceutici se smatraju jednim od vodećih problema okoliša zbog kontinuiranog unosa i velike postojanosti u vodnom ekosustavu čak i pri vrlo malenim koncentracijama.[2] Kao posljedica njihove široke primjene, veliki broj farmaceutika dospijeva iz otpadnih voda industrije, domaćinstva i bolnica u vodni okoliš.[3] Farmaceutici su dizajnirani s ciljem specifičnog djelovanja u biološkim sustavima te ukoliko dospiju u okoliš, predstavljaju problem zbog mogućeg štetnog djelovanja na pojedine organizme u ekosustavima.[4] Konvencionalni sustavi za obradu, uglavnom temeljeni na biološkoj obradi, pokazali su se neučinkovitima zbog kompleksne strukture farmaceutika. Također, većina farmaceutika je toksična za mikroorganizme pa dolazi do njihove djelomične ili potpune inhibicije.[5,6]

U vodnom okolišu, diklofenak (DCF) je jedan od najčešće detektiranih lijekova. Vrlo je često prisutan u efluentima postrojenja za obradu otpadnih voda i to u koncentracijama od 2 do 10 μg/L.[7] Nedavne studije pokazale su da konvencionalni postupci pročišćavanja vode ne mogu u potpunosti ukloniti DCF iz otpadnih voda, tako da se danas sve češće koriste napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOP) u tercijarnom dijelu obrade otpadnih voda,[7] budući da neselektivna reakcija hidroksilnih radikala pretvara toksične komponente u ugljikov dioksid, vodu i ostale anorganske netoksične tvari.[8]

2. OPĆI DIO

2.1. Onečišćenje voda

U prošlosti, ljudi su živjeli u manjim grupama, često u ruralnim područjima, i ispuštanje kućanske otpadne vode nije bilo toliko štetno. Međutim, povećanjem stanovništva u ruralnim područjima, ispuštanje i akumulacija kanalizacijskog otpada je vrlo brzo postala glavni problem sa aspekta zaštite okoliša, upravo zbog onečišćenja vode, zraka, tla i cjelokupnog okoliša.[9]

Do 1960. godine, najveći onečišćivači voda i vodnog okoliša bili su efluenti proizvodne i rudarske industrije. Tada su i zabilježene pojave bolesti kao Minamata bolest, uzrokovana metil-živom, te Itai-Itai bolest, najvjerojatnije kao posljedica trovanja kadmijem. Jedno od prioritetnih pitanja 70.-ih godina 20. stoljeća koje je trebalo riješiti bilo je postizanje standarda kakvoće vode kako bi očuvalo ljudsko zdravlje. Do 1980.-ih standardi zaštite okoliša za opasne tvari bili su uglavnom zadovoljeni.[10]

Globalno, industrijske otpadne vode su glavni uzrok onečišćenja voda.[11] One nastaju čišćenjem i pranjem strojeva, površina i podova i bez obzira na njihove male volumene, ove otpadne vode imaju vrlo visoku vrijednost KPK koja se kreće od 3200 do 50000 mg/L[12] i prisutnost takvih organskih spojeva je ograničavajući faktor za biološku obradu u uređajima za konvencionalne obrade otpadnih voda. Često se ova voda razrjeđuje 50 i više puta sa pitkom vodom prije ispusta, međutim za 21. stoljeće, ovakva metoda je neprihvatljiva.[13] Moderne industrije karakterizira stalan razvoj i nastajanje novih i inovativnih materijala i tehnologije kako bi se povećala učinkovitost procesa i smanjili ekonomski troškovi.[14] Oko dvije trećine ukupnog ispusta industrije odlazi u rijeke, jezera i mora, a čak 80% tih ispusta je neobrađeno.[15]

Primjena pesticida u poljoprivredi je uobičajeni način suzbijanja korova i smanjenja gubitka usjeva uzrokovanih insektima, mikrobima i ostalim nametnicima.[16] Pesticidi su specifični spojevi namijenjeni za suzbijanje nametnika i unaprjeđenje prinosa poljoprivrednih proizvoda, dok su herbicidi spojevi namijenjeni suzbijanju korova. Međutim, oni su vrlo toksični za žive organizme i teško razgradljivi. Korištenje pesticida i herbicida predstavlja i veliki rizik za kvalitetu vode u blizini poljoprivrednih površina, jer toksične tvari prolaze kroz tlo i onečišćuju površinske i podzemne vode. Mnogi herbicidi su toksični za ribe u vrlo malim

koncentracijama uzrokujući bubrežne i jetrene poteškoće.[17,18] Nadalje, uporaba pesticida i herbicida drastično se povećala u posljednja 4 desetljeća kako bi se unaprijedila poljoprivredna produktivnost. Prvi veliki propis za kontrolu opasnih tvari u vodnom okolišu je Direktiva 76/464/EEZ.[19]

Obrada i ispuštanje kanalizacijske vode jedan je najvažnijih okolišnih briga u razvijenim zemljama i zemljama u razvoju. Kanalizacijska voda puna je biorazgradive organske tvari, organskih i anorganskih tvari, toksičnih tvari i patogenih mikroorganizama, što dodatno otežava proces obrade.[20] Ispuštanje industrijskih i kućanskih voda u vodne objekte može uzrokovati fizikalno-kemijske i biološke promjene u vodi, nepovratno utjecati na okoliš, a samim time i mijenjati njenu kvalitetu.[21]

2.1.1. Prioritetne tvari u vodi i nove onečišćujuće tvari

Prioritetne liste onečišćujućih tvari objavljene su kako u Europskoj uniji, tako i u Agenciji za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih država (engl. *United States Environmental Protection Agency*, USEPA) koje ukazuju na postojanost različitih kemikalija prisutnih u otpadnim i oborinskim vodama i koje mogu predstavljati opasnost za žive organizme u površinskim vodama.[22]

Početkom 2012. godine, Europska komisija je predložila direktivu u području kontrole i identifikacije prioritetnih tvari koja nadopunjuje Okvirnu direktivu o vodama (ODV) 2000/60/EZ i Direktivu 2008/105/EZ o standardima kakvoće okoliša. Dvije spomenute Direktive, uz Direktivu 2009/90/EZ, koja utvrđuje tehničke specifikacije za kemijske analize i praćenje stanja voda, određuju osnovne zahtjeve na ovom području. Nakon opsežnih konzultacija i rasprava, sukladno ustaljenoj proceduri, nova Direktiva 2013/39/EU o prioritetnim tvarima u području vodne politike usvojena je u kolovozu 2013. godine. Okvirna direktiva o vodama, kao krovni dokument na nivou Europske zajednice u području vodne politike, uspostavlja, između ostalog, i osnovne principe zaštite voda od onečišćenja. Strategija sprečavanja onečišćenja voda uključuje i listu od 33 prioritetne tvari ili grupe tvari koje predstavljaju značajan rizik za vodni okoliš, a navedene su u Dodatku X ODV-a. Neke tvari sa liste su, zbog karakteristika postojanosti u okolišu, bioakumulativnosti i toksičnosti (PBT svojstava), dodatno označene kao prioritetne opasne tvari. Prema zahtjevima ODV-a, za sve tvari iz Dodatka X zemlje članice moraju uspostaviti programe kontrole emisija i mjera

kojima će se smanjiti i/ili potpuno obustaviti ispuštanje u vodni okoliš. Direktiva 2008/105/EZ uspostavlja Standarde o kakvoći vode (SKVO) za spomenute tvari kao i za 8 drugih onečišćujućih tvari identificiranih u „starim" direktivama o opasnim tvarima koje su pridodane ovoj listi i tako regulirane na području cijele Europske zajednice.[23] U novoj Direktivi 2013/39/EU popis prioritetnih tvari se povećava sa 33 na 45 koje vrijede od 22. prosinca 2018. s ciljem postizanja dobrog kemijskog stanja površinskih voda s obzirom na te tvari do 22. prosinca 2027. te s ciljem sprječavanja pogoršanja kemijskog stanja tijela površinskih voda s obzirom na te tvari.[24]

Prioritetne opasne tvari su opasne tvari ili skupine opasnih tvari koje predstavljaju značajnu opasnost za vodni okoliš te su posebno utvrđene kao prioritetne. Prioritetne tvari u vodama određene su na osnovi toksičnosti, nerazgradljivosti i bioakumulacije. Za prioritetne tvari utvrđen je Standard kakvoće vodnoga okoliša (SKVO).[25]

Pojam „novih onečišćujućih tvari" podrazumijeva spojeve kojima se do sada nije pridavalo značenje kao onečišćivalima i koji se sve više ispuštaju u okoliš u količinama koje bi mogle predstavljati potencijalnu opasnost za ekosustav te za koje ne postoji zakonska regulativa o njihovu ispuštanju u okoliš.[26] 2013. godine Direktiva Europske Unije 2013/39/EU predlaže povećanu pozornost na praćenje i mogućnosti obrade grupe od 45 prioritetnih tvari kako bi se zaštitio vodni okoliš i ljudsko zdravlje. U toj Direktivi se nalaze i dva farmaceutika, nesteroidni protuupalni lijek diklofenak (DCF) i sintetički hormon 17-α-etinilestradiol (EE2), te prirodni hormon β-estradiol (E2) pri čemu se preporučuje da se oni uvrste u tzv. „watch" listu u kojoj se nalazi 10 spojeva ili grupa spojeva koje nadzire Europska unija. Uz navedene spojeve (DCF, EE2 i E2), u „watch" listu su uključena i tri makrolidna antibiotika (azitromicin, klaritromicin i eritromicin), neki pesticidi (metiokarb, oksidiazon, imidakloprid, tiametoksam, klotianidinin, acetamiprid i trialat), UV-filter (2-etilheksil-4-metoksicinamat) te antioksidans (2,6-di-tert-butil-4-metilfenol) često korišten kao dodatak hrani.[27]

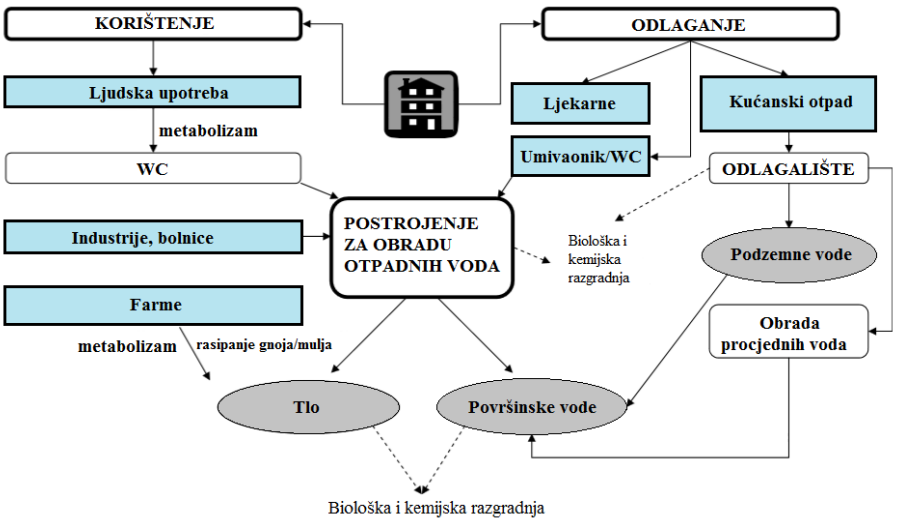
2.1.2. Farmaceutici

Farmaceutski aktivni spojevi su kompleksne molekule s različitim funkcijama i različitim fizikalno-kemijskim i biološkim svojstvima. Razlog njihovog razvoja i upotrebe leži u njihovoj specifičnoj biološkoj aktivnosti. Mnogi od njih su polarni spojevi. Molekulska

masa ovakvih spojeva je najčešće od 200 do 1000 Da, pa se najčešće nazivaju i „male molekule“ koje se u zadnje vrijeme sve više istražuju i pronalaze u okolišu. One su dijelovi grupe spojeva koje nazivamo „mikroonečišćivala“ jer se najčešće nalaze u vodnom okolišu u koncentracijama u rasponu od nekoliko ng/L do nekoliko μg/L.[28]

Pri pronalaženju, razvoju i nastanku novog lijeka, potrebno je poznavati topljivost samog lijeka koja se često izražava preko koeficijenta oktanol/voda. [29] Koeficijent oktanol/voda (K_{OW}) je omjer koncentracije određenog spoja u oktanolu u odnosu na koncentraciju istog spoja u vodi kada su faze u ravnoteži. Pošto se koeficijent K_{OW} kreće u nekoliko redova veličine, obično se izražava u logaritamskog formi (log K_{OW}).[30] Generalno, nesteroidni protuupalni lijekovi kao što su diklofenak i ibuprofen imaju vrijednost log K_{OW} veću od 3 i mogu imati sposobnost bioakumulacije u tkivima organizama.[37] Nadalje, potrebno je razvijati nove postupke obrade koje omogućuju razgradnju ne samo diklofenaka nego i nusprodukata nastalih razgradnjom koji također mogu biti vrlo štetni za ljude i okoliš.[39]

Farmaceutici su definirani kao lijekovi korišteni za prevenciju ili liječenje bolesti ljudi i životinja (nesteroidni protuupalni lijekovi, analgetici, antibiotici, antiepileptici i regulatori masnoća u krvi), dok se proizvodi za osobnu njegu (engl. *Personal Care Products*, PCPs) najčešće koriste za poboljšanje kvalitete svakodnevnog života, što uključuje kreme, ruževe, šampone, boje za kosu, dezodoranse i paste za zube, a zajednički farmaceutici i PCP-i se nazivaju *Pharmaceutical and Personal Care Product,* PPCPs. Posljednjih nekoliko godina, došlo je do povećanja svijesti o nenamjernoj prisutnosti PPCP-a u različitim dijelovima vodnog okoliša (npr. voda, sedimenti, itd.) pri koncentracijama koje mogu izazvati štetne posljedice za zdravlje vodenih organizama. Zato se ovom problemu posvećuje sve više pažnje jer se PPCP-i sve češće koriste u medicini i veterini, što u konačnici rezultira njihovim kontinuiranim otpuštanjem u okoliš. Ovi spojevi su sintetizirani tako da imaju specifičan način djelovanja i većina ih je postojana u tijelu. Identificirani su u vrlo niskim koncentracijama u mnogim zemljama i u različitim uzorcima vode, npr. kanalizacijskoj, površinskoj, morskoj i podzemnoj vodi, prikazano na Slici 1.[31,32,33]



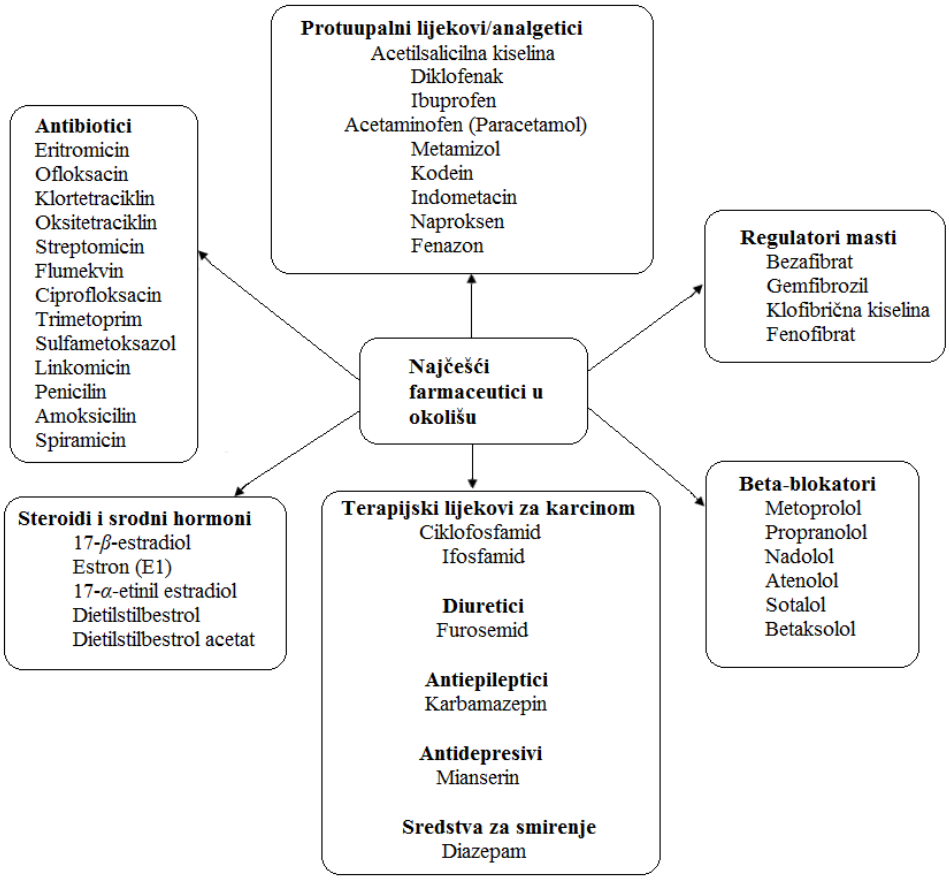
Slika 1. Izvori i načini zbrinjavanja farmaceutskih spojeva u okolišu.[33]

Kao što je i očekivano, farmaceutici se nalaze u otpadnim vodama bolnica. Iako su koncentracije farmaceutika u ovim otpadnim vodama puno veće od onih u komunalnim otpadnim vodama, udio bolničkih otpadnih voda u cjelokupnoj otpadnoj vodi je razmjerno mali. Što se tiče kućanstava, lijekovi kojima je istekao rok trajanja često se izlijevaju u odvod, a ukoliko se odlažu zajedno sa kućanskim otpadom, završavaju na odlagalištu i postaju dijelom procjednih voda koje kasnije mogu onečistiti površinske i podzemne vode.[28]

Ponašanju i sudbini farmaceutskih spojeva u okolišu do nedavno pridavala se manja pozornost. Detekcija farmaceutika u vodnom okolišu ovisi o velikom broju faktora, kao što je upotrjebljena količina farmaceutika, metabolizam farmaceutika, biorazgradljivost i fizikalno-kemijska svojstva. Općenito gledajući, tri kisela farmaceutska spoja, klofibrična kiselina, ibuprofen i diklofenak, pokazuju drugačije djelovanje u vodnom okolišu. Ibuprofen se učinkovito razgrađuje na uređajima za obradu otpadnih voda, međutim druga dva spoja prolaze kroz sustav obrade uvelike nepromijenjeni. Klofibrična kiselina je svakako najpostojaniji spoj od navedena tri, pri čemu je čak i detektiran u otvorenom moru.[34]

Aromatski spojevi predstavljaju bitan dio cjelokupne proizvodnje kemikalija diljem svijeta. Ispuštanjem u okoliš bilo kao plinova ili otpadnih voda, ovi spojevi predstavljaju veliku opasnost za ekosustav. Vrlo dobro je poznato da su ova organska onečišćivala vrlo toksična za ljude a mnoga od njih su izuzetno postojana u okolišu. Razgradnja aromatskih spojeva u okolišu može se odvijati biološkim ili kemijskim procesima uz dodatak

oksidacijskih sredstava koja su molekule (npr. ozon, klor) ili radikali (npr. hidroksilni radikali OH•). Osim razgradnje u vodi, hlapivi organski spojevi mogu dospjeti u atmosferu gdje im je poluživot uglavnom kontroliran reakcijom razgradnje pomoću OH• i/ili O_3 tijekom dana i NO_3• tijekom noći.[35]



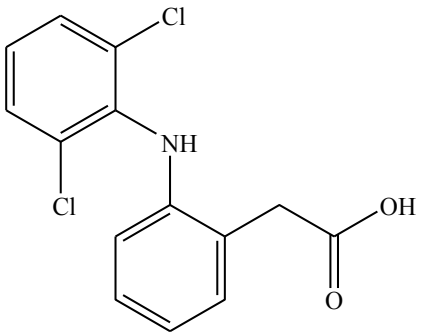
Slika 2. Najčešći farmaceutici u okolišu.[33]

Antibiotici su do sad najuspješniji razvijeni lijekovi koji se koriste za poboljšanje ljudskog zdravlja. Također, sve češće se upotrebljavaju za prevenciju i liječenje bolesti biljaka i životinja. Zbog takve česte upotrebe, velike količine antibiotika se svakodnevno ispuštaju u ekosustav. Činjenica je da se antibiotik, bilo u ljudskom, životinjskom ili biljnom organizmu, samo djelomično metabolizira i zatim ispušta u obliku izlučevina, što se ili odvodi na postrojenje za obradu voda ili se direktno ispušta u vodu ili tlo. Osim toga, antimikrobni spojevi koriste se u uzgoju ribe pri čemu se direktno unose u vodu što za posljedicu ima visoku koncentraciju antimikrobnih spojeva u vodi te obližnjem sedimentu. Ukupni rezultat

toga su visoke koncentracije antibiotika detektirane u pitkoj vodi, rezultirajući smanjenjem kvalitete vode. Antibiotici su nisko biorazgradivi i visoko toksični, a neki su mutageni ili karcinogeni. U Europi i SAD-u prati se pojava, ponašanje i sudbina farmaceutika u riječnim, podzemnim vodama, vodama za piće i dr., a njihove koncentracije se kreću u rasponu od nekoliko ng/L do nekoliko μg/L.[5]

2.1.2.1. Diklofenak

Diklofenak (prema IUPAC-u 2-(2-((2,6-diklorofenil)amino)fenil)octena kiselina), derivat je feniloctene kiseline, često se koristi u liječenju ljudi kao analgetik, antireumatik i lijek protiv aritmije. Pripada u skupinu nesteroidnih protuupalnih lijekova (engl. *non-steroidalanti-inflammatory drugs*, NSAIDs). Oralnim uzimanjem apsorpcija je vrlo brza i kompletna. Lijek se često koristi za ublažavanje simptoma artritisa (osteoartritis, reumatoidni artritis, ankilozantni spondilitis) i akutne mišićne boli. Na tržištu se nalazi u obliku slobodne kiseline, te natrijeve i kalijeve soli. Dokazano je i da ima bržu apsorpciju i brže analgetsko djelovanje od ostalih lijekova. Velik dio lijeka se u potpunosti metabolizira u ljudskom organizmu, međutim 15% diklofenaka se sekretom izlučuje nepromijenjeno. Diklofenak je detektiran u rijekama i posebno u pritocima jezera, ali je prisutan u mnogo manjim koncentracijama na izlazu iz tih istih jezera. Procijenjeno je da se više od 90% diklofenaka razgradi prolaskom kroz jezerske vode. [35,36,37,38,39]



Slika 3. Kemijska struktura diklofenaka.

Koncentracije diklofenaka u otpadnoj vodi najčešće se kreću od 0,14 do 1,48 μg/L.[40] Iako je vjerojatnost bilo kojeg oblika kratkoročnog rizika za ljudsko zdravlje nakon ispuštanja u okoliš niska, nedavne studije povezuju povećanu smrtnost supova na sjeveru Indije upravo zbog diklofenaka. Štoviše, ptice su uginule od zatajenja bubrega nakon što su se hranile leševima stoke koja je prije smrti liječena diklofenakom. Iako su detektirane koncentracije u okolišu puno manje od koncentracija koje se koriste za liječenje ljudi (od 420 mg/L do > 2000 mg/L), ribe i ostali vodeni organizmi mogu biti izloženi puno većim koncentracijama usred djelovanja bioakumulacije.[41]

2.2. Konvencionalne metode obrade vode

Premda su količine otpadnih voda koje nastaju u farmaceutskoj industriji relativno male u odnosu na ukupne količine otpadne vode, općenito su vrlo složenog sastava, često toksične, obojene i neugodna mirisa. Opterećene su visokim sadržajem organskih, ali i anorganskih tvari, te ih karakteriziraju visoke vrijednosti kemijske (KPK) i biokemijske potrošnje kisika (BPK_5), ukupnog organskog ugljika (UOU), ukupnih otopljenih tvari (TDS) te pH vrijednošću od 3 do 11. Zbrinjavanje takvih voda vrlo je specifično i složeno te redovito zahtijeva kombinaciju različitih postupaka obrade kako bi ove vode zadovoljile propisanim zakonskim kriterijima za ispust u okoliš i učinile neškodljivim za okoliš. Olakotna okolnost otpadnih voda farmaceutske industrije je njihov relativno poznati sastav, zbog čega je moguća ciljana obrada voda kako bi se zadovoljili zakonom propisani uvjeti.[1]

Svojstva otpadne vode mogu se klasificirati kao kemijska, fizikalna i biološka. U Tablici 1. nalaze se uobičajeni parametri korišteni u procjeni kvalitete vode.[42]

Tablica 1. Fizikalni, kemijski i biološki parametri vode[42]:

Fizikalni	Boja, miris, čvrste tvari, temperatura, apsorbancija, prozirnost, zamućenost (turbiditet)
Anorganski kemijski	Amonijak, nitrati, nitriti, organski dušik, ukupni fosfor, anorganski fosfor, organski fosfor, metali, alkalitet, pH, otopljeni kisik
Organski kemijski	BPK_5, KPK, TOC, specifični organski spojevi
Biološki	Bakterije, helminti (plošnjaci, oblići), protozoe, virusi

Fizikalni parametri prvenstveno se odnose na organoleptička svojstva same vode. Mnogi kemijski parametri (organski i anorganski) imaju štetan utjecaj na zdravlje, dok je mikrobiološka kvaliteta vode povezana isključivo s biološkim karakteristikama.[42]

U obradi otpadne vode postoji nekoliko stupnjeva obrade:

1. »*Prethodno pročišćavanje*« je predobrada otpadnih voda (tehnoloških, rashladnih, procjednih i oborinskih onečišćenih voda i ostalih otpadnih voda) u skladu sa zahtjevima za ispuštanje otpadnih voda u sustav javne odvodnje.
2. »*Prvi stupanj (I) pročišćavanja*« je obrada komunalnih otpadnih voda fizikalnim i/ili kemijskim postupkom koji obuhvaća taloženje suspendiranih tvari ili druge postupke u

kojima se BPK_5 ulaznih otpadnih voda smanjuje za najmanje 20% prije ispuštanja, a ukupne suspendirane tvari ulaznih otpadnih voda za najmanje 50%.

3. »*Drugi stupanj (II) pročišćavanja*« je obrada komunalnih otpadnih voda postupkom koji općenito obuhvaća biološku obradu sa sekundarnim taloženjem i/ili druge postupke.
4. »*Treći stupanj (III) pročišćavanja*« je stroža obrada komunalnih otpadnih voda postupkom kojim se uz drugi stupanj pročišćavanja postižu zahtjevi za i/ili fosfor i/ili dušik i/ili mikrobiološke pokazatelje i/ili druge onečišćujuće tvari u cilju zaštite osjetljivih područja, odnosno postizanja ciljeva kakvoće voda prijemnika.[43]

2.2.1. Fizikalni i fizikalno–kemijski procesi obrade otpadne vode

Fizikalni procesi pročišćavanja otpadnih voda podrazumijevaju metode za uklanjanje grubih i plivajućih tvari iz otpadnih voda pomoću rešetki i sita raznih dimenzija. Uklanjanje plivajućih tvari podrazumijeva postavljanje grubih i finih rešetki i sita kako bi se uklonile najgrublje čestice iz otpadne vode (ostaci hrane, plastika, staklo, metal, tekstil, papir). Postupak ujednačavanja važan je kako bi se poboljšala učinkovitost rada uređaja za pročišćavanje jer tijekom dana dolazi do velikih oscilacija u protoku otpadne vode. Miješanjem se ostvaruje bolji kontakt sadržaja s kemijskim tvarima koje se ciljano doziraju. Za uklanjanje čvrstih tvari iz otpadne vode taloženjem, najčešće se koriste gravitacijski taložnici. U pjeskolovima i mastolovima odvija se zajedničko taloženje pijeska i flotacija masti i ulja, koji zbog manje gustoće od vode, isplivavaju na površinu. Tijekom filtracije, na sloj odgovarajućeg adsorbensa (najčešće aktivnog ugljena) vežu se otopljene i koloidne tvari.[44,45]

Koagulacija je proces u kojem koloidne čestice, suspendirane u nekom kapljevitom sustavu, oblikuju nakupine koje sadrže više čestica. Kada takve nakupine postignu određenu veličinu, zbog djelovanja sile teže, talože se i izdvajaju iz disperzne faze. Vremensko razdoblje u kojem su koloidni sustavi stabilni može iznositi od nekoliko sekundi do nekoliko godina.[46] Uglavnom se koriste anorganski koagulanti na bazi željeza ($FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$) i aluminija ($Al_2(SO_4)_3$). Poznati su i aluminijevi polimeri – tzv. polialuminijevi kloridi (PAC). Flokulacija je proces oblikovanja velikih flokula od sitnih, destabiliziranih koloidnih čestica, stvaranjem povećanog gradijenta brzine u masi vode. Koagulacija i flokulacija su dva međusobno ovisna procesa.[45] Za određivanje optimalnih parametara koagulacije/flokulacije

pri obradi otpadne vode najšire upotrebljavani postupak je metoda „jar test“ kojom se brzo i ekonomično mogu dobiti važni podaci za projektiranje postrojenja te vođenje i modeliranje procesa u industrijskom mjerilu. Prednost procesa koagulacije/flokulacije je njeno relativno jednostavno izvođenje i kratkoća vremena potrebna za provođenje procesa. Glavni nedostatak je velika količina nastalog mulja koji predstavlja sekundarni otpad i kojeg je potrebno naknadno zbrinjavati što iziskuje dodatna financijska sredstva.[46]

Odvajanje suspendiranih tvari (čvrstih i kapljevitih) podizanjem uz pomoć finih mjehurića na površinu naziva se flotacija. Ovaj postupak separacije suspendiranih tvari je pogodan za tvari manje gustoće od gustoće vode, ali se flotacijom mogu odvojiti i tvari veće gustoće od vode. Flotacija se koristi kao alternativna metoda drugim separacijskim postupcima: sedimentaciji, centrifugalnoj separaciji, filtraciji i slično, od kojih je često ili efikasnija ili ekonomski prihvatljivija. Nakon primarnog bistrenja (taloženja) slijedi filtracija preko različitih filtracijskih materijala: kvarcni pijesak, antracit, lava, aktivni ugljen, koks, bentonit i dr.[45]

Kemijska oksidacija se provodi uz primjenu jakih oksidacijskih sredstava kao što su O_3, H_2O_2, O_3/H_2O_2, klorni spojevi i dr. Kemijskom oksidacijom se djeluje dezinfekcijski na otpadnu vodu. Učinkovitost joj ovisi o količini suspendiranih tvari, količini i vrsti upotrijebljenog sredstva, vremenu kontakta, stupnju miješanja i hidrodinamičkim karakteristikama reaktora. Danas se koriste metode kloriranja, ozoniranja, UV-dezinfekcije i kloriranje (NaOCl, $Ca(OCl)_3$).[45]

2.2.2. Biološki procesi obrade otpadne vode

Biološke tehnologije mogu se koristiti za obradu otpadnih voda u kojima se nalaze organske tvari jer se one mogu biološki razgraditi ako se uspostave odgovarajuće mikrobne zajednice, te održavaju i kontroliraju iste. Učinak i stabilnost biološke obrade ovisi o međudjelovanju živih organizama, uključujući bakterije, gljivice, alge i protozoe. Biološki procesi dizajnirani za obradu otpadne vode moraju sadržavati dovoljno biomase da bi se otopljeni i suspendirani organski otpad mogao metabolizirati. Za uspješan proces biološke obrade, moraju se zadovoljiti sljedeći uvjeti: tip i koncentracija organskog otpada, vlaga, pH, temperatura, potrebne hranjive tvari te odsutnost toksičnih i inhibitorskih spojeva. Dobro

razumijevanje i poznavanje mikrobiološkog rasta je vrlo bitno za ekoinženjere i znanstvenike kako bi se što bolje dizajniralo i upravljalo sustavima za biološku obradu.[47]

Biološki procesi sadrže mikroorganizme koji su ili suspendirani u otpadnoj vodi ili pričvršćeni za neki medij. Većina suspendiranih procesa koristi aktivni mulj ili neku njegovu modifikaciju. Mikroorganizmi u otpadnoj vodi koriste organski ugljik, zajedno sa dušikom, fosforom i ostalim elementima u tragovima, za proces razmnožavanja. Heterotrofne bakterije koriste organsku tvar kao izvor energije i ugljika. Oksidacijom organske tvari stvara se energija koja se pohranjuje u stanicama mikroorganizma, a dio organske tvari koristi se za stvaranje nove biomase. Većina mikroorganizama su bakterije koje se razmnožavaju binarnim cijepanjem, odnosno dijeljenjem stanice na dvije jednake jedinke. Jednadžba (1) prikazuje kako se organska tvar oksidira u svrhu dobivanja energije, a jednadžba (2) kako se organska tvar sintetizira u novu mikrobnu stanicu, prikazanu formulom ($C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P$).[48]

$$Organska\ tvar + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + Energija \quad (1)$$

$$Organska\ tvar + O_2 + N + P \rightarrow C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P \quad (2)$$

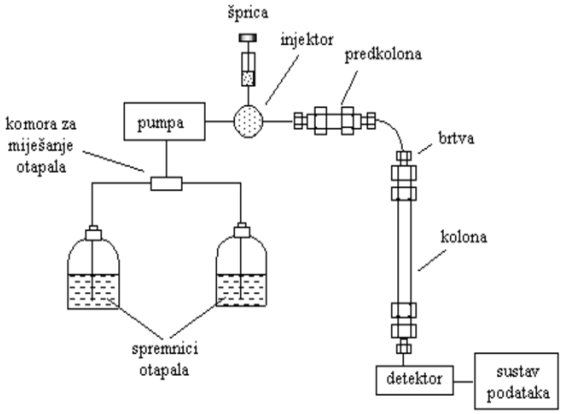
Nažalost, u ovim otpadnim vodama često postoji skupina produkata koja nije biorazgradljiva. Prema tome, potrebno je koristiti mnogo efikasnije sustave: stripiranje zrakom, adsorpcija na aktivni ugljen, spaljivanje, ozonizacija i oksidacija kako bi se uspješno uklonio takav otpad.[49]

2.3. Pokazatelji kakvoće vode i analitičke tehnike za njihovo praćenje

Kakvoća vode ocjenjuje se nizom pokazatelja, koji se odnose na fizikalne parametre, poput boje, električne vodljivosti, temperature, turbiditeta i saliniteta dok se kemijski parametri odnose na pH, koncentraciju otopljenog kisika, određenih kationa i aniona, ukupno otopljenih tvari; ukupnog organskog ugljika, biokemijsku i kemijsku potroške kisika te koncentraciju nespecifičnih i specifičnih organskih onečišćivala poput organskih halogena te famaceutskih mikroonečišćivala.

2.3.1. Određivanje komponenata u vodi tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *High performance liquid chromatography*, HPLC) postala je dominantna analitička tehnika u farmaceutskoj, kemijskoj i prehrambenoj industriji, kao i u ekoinženjerskim laboratorijima, u kliničkoj kemiji za kontroliranje terapeutskih lijekova te bioanalizi.[50] HPLC je kromatografska tehnika za analizu i separaciju smjese spojeva. U kontekstu određivanja pokazatelja kakvoće vode, koristi se za identifikaciju i kvantifikaciju organskih mikroonečišćivala u vodi. Otopina uzorka se injektira u mobilnu fazu i potom putuje kroz kolonu, punjenu stacionarnom fazom, pod visokim pritiskom. Interakcija uzorka i mobilne faze sa stacionarnom fazom određuje brzinu eluiranja i separaciju molekula u uzorku, pa se komponente eluiraju sa kolone različitom brzinom. Razdjelna kromatografija dijeli se na kromatografiju normalnih i obrnutih faza, a 75% svih odjeljivanja ubrajamo u kromatografiju obrnutih faza. Osnovni konstrukcijski dijelovi u HPLC kromatografu su rezervoar za otapala pokretne faze, pumpa, injektor, po mogućnosti predkolona, kolona za odjeljivanje i detektor (Slika 4.).



Slika 4. Shema rada HPLC-a.

2.3.2. Ukupni organski ugljik (UOU)

Ukupni organski ugljik (engl. *Total Organic Carbon*, TOC) izraz je za mjeru organskih stranih tijela na bazi ugljika u vodenom sustavu. Organsko onečišćenje može potjecati iz niza različitih izvora jer su organski onečišćivači spojevi poput šećera, alkohola, nafte, itd. TOC analizator (Slika 8.) služi za mjerenje koncentracije ugljika u uzorcima vode. Radi na principu samostalnog uzimanja mikrolitarskih količina vode za ispitivanje, njihovom katalitičkom spaljivanju u peći pri čemu se uzorak pretvara u plinovito stanje (CO_2), te prolaskom nastalih plinova kroz infracrveni detektor bilježi nastalu količinu istog. Daljnjim računalnim konverzijama koji se nalaze u instrumentu dobivamo rezultate sadržaja ugljika sadržanog u uzorku. Instrument ima mogućnost određivanja 4 (četiri) različite modifikacije otopljenog ugljika u vodi i to:

1. ukupni ugljik (TC – total carbon),
2. anorganski ugljik (IC – inorganic carbon),
3. NPOC –non-purgeable organic carbon koji se naziva ukupni organski ugljik (TOC – total organic carbon), organski ugljen zaostao u zakiseljenom uzroku nakon pročišćavanja uzorka plinom.

Za pripremu uzorka koristi se samo zakiseljavanje na pH 2 – 3 kojim se anorganski dušik u obliku hidrogenkarbonata i karbonata prevede u CO_2 koji se zatim na instrumentu otplini sintetskim zrakom.[51]

2.3.3. Spektrofotometrija

Spektrofotometrija je način određivanja koncentracije tvari u uzorku temeljem mjerenja količine zračenja (UV ili vidljiva svijetlost) koju je uzorak apsorbirao na određenoj valnoj duljini. Zraka prolazi kroz uzorak te se mjeri intenzitet zračenja koje je prošlo kroz analizirani uzorak i uspoređuje sa intenzitetom upadnog zračenja (Beer-Lambertov zakon). Spektrofotometrija je jednostavna, brza, umjereno specifična te primjenjiva na male koncentracije spoja u uzorku.[52] Intenzitet apsorbiranog zračenja u uzorku je proporcionalan koncentraciji tvari koja se određuje. Mjerenja se obavljaju pomoću spektrofotometra (Slika 11.), uređaja za mjerenje intenziteta svjetlosti, koji mjeri intenzitet kao funkciju valne duljine izvora zračenja. Primjenjuje se za određivanje tzv. UV254 parametra, koji je izravna indikacija prisutnosti organskih onečišćivala u vodi te za specifičnu detekciju i kvantifikaciju obojenih spojeva.

2.3.4. Kemijska i biokemijska potrošnja kisika

Kemijska potrošnja kisik (KPK), biokemijska potrošnja kisika (BPK) i ukupni organski ugljik (UOU) su tri glavna pokazatelja koja se koriste u određivanju organskog onečišćenja u vodenim sustavima. Među njima, određivanje pomoću KPK je brže i jednostavnije od određivanja pomoću BPK, te zahtjeva manje opreme od određivanja UOU.[53]

KPK (kemijska potrošnja kisika) je veličina koja označava količinu kisika potrebnu za potpuno oksidaciju organskih i anorganskih tvari u otpadnoj vodi, a izražava se kao masena koncentracija kisika potrebna za oksidaciju otopljene tvari u 1 L vode u smjesi kromne i sulfatne kiseline. Unatoč širokoj upotrebi, tradicionalna metoda ima nekoliko nedostataka: dugotrajni proces analize (otprilike 2 h), vrlo pažljivo rukovanje (kako bi se smanjila vjerojatnost pogreške) te skupi (npr. Ag_2SO_4) i vrlo otrovni reagensi (npr. Hg (II) i Cr (VI)).[54] Pored toga, konvencionalnom KPK metodom teško je procijeniti vrijednost organskog onečišćenja u vodama pri koncentracijama manjim od 10 mg/L, pa se ne može primjenjivati u analizi podzemnih voda (voda za piće i voda iz slavine).[53]

Biokemijska potrošnja kisika (BPK) je najstarija i najčešće korištena metoda za određivanje biorazgradivih organskih spojeva u vodi i otpadnoj vodi, a koristi se još od 1870. godine.[55] BPK_5 (biokemijska potrošnja kisika) je veličina koja označava količinu kisika

potrebnu da se razgradi organska tvar u 1 L otpadne vode, pomoću aerobnih bakterija, na temperaturi 20 ºC tijekom 5 dana.[56] Ukoliko se u uzorku vode nalaze toksične tvari, dolazi do inhibicije mikroorganizama i smanjenje biokemijske potrošnje kisika. Također, često se laboratorijski uvjeti za određivanje BPK_5 razlikuju od onih u vodnom okolišu.[57] BPK ima dvije faze razgradnje: ugljična i dušična. Prva predstavlja utrošak kisika za konverziju organskog ugljika u ugljikov dioksid, a drugi konverziju amonijaka, nitrata i nitrita.[55]

Općenito, mikrobna oksidacija organske tvari koja rezultira smanjenjem kisika može se prikazati temeljnim kvantitativnim odnosom:[55]

$$C_nH_aO_bN_c + \left(n + \frac{a}{4} - \frac{b}{2} - \frac{3}{4}c\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + \left(\frac{a}{2} - \frac{3}{2}c\right)H_2O + cNH_3 \quad (3)$$

2.3.5. Toksičnost

Biotestovi toksičnosti postali su sve važniji u procjeni utjecaja onečišćenja u zemaljskom i vodnom okolišu. Bakterijski toksikološki testovi imaju nekoliko prednosti u odnosu na tradicionalne biološke analize s višim biljkama i životinjama. Bakterije imaju jednostavnu morfologiju, velike omjere površine i volumena, a zbog brze diobe može se koristiti veći broj mikroorganizama u pojedinačnim ispitivanjima uz male troškove ulaganja. Mjerenje emitirane svjetlosti morskih bakterija omogućuje jednostavno i brzo mjerenje toksičnosti jer je bioluminescencija izravno povezana s metaboličkim djelovanjem bakterije. Stoga su, tijekom posljednja dva desetljeća, procjene toksičnosti bioluminiscentnim bakterijama postale vrlo popularne zbog brze i relativno jeftine metode.[58]

Najčešće korišteni biološki test sa bioluminiscentnim bakterijama je Microtox test akutne toksičnosti. Biotest Microtox mjeri smanjenje emitiranja svjetlosti morskih bakterija *Vibrio fischeri* nakon izlaganja ispitivanom uzorku. Efektivna koncentracija kemikalije ili ispitivanog uzorka je ona koja uzrokuje 50% inhibiciju svjetlosti (EC_{50}) nakon određenog vremenskog perioda (npr. 15 minuta).

Luminiscencija u *Vibrio fischeri* bakterijama, ranije poznatima pod nazivom *Photobacterium phosphoreum* NRRL B-11177, ovisi o gustoći stanice bakterije i aktivno rastućim bakterijama koje emitiraju svijetlost tijekom kasne faze eksponencijalnog rasta. Ovaj

„autoindukcijski“ fenomen pripisuje se akumulaciji specifičnog staničnog produkta *N*-3-okso-heksanoil-L-homoserin laktona u mediju stanice.[59]

Biotestovi tla i vode, brzi i jednostavni kao Microtox, nisu se mogli provoditi jer je bioluminiscencija svojstvo većinom morskih bakterija. Međutim, tranformacija bakterija koje obitavaju u tlu i slatkim vodama *lux* genom iz bakterije *Vibrio fischeri* omogućilo je primjenu biotestova temeljenih na svojstvu luminiscencije u industriji, uključujući i testiranje akutne toksičnosti.[58]

2.4. Napredni oksidacijski procesi

Ograničenja tradicionalnih tehnologija obrade otpadnih voda (biološki i fizikalni) poput niskog iskorištenja, nemogućnosti razgradnje organskih tvari i stvaranje sekundarnog otpada mogu se prevladati korištenjem naprednih oksidacijskih procesa (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs). Ovakva metoda obrade otpadne vode se smatra tehnologijom s minimalnim nastajanjem ili čak bez nastajanja otpada. Glavna prednost AOP-a u odnosu na ostale procese obrade otpadne vode je njihova izrazito destruktivna priroda što rezultira mineralizacijom organskih spojeva prisutnih u otpadnoj vodi. AOP-i također pokazuju veliku fleksibilnost u praktičnoj primjeni zato što se može koristiti samostalno ili u kombinaciji s nekom drugom klasičnom metodom obrade otpadnih voda. Nadalje, AOP-i mogu se provoditi pri ambijentalnim uvjetima, odnosno, atmosferskom tlaku i temperaturi.[60]

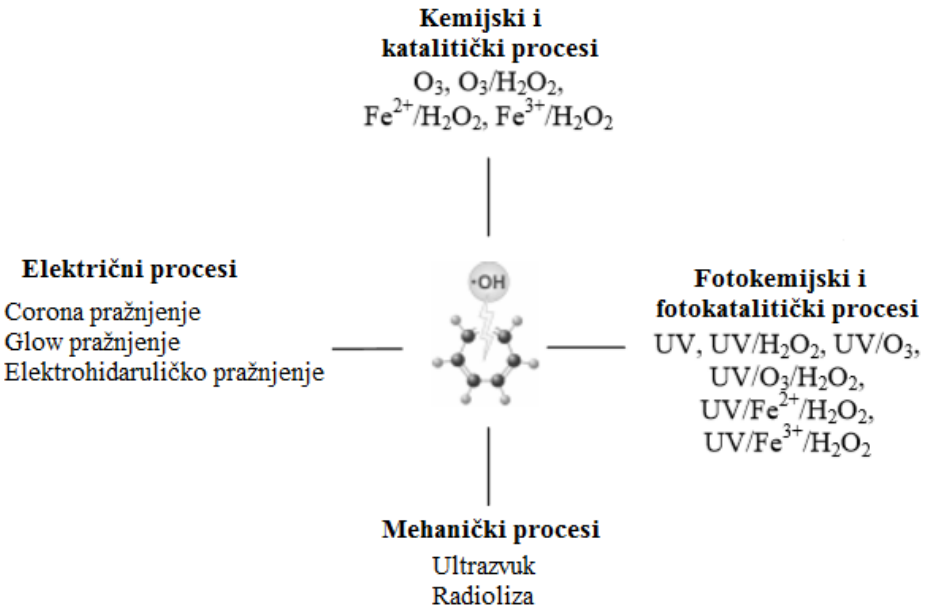
Napredni oksidacijski procesi prvi put su predloženi za obradu pitke vode 80-ih godina 20. stoljeća i od tada se sve češće koriste za obradu različitih otpadnih voda. U samom procesu, hidroksilni ($OH^{-\bullet}$) ili sulfatni radikali ($SO_4^{-\bullet}$) dodani su u suvišku kako bi se uklonile organske tvari, organska ili anorganska onečišćenja ili kako bi se povećala biorazgradljivost otpadne vode kao pred-tretman biološkoj obradi. Iako se proučavala inaktivacija patogena i patogenih indikatora pomoću AOP-a, rijetko se koriste u procesima dezinfekcije zbog prekratkog vremena poluraspada (nekoliko milisekundi). Kada se AOP-i koriste za obradu otpadne vode, ovi radikali, kao vrlo jako oksidirajuća sredstva, učinkovito razgrađuju onečišćenja iz otpadne vode i prevode ih u manje toksične ili netoksične spojeve, te tako daju odlično rješenje za obradu otpadnih voda.[61] Treba istaknuti da su otpadne vode s relativno niskom vrijednošću KPK (< 1.0g/L) pogodne za obradu pomoću AOP-a, jer visoke vrijednosti KPK zahtijevaju i veće količine reaktanata i energije. Najveći nedostatak AOP-a je visoka cijena obrade, pa bi primjena solarne tehnologije u ovim procesima mogla uvelike smanjiti potrošnju energije koja je inače potrebna za UV zračenje.[49]

Tablica 2. Standardni redoks potencijali nekih oksidansa[60]

Oksidans	Redoks potencijal, E^0 , V
Fluor	3,03
Hidroksilni radikal	2,80
Elementarni kisik	2,42
Ozon	2,07
Vodikov peroksid	1,77
Permanganatni ion	1,67
Klor	1,36
Klor dioksid	1,27

Hidroksilni radikali su neselektivni u prirodi i mogu reagirati sa širokim spektrom onečišćivala bez dodatka drugog sredstva. Oni oksidiraju organsku molekulu bilo oduzimanjem ili dodavanjem vodikova atoma na dvostruku vezu. To stvara nove oksidirajuće intermedijere s manjom molekulskom masom ili CO_2 i vodu u slučaju potpune mineralizacije. [62] Međutim, neke od najjednostavnijih organskih kiselina kao octena, maleinska i oksalna kiselina, te aceton, kloroform i tetrakloretan ne mogu se oksidirati $OH^{\bullet}$ radikalima.[60]

Napredni oksidacijski procesi uključuju Fenton i Fentonu slične procese, ozonizaciju, fotokemijsku i elektrokemijsku oksidaciju, fotolizu sa H_2O_2 i O_3, corona procese, TiO_2 fotokatalizu, mokru oksidaciju, obradu vode električnim ili γ-zrakama (radiolizu) te različite kombinacije navedenih. [63]



Slika 5. Shematski prikaz klasifikacije naprednih oksidacijskih tehnologija.[60]

2.4.1. Fotokatalitički napredni oksidacijski procesi

Pojam fotokataliza poznat je već dugi niz godina, ali je još uvijek tema rasprava. Sam pojam "fotokataliza" uveden je oko 1930. godine. U početku je ovaj pojam podrazumijevao ukupnost pojava vezanih uz fotokemiju i katalizu, a privlačio je pažnju samo usko specijaliziranih znanstvenika. Međutim, s vremenom je interes za prirodnu fotosintezu i kemijske metode pretvorbe Sunčeve energije postajao sve veći, što je olakšalo razumijevanje i razlikovanje pojmova fotokemije i katalize te konačno dovelo do njihova proučavanja u različitim područjima kemije. Danas pojam fotokatalizator označava tvar koja, nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti. Fotokatalizator se zatim vraća u osnovno, nepobuđeno stanje dok ponovno ne apsorbira odgovarajući foton. Prema tome, fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori. Katalizirana fotoliza (fotoreakcija) ili kataliza fotokemijske reakcije označava povećanje učinkovitosti fotokemijskih reakcija zbog neposredne pobude fotokemijski aktivnih reaktanata reakcijom tih reaktanata s tvarima koje djeluju kao katalizatori (promotori) kemijskih pretvorbi spomenutih reaktanata. Ako se početna fotoaktivacija zbiva na katalizatoru, a zatim fotoaktivirani katalizator reagira s adsorbiranom molekulom, tada govorimo o aktiviranoj fotoreakciji. U tom slučaju,

heterogena fotokataliza izravno upućuje na poluvodičke fotokatalizatore ili na poluvodičke „fotoaktivatore".[64]

U posljednjem se desetljeću heterogena fotokataliza intenzivno proučava, uglavnom u vezi s obradom otpadnih voda i onečišćenog zraka, kao metoda tzv. samočišćenja površina (engl. *self-cleaning of surfaces*), kao i s obzirom na potencijalnu primjenu u medicini te u pretvorbi energije. Prvi fotokatalitički proces opisali su Fujishima i Honda[65], a odnosio se na elektrolizu vode u fotoelektrokemijskom članku uz uporabu TiO_2 kao fotokatalizatora. Međutim, primjeri komercijalne primjene i primjene fotokatalize u realnim sustavima još su uvijek zanemarivi u odnosu na znanstveni interes koji pobuđuje ova problematika. U dosadašnjim je istraživanjima pozornost istraživača uglavnom bila usmjerena na primjenu fotokatalize na vodene medije, a znatno manje na plinovitu fazu i zaštitu zraka.[64]

Fotoinducirani procesi intenzivno su proučavani s obzirom na veliku mogućnost njihove praktične primjene. Unatoč razlikama u njihovim temeljnim značajkama i područjima primjene imaju ista obilježja. Poluvodiči se mogu pobuditi svjetlošću energije veće od energije zabranjene vrpce, pri čemu nastaju parovi elektron–šupljina. Ta se energija upotrebljava kao električna energija (solarne ćelije), kemijska (fotokemijska kataliza) ili se njome mijenja aktivna površina samog katalizatora (superhidrofilnost). Usprkos mnogim pokušajima pronalaženja "idealnog" fotokatalizatora, titanijev dioksid (TiO_2) u anataznom obliku još uvijek je visoko na listi potencijalnih katalizatora koji se danas primjenjuju u fotokatalizi.[64]

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Te su dvije vrpce odijeljene energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energijske nivoe, a naziva se zabranjena zona, E_g. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Određeni poluvodički materijali, npr. poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala, imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije, a pripadni je E_g pri sobnoj temperaturi manji od 4 eV. Kada se poluvodički materijal, npr. TiO_2, izloži djelovanju fotona energije $h\nu$, koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča (npr. ~3,2 eV za anatazni oblik TiO_2), elektrone e_{CB}^- se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina, h_{VB}^+:

$$(\mathrm{TiO_2}) \xrightarrow{\mathrm{h\nu}} \mathrm{e_{CB}^-}(\mathrm{TiO_2}) + \mathrm{h_{VB}^+}(\mathrm{TiO_2}) \qquad (4)$$

Šupljine valentne vrpce h_{VB}^{+} su jaki oksidansi, dok se elektroni u vodljivoj vrpci e_{CB}^{-} ponašaju kao jaki reducensi. Šupljine valentne vrpce reagiraju na aktivnoj površini sa H_2O ili hidroksilnim ionima stvarajući OH radikale:[60]

$$H_2O + h_{VB}^{+} \rightarrow HO^{\bullet} + H^{+} \quad (5)$$

$$h_{VB}^{+} + OH^{-} \rightarrow HO^{\bullet} \quad (6)$$

Elektroni reagiraju sa otopljenim kisikom stvarajući superoksid radikal ion $O_2^{\bullet -}$ ili njegov protonirani oblik perhidroksil radikal $HO_2^{\bullet}$:[60]

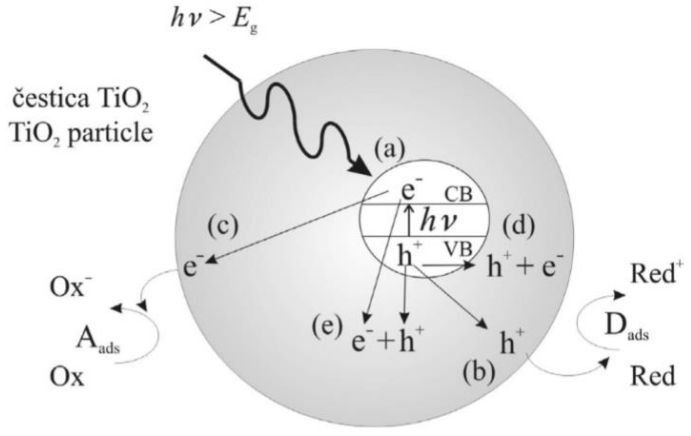
$$O_2 + e_{CB}^{-} \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (7)$$

$$O_2^{\bullet -} + 2\,H^{+} \Leftrightarrow 2\,HO_2^{\bullet} \quad (8)$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (9)$$

$$H_2O_2 + e_{CB}^{-} \rightarrow HO^{\bullet} + OH^{-} \quad (10)$$

Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i zaostale šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije. Na Slici 6. dan je shematski prikaz fotokatalitičkog procesa na TiO_2 katalizatoru.[64]



Slika 6. Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO_2: (**a**) nastajanje para elektron–šupljina, (**b**) oksidacija adsorbirane molekule D, (**c**) redukcija adsorbirane molekule A,(**d**) rekombinacija na površini čestice, i (**e**) rekombinacija u unutrašnjosti čestice.[64]

2.4.2. Fotokataliza uz TiO_2–SnS_2

Energija Sunca je neograničena i njegova upotreba je ekološki prihvatljiva. U obradi otpadnih voda, solarna tehnologija se sve češće koristi kao alternativa UV svjetlosti kako bi se smanjili operacijski troškovi AOP-a. Posebno, foto-Fenton procesi potpomognuti Sunčevim zračenjem koriste se kao ekonomski izvedivi procesi i zadnjih godina privlače sve veću pozornost. Međutim, solarni foto-Fenton procesi obično se provode direktnim Sunčevim zračenjem, što ima za posljedicu manju apsorpciju i iskorištenje Sunčeve energije.[66] Krajnji cilj fotokatalize je razvoj katalitičkog procesa koji se može provoditi koristeći Sunčevu svjetlost kao izvor energije. Zato je vrlo bitno razvijati fotokatalitičke sustave aktivne pod spektrom vidljive svjetlosti.[67] Laboratorijski pokusi su ustvrdili da se diklofenak brže razgrađuje u vodi ukoliko je izložen Sunčevom zračenju. Ekstrapolacija podataka pokazuje da se fotorazgradnji može prepisati brza eliminacija spoja iz jezera. Međutim, direktan dokaz fotorazgradnje, kao što je detekcija produkata fotorazgradnje i/ili prostorni raspored u jezeru (tj. vertikalni profil koncentracija) još uvijek nedostaje. Konkretno, iznenađujuće je da glavni produkt fotorazgradnje, pronađen u laboratorijskim eksperimentima, nije pronađen u prirodnim vodama. Pretpostavlja se da je fotorazgradnja diklofenaka u prirodnim uvjetima drugačija od one koja se predviđala u laboratorijskim pokusima.[34]

Posljednjih godina, nanočestice TiO_2 se sve češće koriste kao učinkoviti fotokatalizatori u pročišćavanju okoliša zbog svoje pristupačne cijene, visoke aktivnosti, kemijske i fotokemijske stabilnosti i biokompatibilnosti. Međutim, fotokatalitička aktivnost mu je ograničena zbog velike širine zabranjene zone ($E_g \leq 3{,}2$ eV) i visokog stupnja rekombinacije pobuđenih parova elektron-šupljina koje se formiraju u fotokatalitičkom procesu. Zato se danas sve više pažnje posvećuje različitim modifikacijama TiO_2 fotokatalizatora dodatkom još jedne poluvodičke komponente koja omogućuje aktivnost u vidljivom dijelu spektra i smanjuje rekombinaciju elektron-šupljina.[68]

SnS_2 je n-tip poluvodiča sa veličinom zabranjene zone od 2,18 do 2,44 eV koji pokazuje vrlo dobru stabilnost u kiselinama, neutralnim vodenim otopinama i zraku, zbog čega se može koristiti kao fotokatalizator u procesima potpomognutima spektrom vidljive svjetlosti.[69]

Poluvodiči SnS_2 i TiO_2, spadaju u usku kategoriju fotokatalizatora koji se mogu koristiti u praktičnoj upotrebi, zahvaljujući niskoj cijeni, neškodljivosti, visokoj fotokatalitičkoj aktivnosti i dobroj stabilnosti. Potencijal valentne i vodljive vrpce poluvodiča

SnS_2 je negativniji od potencijala poluvodiča TiO_2. Time je termodinamički omogućeno elektronu, pobuđenom zračenjem elektromagnetskih valova vidljive svjetlosti ($\lambda > 420$ nm), prijelaz iz vodljive vrpce SnS_2 u vodljivu vrpcu TiO_2, što uzrokuje poboljšano razdvajanje pobuđenih elektrona i šupljina SnS_2 te povećava osjetljivost kod TiO_2. Zato je moguća veća fotokatalitička aktivnost kompozita SnS_2/TiO_2 u odgovarajućem omjeru u odnosu na pojedinačne fotokatalizatore SnS_2 i TiO_2. Nadalje, TiO_2 je jeftiniji od SnS_2, tako da njihova kombinacija omogućuje smanjenje troškova u odnosu na sami SnS_2.[70]

Tradicionalan način pripreme kompozita poluvodiča bio je jednostavno fizikalno miješanje dvaju poluvodiča. Međutim, čestice ovih poluvodiča u suspendiranoj otopini nisu nisu čvrsto vezane jedna za drugu i imaju tendenciju odvojiti se i međusobno aglomerirati. Posljedica toga je da je vjerojatnost prijenosa naboja u otopini vrlo mala. Suprotno tome, pomoću in-situ kemijskih metoda moguće je pripremiti kompozit poluvodiča sa ujednačenim i intenzivnijim miješanjem, boljim kontaktom i jačom interakcijom, što pruža veću aktivnu površinu za izmjenu naboja i smanjuje mogućnost separacije i međusobnog aglomeriranja čestica tih dvaju poluvodiča. Prema tome, kompozitni fotokatalizatori sintetizirani in-situ metodom često pokazuju puno bolje fotokatalitička svojstva. Nadalje, sinteza u jednom koraku nadilazi sintezu u dva koraka pri čemu se puno lakše realiziraju navedene prednosti in-situ kemijske metode.[70]

2.4.2.1. Imobilizacija fotokatalizatora

Korištenje TiO_2 u suspenziji je vrlo učinkovito zbog velike površine katalizatora dostupnog za reakciju. Ako se suspendirani TiO_2 koristi u reaktoru, nakon reakcije se mora izdvojiti iz reakcijske smjese odgovarajućom obradom, što dodatno poskupljuje sam proces. Zato se danas sve češće katalizator imobilizira na pogodan nosač, kao što su staklo, organski polimeri i keramika[71] i to u različitim oblicima materijala (prašci, peleti), te na mekim/tankim ili krutim/debljim materijalima kako ne bi bilo potrebno skupo izdvajanje iz reakcijske smjese.[72] Također, imobilizacijom se postižu bolja apsorpcijska svojstava te dolazi do povećanja površinskih hidroksilnih grupa i smanjenje rekombinacije.[73]

Sol-gel metoda spada u metode koje se provode pri sobnoj temperaturi pri čemu iz molekularnih, organometalnih prekursora nastaju čvrsti anorganski materijali. Pojam „sol-

gel“ odnosi se na prvu fazu transformacije materijala iz sol oblika u gel. Sol-gel metoda za sintezu TiO_2 tankih prevlaka uključuje nekoliko koraka:

1) stvaranje sola koji sadrži ili suspendirane TiO_2 ili $Ti(OR)_4$ prekursore,

2) nanošenje sola na odgovarajući nosač,

3) isparavanje otapala i ostalih hlapivih spojeva s ciljem stvaranja gela i učvršćivanje tanke prevlake,

4) termička obrada za pirolizu ostataka organske tvari, ugušćenje filma i kristalizaciju Ti-O-Ti anorganske mreže kako bi se dobila željena kristalizirana TiO_2 faza.

Uspoređujući druge metode pripreme za sintezu imobiliziranih TiO_2 prevlaka, kao što su impregnacija, taloženje kemijskim parama, i druge, sol-gel metoda ima mnoge jedinstvene prednosti jer zahtjeva relativno jednostavnu opremu, i pogodna je za stvaranje prevlaka na nosačima različitih oblika. Nadalje, u stvaranju prevlake, sol-gel proces se može prilagoditi različitim uvjetima pripreme, što je vrlo korisno za poboljšanje fizikalno-kemijskih svojstava konačne TiO_2 tanke prevlake.

Prije nego što se imobilizirane TiO_2 prevlake mogu koristiti u uvećanim procesima za obradu otpadne vode pomoću UV-zračenja ili Sunčeve svjetlosti, potrebno je zadovoljiti nekoliko uvjeta. Jedan je dobra fotokatalitička aktivnost, a drugi je dobra i dugotrajna mehanička stabilnost. Prije pripreme visokoučinkovitih imobiliziranih TiO_2 prevlaka sa dugotrajnom mehaničkom stabilnošću, potrebno je razumjeti koje svojstvo prevlake može najviše utjecati na fotokatalitičku aktivnost i dugotrajnu mehaničku stabilnost.[74]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Za potrebe sinteze i imobilizacije nanokompozitnih fotokatalizatora na staklene nosače korištene su slijedeće kemikalije:

- etanol C_2H_5OH, apsolutni, Sigma-Aldrich;
- kositrov (IV) klorid, 98%, Sigma-Aldrich;
- Levasil® 200/30, Obermeier;
- tioacetamid, 99%, Sigma-Aldrich;
- tetraetilortosilikat, ($Si(OC_2H_5)_4$), 99% GC čistoća, Sigma-Aldrich;
- titanijev (IV) izopropoksid, ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$), 97%, Sigma-Aldrich;
- titanijev (IV) butoksid, ($Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$), 97%, Sigma-Aldrich;
- perklorna kiselina, ($HClO_4$), 70% p.a., Kemika.

Kemikalije korištene za provedbu fotokatalitičkih eksperimenata pod simuliranim Sunčevim zračenjem:

- diklofenak natrijeva sol ($C_{14}H_{10}Cl_2NO_2Na$), p.a., Sigma-Aldrich;
- natrijev hidroksid (NaOH), Kemika;
- sumporna kiselina (H_2SO_4), 96%, Kemika;
- vodikov peroksid (H_2O_2), 30%, Kemika.

Mobilna faza za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti (HPLC):

- metanol (CH_3OH), HPLC čistoće, J.T. Baker;
- ortofosforna kiselina (H_3PO_4), HPLC čistoće, Sigma-Aldrich;
- ultračista deionizirana voda, $\kappa_{H20} < 0{,}056$ μS/cm;
- acetonitril, CH_3CN, HPLC čistoće, J.T.Baker.

U radu su također korišteni setovi reagensa za određivanje kemijske (KPK) i biokemijske potrošnje kisika (BPK_5); LCK 414 i LCK554, Hach Lange.

3.2. Instrumenti i analitičke metode

Instrumenti korišteni u eksperimentalnom radu su:

- Tekućinski kromatograf (HPLC), Series 10:
    - otplinjač, DGU-14A, Shimadzu;
    - dvije pumpe, LC-10ADVP, Shimadzu;
    - UV detektor, *diode array* (DAD) tipa, SPD-M10AVP, Shimadzu;
    - Macherey-Nagel Nucleosil C18 kolona, dimenzija 4,6 x 250 mm, veličine punila 5 μm;
    - softver, Class VP, Shimadzu;
- Analizator ugljika, TOC-V_{CPN} Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu
- Prenosivi pH metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments GmbH
- Simulator Sunčevog zračenja, Oriel Research Arc LampSource, Newport
- KW-4A Spin Coater, Chemat Technology
- UV/VIS spektrofotometar, Perkin Elmer Lambda EZ 201
- BioFix Lumi-10 Toxicity Analyzer, Macherey-Nagel

3.2.1. Određivanje pokazatelja kakvoće vode

Kemijski pokazatelji kakvoće vode koji se najčešće određuju su kemijska (KPK) i biokemijska (BPK) potrošnja kisika. U ovom radu su također određene koncentracija diklofenaka pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti te ukupni organski ugljik pomoću TOC analizatora (Slika 8.).

Reagensi potrebni za analizu nalaze se u čistim začepljenim kivetama iz HACH LCK314 kita. U kivetu dodaje se 2 mL uzorka vode, koji je prethodno filtriran kroz 0,45 μm filtar za špricu. Kivete se potom stave u termo blok, u kojemu se uzorak raščinjava 2 sata pri temperaturi od 150 °C. Slijepa proba priložena je kao dio kita. Nakon raščinjavanja uzorak se ohladi i mjeri se apsorbancija pri određenoj valnoj duljini u odnosu na slijepu probu.

Kod određivanja biokemijske potrošnje kisika, bitno je prije same analize iz uzorka ukloniti zaostali H_2O_2 metodom propuhivanja uz dodatak određene količine Na_2SO_3. Za potrebe analize BPK_5, korišten je HACH LCK554 kit. U kivetu, u koju je prethodno dodana suspenzija mikroorganizama, ulije se uzorak te se zatim kiveta zatvori tako da nema mjehurića zraka. Specifično obojenje, čiji intenzitet ukazuje na koncentraciju kisika, dobiva

se ubacivanjem priloženih reagensa u kivete, uz mućkanje. Apsorbancija indikatora određuje se na spektrofotometru pri valnoj duljini od 670 nm odmah, odnosno za određivanje koncentracije kisika u uzorku u vremenu $t = 0$ te nakon pet dana inkubacije pri temperaturi od 20 °C. Oduzimanjem vrijednosti koncentracije otopljenog kisika nakon pet dana i početne vrijednosti dobiva se vrijednost BPK_5. U ovom radu biokemijska i kemijska potrošnja kisika određivala se kolorimetrijski sa spektrofotometrom DR 2800, HACH Lange (Slika 7.)



Slika 7. DR 2800 spektrofotometar i termoblok Hach Lange.



Slika 8. TOC analizator, TOC-V_{CPN}, Shimadzu.

Na Slici 9. je prikazan HPLC uređaj korišten u ovom radu. Mobilna faza sastoji se od organske i vodene faze (70:30) pri protoku od 1 mL/min. Kao organska faza koristi se metanol (CH_3OH), dok vodena faza sadrži 0.15% fosfatne kiseline (H_3PO_4), te 5% CH_3OH. Za provedbu analize, u instrument je injektiran uzorak volumena 50 µL.



Slika 9. HPLC uređaj, Shimadzu Series 10.

3.2.2. Podešavanje pH otopine

pH metar je elektronički instrument koji se koristi za mjerenje pH vrijednosti tekućih uzoraka (Slika 10.). U ovom eksperimentu pH vrijednost je podešavana u rasponu od 5,72 do 5,83 (optimalna vrijednost 5,78). Za podešavanje pH korištene su unaprijed pripremljene razrijeđene otopine NaOH i H_2SO_4. Ukoliko je pH otopine nizak, za povećanje pH je korištena otopina NaOH, a ako je pH otopine visok za smanjenje se koristila otopina H_2SO_4.



Slika 10. Prenosivi pH-metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments GmbH.

3.2.3. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije H_2O_2

U odmjernu tikvicu volumena 5 mL otpipetira se 0,5 mL (500 μL) zakiseljene otopine amonijevog metavanadata ($c(NH_4VO_3)$=0,06 mol/L). Zatim se dodaje 0,250 mL (250 μL) uzorka te se tikvica dopuni sa destiliranom vodom do oznake. Otopina se promućka te, ukoliko se u uzorku nalazi H_2O_2, dolazi do tamnožutog obojenja. Zatim se dio otopine prenosi u kvarcnu kivetu (kivetu jednom isprati tom otopinom). Apsorbancija se očitava na λ=450 nm. Koncentracija se izračunava prema baždarnoj krivulji za H_2O_2.



Slika 11. UV/VIS spektrofotometar, Perkin Elmer Lambda EZ 201.

3.2.4. Određivanje toksičnosti pomoću bakterija *Vibrio fischeri*

Toksičnost vodenih uzoraka određena je korištenjem testa sa luminiscentnim bakterijama sukladno međunarodnom standardu (ISO11348-3) i uređaja BioFix Lumi-10 Toxicity Analyzer (Macherey-Nagel). Određivan je inhibitorni učinak vodenih uzoraka na emisiju svjetla bakterija *Vibrio fisheri*. To je ostvareno kombinacijom specifičnih volumena testnih uzoraka ili razrjeđenja sa suspenzijom luminiscentnih bakterija u kiveti. Kriterij testa je smanjenje luminiscencije koja se mjeri 15 min nakon izlaganja. Inhibicijski efekt uzorka vode može biti određen kao EC_{50} vrijednost pomoću serije razrjeđenja.

3.3 Plan i provedba eksperimenta

Prije provođenja eksperimenta, potrebno je pripremiti TiO_2–SnS_2 fotokatalizator sol-gel metodom[75]. Nakon toga je *spin-coating* tehnikom na okrugle staklene pločice nanesen tanak sloj fotokatalizatora TiO_2–SnS_2 u zadanom omjeru. Ispitivanje aktivnosti fotokatalizatora provedeno je pod simuliranim Sunčevim zračenjem uz prisutnost diklofenaka u vodenoj otopini. Optimalni uvjeti za istraživani sustav određeni su u prethodnim israživanjima.[76]

3.3.1. Sinteza i imobilizacija tankih filmova TiO_2–SnS_2 fotokatalizatora

Fotokatalizator korišten u ovom radu, $w(SnS_2)$ = 27,6%, pripremljen je hidrotermalnom sintezom. Odvage kositrova (IV) klorida pentahidrata ($m(SnCl_4 \cdot 5\ H_2O)$ = 0,1750 g) te tioacetamida ($m(C_2H_5NS)$ = 0,0938g) otopljene su u 19 mL otopine ledene octene kiseline u apsolutnom etanolu ($\varphi(CH_3COOH$ = 5%). Otapanje reaktanata odvija se u teflonskoj posudi autoklava. Nakon otapanja kositrova (IV) klorida pentahidrata i tioacetamida, dodaje se alikvot od 1 mL titanijeva (IV) butoksida. Potom se teflonska posuda stavlja u autoklav od nehrđajućeg čelika te se autoklav stavlja u sušionik prethodno ugrijan na 180 °C. Sinteza se pri toj temperaturi odvija 12 h, nakon čega se fotokatalizator izdvaja trima ciklusima centrifugiranja i ispiranja demineraliziranom vodom. Talog izdvojen centrifugiranjem suši se pri 120 °C te se potom usitnjava u tarioniku.

Nakon pripreme fotokatalizatora TiO_2–SnS_2 potrebno je provesti imobilizaciju na okrugle staklene pločice u vrlo tankom sloju. Postupak se izvodi sol-gel metodom i obuhvaća pripremu triju solova, sol 1F, sol 396W te sol 397T. Sol 1F je nano-suspenzija amorfnih TiO_2 čestica koja se priprema hidrolizom titanijeva izopropoksida u vodenoj otopini etanola koja se zakiseli malom količinom perklorne kiseline. Hidroliza se provodi u trajanju od 48 h pod refluksom pri čemu dolazi do nastanka TiO_2 koloida. Sol 396W priprema se hidrolizom tetraetil ortosilikata u vodi uz dodatak klorovodične kiseline i miješanje 45–60 min nakon čega se dobije prozirni sol 396W. Konačni sol 397T, u koji se dodaje odvaga fotokatalizatora, sastavljen je od sola 1F, 396W, komercijalne suspenzije SiO_2 (Levasil) te apsolutnog etanola. Dobiveni sol se miješa u trajanju od 10–15 min, pri čemu nastaje suspenzija žućkasto bijele boje. Potom se kvantitativno dodaje odvaga fotokatalizatora te se suspenzija ponovno miješa 5–10 min i zatim homogenizira u ultrazvučnoj kupelji 10-ak min.

Staklene pločice, koje služe kao nosač fotokatalizatora, prvo se operu, odmaste etanolom te suše u sušioniku pri 110 °C. Zatim se postavljaju na nosač *spin-coatera* (Chemat Technologies KW-4A) (Slika 12.) koji, uz pomoć vakuuma, fiksira pločicu. Dodavanjem alikvota sola 397T od 750 μL na geometrijsku sredinu pločice, započinje postupak *spin-coatinga* pri 1500 o/min u trajanju od 30 s. Pločice s imobiliziranim slojem fotokatalizatora se potom suše u sušioniku na 200 °C u trajanju od 2 h.



Slika 12. *Spin coater*, Chemat Technology.

3.3.2. Uklanjanje diklofenaka iz vode pod simuliranim Sunčevim zračenjem

Prethodno je pripremljena otopina diklofenaka (c = 100 μM) u odmjernoj tikvici. Zatim se iz tikvice se u čašu odlije 90 mL otopine koja se postavlja na magnetsku mješalicu te pomoću pH metra i razrijeđenih otopina H_2SO_4 i NaOH podesi pH na 5,78 (izražen kao $pH_{poč}$). Reakcija se provodi u kotlastom reaktoru volumena 0,175 L s protočnim vodenim plaštom, u koji se postavlja staklena pločica s imobiliziranim fotokatalizatorom. Reaktor je smješten na tresilicu u solar simulator (Oriel, Newport) tako da se nalazi u centru snopa zračenja. Izvor zračenja je Xe lampa od 450 W (Osram, Njemačka). Izlazno zračenje je kolimirano i prolaskom kroz tzv. *airmass* filtar (Oriel AM1.5 G) poprima spektar sličan Sunčevom kada je Sunce u zenitu pod kutem od 48.2°. Volumen reakcijske smjese odgovarajuće pH vrijednosti ulije se u kotlasti reaktor pri čemu je sama reakcija podijeljena na dvije faze: **1**) adsorpcija u mraku do uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže u trajanju od 30 min (t = –30 min se uzima kao početak a t = 0 kraj perioda adsorpcije u mraku) i **2**) reakcija

pod simuliranim Sunčevim zračenjem u određenim vremenima (15, 30, 45, 60 min, itd. prema planu eksperimenta). Nakon završetka prve faze, u reakcijsku smjesu se dodaje 46 μL 30% vodikovog peroksida (H_2O_2) i time započinje druga faza, odnosno reakcija razgradnje diklofenaka pod simuliranim Sunčevim zračenjem. Po završetku reakcije, provode se analize opisane u prethodnim poglavljima.



Slika 13. Proces uklanjanja diklofenaka iz vode pod simuliranim Sunčevim zračenjem.

4. REZULTATI I RASPRAVA

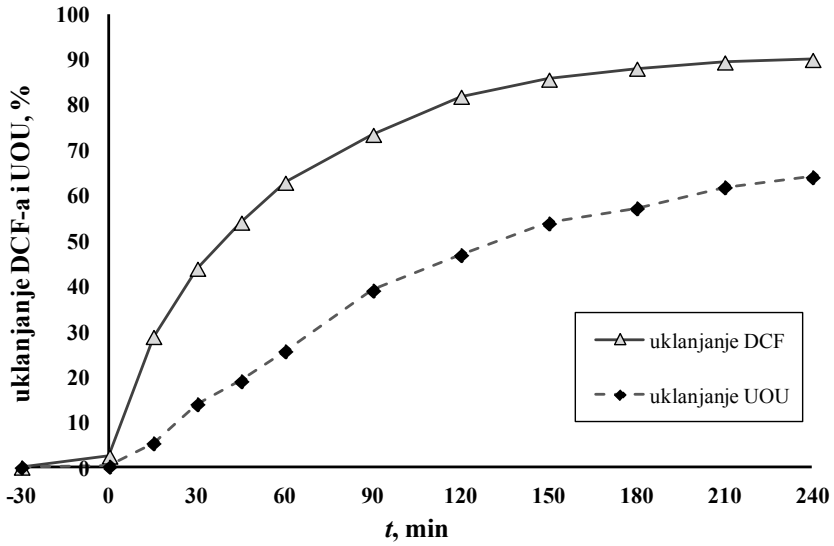
Prije provedbe samog eksperimenta, potrebno je utvrditi pokazatelje kakvoće vode modelne otopine diklofenaka (Tablica 3.) kako bi se kasnije mogle usporediti vrijednosti prije i nakon obrade.

Tablica 3. Karakteristike diklofenaka (DCF) prije obrade[77]:

Karakteristike DCF-a		Vrijednost
Koncentracija	γ, mg L^{-1}	29,62
	c, $\times 10^{-3}$ mol L^{-1} (mM)	0,1
Ukupni organski ugljik (UOU)	mg C L^{-1}	17,1
Kemijska potrošnja kisika (KPK)	mg O_2 L^{-1}	56,8
Biokemijska potrošnja kisika (BPK_5)	mg O_2 L^{-1}	2,44
Biorazgradljivost (omjer BPK_5/KPK)	-	0,043
pH	-	5,78
Toksičnost (*Vibrio fischeri*)	EC_{50}, mg L^{-1}	4,47
	TU ($100/EC_{50\%}$)	6,91

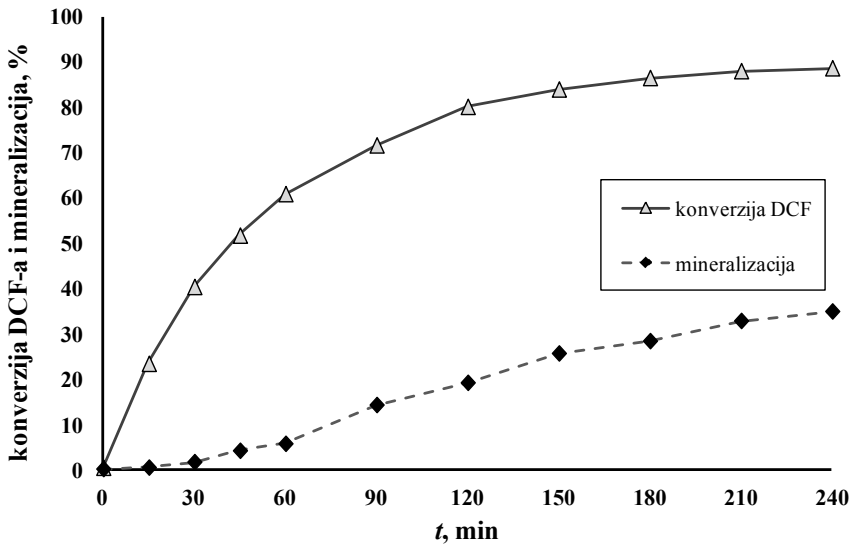
Cilj rada bio je razgradnja diklofenaka u modelnoj otpadnoj vodi naprednim oksidacijskim procesom solar/TiO_2-SnS_2/H_2O_2 pri optimalnim uvjetima (pH = 5,78, [H_2O_2] = 5 mM). Prije procesa fotokatalitičke razgradnje, provedena je adsorpcija u mraku u trajanju od 30 min jer tijekom tog vremena dolazi do uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže. Očekujemo da će se reakcija opisati kinetikom pseudo prvog reda, odnosno da će se nakon postizanja određene konverzije diklofenak sve sporije razgrađivati.

Eksperimentalni rezultati uklanjanja DCF-a te UOU-a u ovisnosti o vremenu u prikazani su Slikom 14. Prije svega, važno je definirati uklanjanje i konverziju, o kojoj će biti govora kasnije. Uklanjanje predstavlja zbroj količine, izražene u postotcima, polaznog onečišćivala, tj. DCF-a, koji se adsorbirao na fotokatalizator te DCF-a koji se fotokatalitički razgradio. Konverzija isključivo predstavlja mjeru DCF-a koji se razgradio fotokatalitičkom obradom.



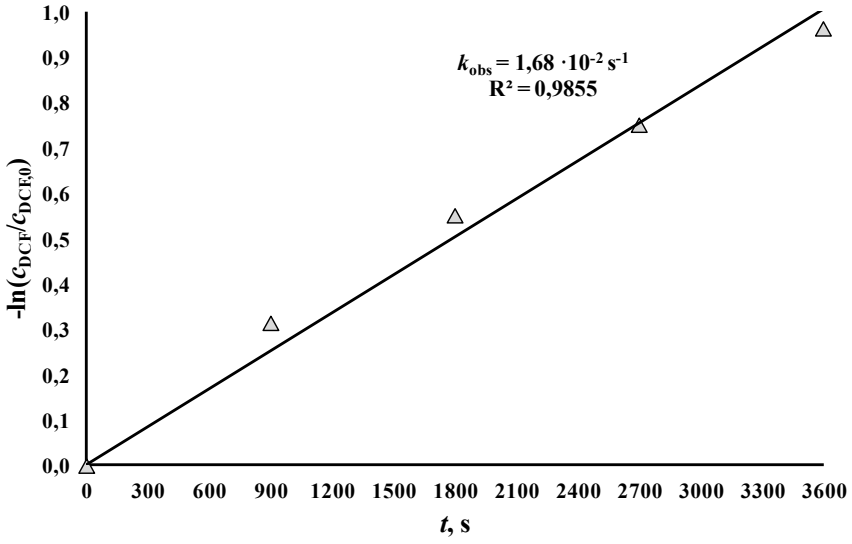
Slika 14. Uklanjanje DCF-a i UOU u ovisnosti o trajanju fotokatalitičke razgradnje.

Nakon 30 min adsorpcije u mraku te 240 minuta fotokatalitičke razgradnje uklonjeno je 89,98% DCF-a te 64,07% UOU-a. Konverzija DCF-a te mineralizacija (konverzija UOU-a) prikazana je Slikom 15.



Slika 15. Promjena konverzije DCF-a te mineralizacija UOU-a tijekom 240 minuta fotokatalitičke razgradnje.

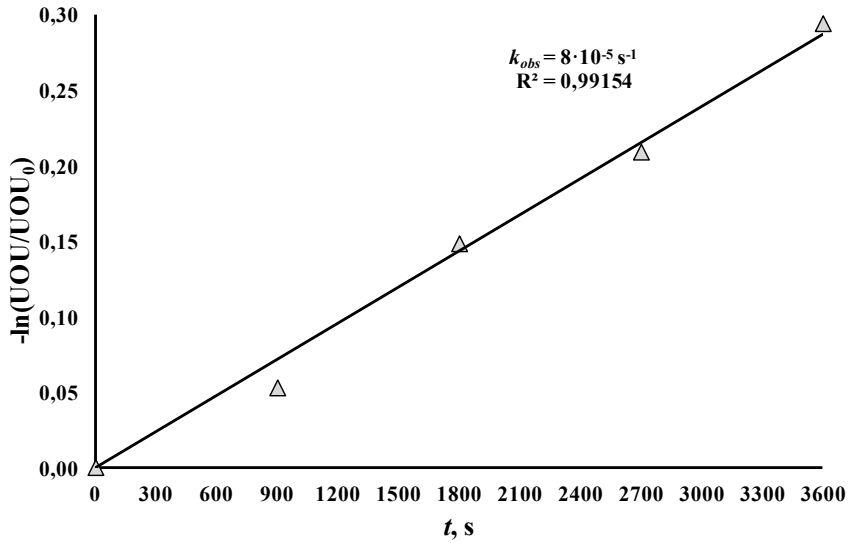
Nakon 240 minuta postignuta je 88,55% konverzija DCF-a dok mineralizacija UOU-a iznosi 34,86%. Nadalje, iz Slike 15. vidljivo je znatno usporenje razgradnje DCF-a nakon 120 minuta, dok nakon 180 minuta fotokatalitičke obrade dolazi do zanemarive promjene konverzije DCF-a. Povećanjem stupnja konverzije dolazi do promjene prividnog reda reakcije, pri čemu se u prvih 60 minuta fotokatalitičke obrade konverzija DCF-a može opisati pseudo-prvim redom (Slika 16.), što je tipično za fotokatalitičke procese.



Slika 16. Opisivanje konverzije DCF-a u prvih 60 minuta fotokatalitičke obrade pseudo-prvim redom.

Prividna konstanta brzine reakcije, k_{obs}, konverzije DCF-a iznosi $k_{obs} = 1{,}68 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}, iz čega možemo zaključiti kako je fotokatalitička razgradnja DCF-a razmjerno brza.

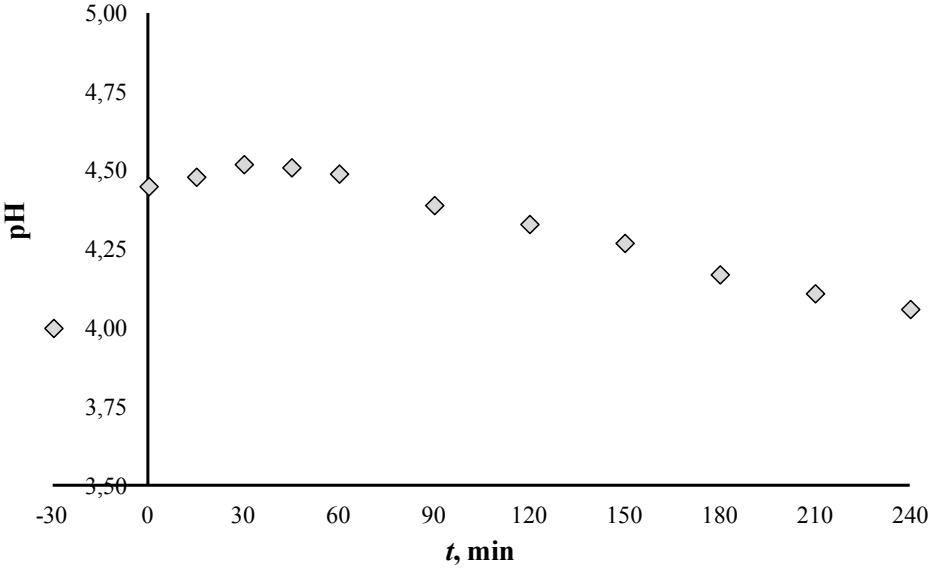
Razlika između ukupne uklonjene i razgrađene količine DCF-a je razmjerno malena, što ukazuje na učinkovitu i brzu fotokatalitičku razgradnju DCF-a adsorbiranog na površini fotokatalizatora pri istraživanim uvjetima fotokatalitičke razgradnje (pH = 5,78; [H_2O_2] = 5 mM; w(SnS_2) = 27,6%) u trajanju od 240 min. Suprotno tome, razlika između uklonjenog UOU-a i mineralizacije je znatna (64,07% naspram 34,86%). Mineralizacija je općenito spor proces, u kojem je potrebno razgraditi sve prisutne organske tvari do CO_2 i H_2O.



Slika 17. Opisivanje kinetičkog reda mineralizacije u prvih 60 minuta fotokatalitičke obrade.

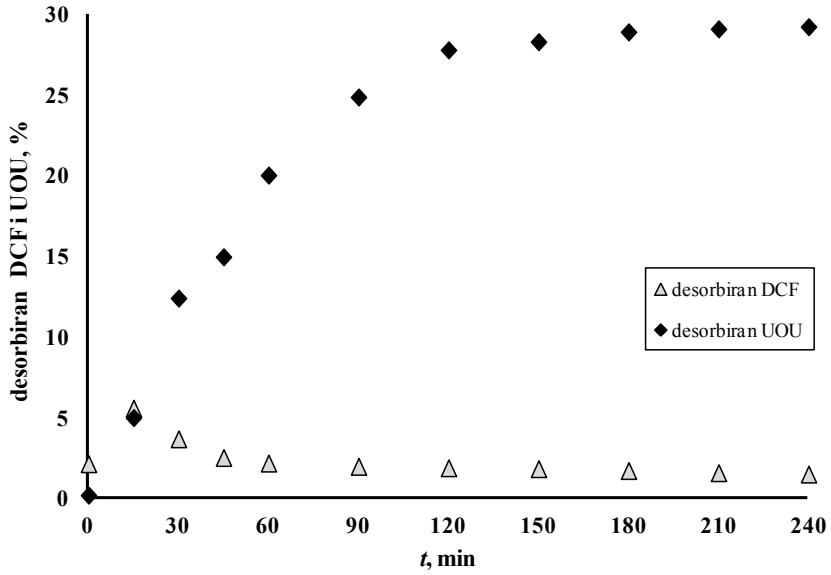
Konstanta brzine reakcije mineralizacije, $k_{obs} = 8 \cdot 10^{-5}$, je za čak tri reda veličine sporija od konverzije DCF-a.

Povećanjem stupnja konverzije i mineralizacije, raste udio teško razgradljivih nusprodukata, poput primjerice alifatskih karboksilnih kiselina.[78] U prilog nastajanju kiselih razgradnih produkata prikazuje Slika 18.



Slika 18. Promjena pH vrijednosti tijekom fotokatalitičke obrade DCF-a.

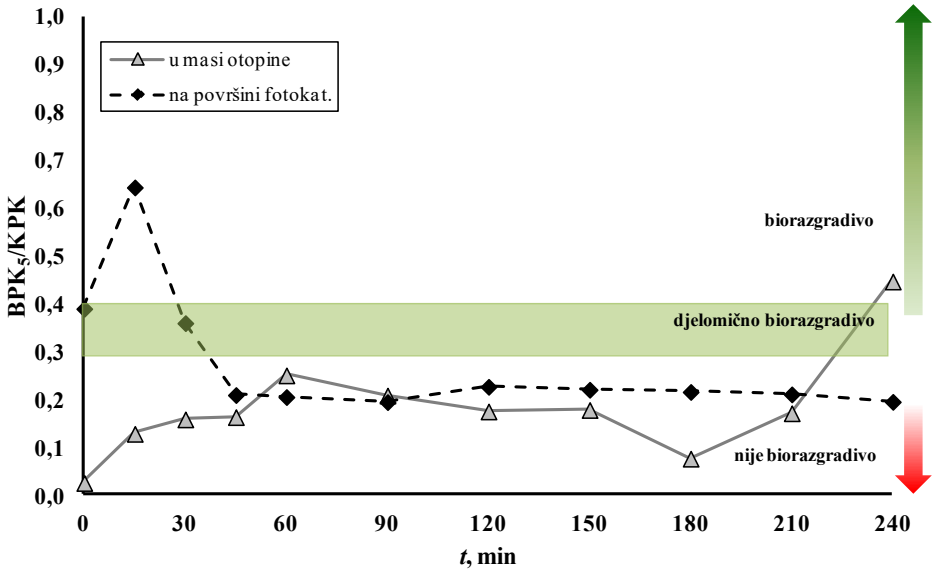
Početni porast pH u vremenu $t = 0$ (nakon adsorpcije) najvjerojatnije je posljedica otapanja anorganskih nečistoća preostalih iz sinteze i imobilizacije fotokatalitičkih filmova, koji potom imaju blagi puferski učinak te sprječavaju pad pH, odnosno sve dok se puferski kapacitet ne iskoristi otprilike nakon 60 min fotokatalitičke razgradnje. Povećanjem konverzije DCF-a i mineralizacije, pH vrijednost fotokatalitički obrađene otopine se smanjuje jer se povećava koncentracija sve polarnijih i kiselijih nusprodukata, a time ujedno raste i afinitet nusprodukata adsorpciji na fotokatalizator, što je prikazano Slikom 19.



Slika 19. Preostali DCF i UOU u odnosu na polaznu koncentraciju, određeni desorpcijom s imobiliziranih fotokatalitičkih filmova u pojedinim vremenima razgradnje.

Nakon 60 min fotokatalitičke obrade DCF-a, ustaljuje se količina DCF-a koji je adsorbiran na fotokatalitičke filmove, dok količina adsorbiranih nusprodukata fotokatalitičke razgradnje, izražena preko UOU-a, nastavlja rasti te se približno ustaljuje nakon 180 min. Dobiveni rezultati ukazuju na potrebu za istraživanjem adekvatnog postupka reaktivacije fotokatalizatora, obzirom na znatnu količinu organske tvari koja se adsorbira na površinu fotokatalizatora tijekom provedbe fotokatalitičke obrade.

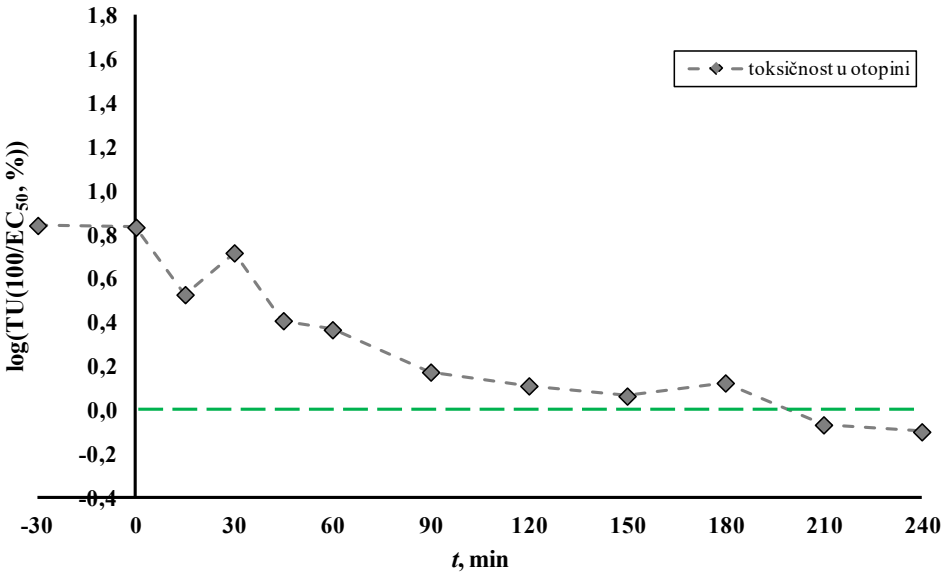
Biorazgradivost obrađene otopine određena je preko BPK_5/KPK omjera prikazana Slikom 20.



Slika 20. Promjena vrijednosti omjera BPK_5/KPK tijekom fotokatalitičke razgradnje otopine DCF-a.

Otopina koja sadržava desorbiran DCF u vremenu $t = 0$ je djelomično biorazgradiva, za razliku od otopine koja sadržava preostali DCF u istom vremenu, koja nije bioragradiva. Razlika u ponašanju s aspekta biorazgradivosti, usprkos identičnom sastavu i uzevši u obzir kako tada nema razgradnih produkata, uzrokovana je velikom razlikom u koncentraciji DCF-a. Koncentracija DCF-a u otopini nakon desorpcije u $t = 0$ iznosi $c_{DCF} = 2{,}07$ μM L^{-1} dok je koncentracija preostalog DCF-a u masi otopine $c_{DCF} = 97{,}56$ μM L^{-1}. Očito je kako manja koncentracija DCF-a ima povoljan učinak na biorazgradivost. U vremenu $t = 15$ min parametar biorazgradivosti otopine nakon desorpcije raste te se otopina može okarakterizirati kao biorazgradiva, međutim nakon toga parametar biorazgradivosti pada ispod granice za djelomičnu biorazgradivost, odnosno razgradni produkti zajedno s preostalim DCF-om nisu biorazgradivi. U vremenu $t = 15$, adsorbirano je 5,52% ukupne količine DCF-a te 4,94% ukupnog UOU, a konverzija DCF-a iznosi 23,31% te doseg mineralizacije 0,40%. U vremenu $t = 180$ primjetno znatno pogoršanje parametra biorazgradivosti. Nakon 240 min fotokatalitičke obrade, otopina je pogodna za daljnju biološku obradu.

Usporedno je istražena i toksičnost prema bakterijama *Vibrio fischeri*, Slika 21.



Slika 21. Toksičnost prema bakterijama *Vibrio fischeri* izražena preko jedinica toksičnosti (TU).

Otopina DCF-a i razgradnih produkata je uglavnom toksična prema *Vibrio fischeri*, pri čemu se toksičnost otopine smanjuje s povećanjem stupnja konverzije i mineralizacije. Porast toksičnosti zabilježen je nakon 30 i 180 min fotokatalitičke obrade. Otopina postaje netoksična tek nakon 210 min fotokatalitičke obrade.

Nakon provedbe svih eksperimenata, nije ustanovljena razgradnja H_2O_2, što se vjerojatno može pripisati nekompatibilnim energetskim razinama vodikova peroksida i vodljive vrpce nanokompozitnog fotokatalizatora, što za posljedicu nije dovelo do razgradnje prisutnog peroksida.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju eksperimentalnih rezultata, mogu se donijeti slijedeći zaključci:

- TiO_2-SnS_2 nanokompozitni fotokatalizator, pripremljen hidrotermalnom sintezom, uspješno je nanešen u obliku tankog filma na pločice koristeći *spin coating* tehniku, te su se filmovi pokazali stabilni i fotokatalitički aktivni pri produljenim trajanjima fotokatalitičke obrade.
- Nakon provedene analize, rezultati su pokazali velik doprinos mehanizma adsorpcije ostvarenom uklanjanju te najvjerojatnije ima izrazit pozitivan učinak na fotokatalitičku razgradnju, odnosno na ukupnu učinkovitost primijenjenog solar/TiO_2-SnS_2/H_2O_2 procesa.
- Razlika između ukupne uklonjene i razgrađene količine DCF-a je razmjerno malena, što ukazuje na učinkovitu i brzu fotokatalitičku razgradnju DCF-a.
- Suprotno tome, razlika između uklonjenog UOU-a i mineralizacije je znatna, pošto je i sam proces mineralizacije spor.
- Kinetika fotokatalitičke razgradnje i mineralizacije može se opisati kinetikom pseudo-prvoga reda.
- Solar/TiO_2-SnS_2/H_2O_2 proces proveden pri optimalnim uvjetima pokazuje povećanje biorazgradljivosti, ali i smanjenje toksičnosti nakon trajanja procesa od 3,5 sata.
- Tijekom reakcije pH vrijednost blago pada, što ima za posljedicu rast afiniteta nusprodukata adsorpciji na fotokatalizator, pa je potrebno daljnje istraživanje adekvatnog postupka reaktivacije fotokatalizatora.

6. POPIS SIMBOLA

A – elektron akceptor

AOP – napredne oksidacijske tehnologije

BPK – biokemijska potrošnja kisika

CB – vodljiva vrpca

D – elektron donor

Da – Dalton (1 Da = $1{,}6605 \cdot 10^{-24}$ g)

DCF – diklofenak

E2 – β-estradiol

EE2 – 17-β-etinilestradiol

E_g – širina zabranjene zone

EU – Europska unija

φ – volumni udio

HPLC – visoko djelotvorna tekućinska kromatografija

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry – Međunarodna unija za čistu i primjenjivu kemiju

κ – električna vodljivost

K_{OW} – koeficijent oktanol/voda

KPK – kemijska potrošnja kisika

λ – valna duljina

M – supstrat

NN – Narodne novine

NSAIDs – nesteroidni proutuupalni lijekovi

ODV – Okvirna direktiva o vodama

PCPs – proizvodi za osobnu njegu

PPCPs–farmaceutici i proizvodi za osobnu njegu

SAD – Sjedinjene Američke Države

SKVO – Standard o kakvoći vode

TDS – ukupne suspendirane tvari (krutine)

TOC (UOU) – ukupni organski ugljik

US EPA – Agencija za zaštitu okoliša Sjedinjenjih Američkih država

UV – ultraljubičaste zrake

VB – valentna vrpca

7. LITERATURA

1. Zrnčević, S., Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, *Hrvatske vode*, **96** (2016) 119–136
2. Achilleos, A., Hapeshi, E., Xekoukoulotakis, N. P., Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO_2 photocatalysis, *Chem. Eng. J.*, **161** (2010) 53–59
3. Agüera, A., Pérez Estrada, L. A., Ferrer, I., Thurman, E. M., Malato, S., Fernández-Alba, A. R., Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight, *J. Mass Spectrum*, **40** (2005) 908–915
4. Šabić M., Vuković Domanovac M., Findrik Blažević, Z., Meštrović, E., Kinetika bioremedijacije farmaceutske industrijske otpadne vode, *Kem. Ind.*, **64** (2015) 229–236
5. Bajpai, S. K, Bhowmik, M., Adsorption of Diclofenac Sodium from Aqueous Solution Using Polyaniline as a Potential Sorbent. I. Kinetic Studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117** (2010) 3615–3622
6. Dafale, N. A., Semwal, U. P., Rajput, R. K., Singh, G. N., Selection of appropriate analytical tools to determine the potency and bioactivity of antibiotics and antibiotic resistance, *J. Pharm. Anal.*, **6** (2016) 207–213
7. Naddeo, V., Ricco, D., Scannapieco, D., Belgiorno, V., Degradation of Antibiotics in Wastewater during Sonolysis, Ozonation, and Their Simultaneous Application: Operating Conditions Effects and Processes Evaluation, *Int. J. Photoenergy*, **2012** (2012) 1–7
8. Trovó, A. G., Gomes Jr O., da Hora Machado, A. E., Treatment of Effluent from a Factory of Paints Using Solar Photo-Fenton Process, *Int. J. Photoenergy*, **2013** (2013) 1–9
9. Ladu, J. L. C., Lü, X., Effect of hydraulic retention time, temperature, and effluent recycling on efficiency of anaerobic filter in treating rural domestic wastewater, *Water Sci. Eng.*, **7** (2014) 168–182
10. Fujikura, R., Environmental Policy in Japan: Progress and Challenges after the Era of Industrial Pollution, *Env. Pol. Gov.*, **21** (2011) 303–308
11. Ali, M. S., Sabae, S. Z., Fayez, M., Monib, M., Hegazi, N. A., The influence of agro-industrial effluents on River Nile pollution, *J. Adv. Res.*, **2** (2011) 85–95

12. Krzemieniewski, M. et al., Chemical oxygen demand reduction of various wastewater types using magnetic field-assisted fenton reaction, *Water Environ. Res.*, **76** (2004), 301–309
13. Hansson, H., Kaczala, F., Marques, M., Hogland, W., Photo-Fenton and Fenton Oxidation of Recalcitrant Industrial Wastewater Using Nanoscale Zero-Valent Iron, *Int. J. Photoenergy*, **2012** (2012) 1–11
14. Denisov, S., Maksimov, S., Improving the Efficiency of Biological Treatment of Domestic Wastewater by Using Acoustic and Hydrodynamic Effect, *Procedia Eng.*, **150** (2016) 2399–2404
15. Zhang, J., Deng, S., Zhang, Y., Tang, Q., A New Model Concerning the Relationship between Industrial Wastewater Generation, Abatement Rate, Discharge and Economy in China, *Procedia Environ. Sci.*, **11** (2011) 803–809
16. Moawed, E. A., Abulkibash, A. B., El-Shahat, M. F., Synthesis of tannic acid azo polyurethane sorbent and its application for extraction and determination of atrazine and prometryn pesticides in foods and water samples, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.*, **3** (2015) 61–66
17. Salman, J. M., Optimization of preparation conditions for activated carbon from palm oil fronds using response surface methodology on removal of pesticides from aqueous solution, *Arabian J. Chem.*, **7** (2014) 101–108
18. Sani, A., Idris, M. K., Acute toxicity of herbicide (glyphosate) in *Clarias gariepinus* juveniles, *Toxicol. Rep.*, **3** (2016) 513–515
19. Ruggieri, F., et al., Evaluation by Chemical Parameters of the Pollution State of the Agricultural-Industrial Settlement of the Fucino Plain, *Anal. Chim.*, **95** (2005) 607–616
20. Bendida, A., et al., Treatment of Domestic Wastewater from the Town of Bechar by a Sand Filter, *Energy Procedia*, **36** (2013) 825–833
21. Zakharov, Y., Bondareva, L., Simulation of Domestic and Industrial Wastewater Disposal in Flooded Mine Workings, *Procedia Eng.*, **117** (2015) 389–396
22. Ellis, J. B., Assessing sources and impacts of priority PPCP compounds in urban receiving waters, 11th International Conference on Urban Drainage, Edinburgh, Scotland, UK, 2008, 1
23. Bujas, N., Antolić, J., Medić, Đ., Prijedlog europskog zakonodavstva o dopuni liste prioritetnih i prioritetnih opasnih tvari, *Hrvatske vode*, **21** (2013) 328–332

24. Europska unija, 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, L 226/1, 24.8.2013.
25. Narodne novine, Uredba o standardu kakvoće voda, Zagreb, 89/2010
26. Periša, M., Babić, S., Farmaceutici u okolišu, *Kem. Ind.*, **65** (2016) 471–482
27. Barbosa M., Moreira, N., Ribeiro, A., Pereira, M:, Silva, A., Occurrence and removal of organic micropollutants: an overview of the watch list of EU Decision 2015/495, *Water Res.*, **94** (2016) 257–279
28. Kümmerer, K., The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use-present knowlegde and future challenges, *J. Environ. Manage.*, **90** (2009) 2354–2366
29. Hsieh, C. M., Wang, S., Lin, S., Sandler, S., A Predictive Model for the Solubility and Octanol-Water Partition Coefficient of Pharmaceuticals, *J. Chem. Eng. Data*, **56** (2011) 936 – 945
30. Machatha, S. G., Yalkowsky, S. H., Comparison of the octanol/water partition coefficients calculated by ClogP®, ACDlogP and KowWin® to experimentally determined values, *Int. J. Pharm.*, **294** (2005) 185–192
31. Boxall, A. B. et al., Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions?, *Environ. Health Perspect.*, **120** (2012) 1221–1229
32. Chang, E., Wan, J., Kim, H., Liang, C., Adsorption of Selected Pharmaceutical Compounds onto Activated Carbon in Dilute Aqueous Solutions Exemplified by Acetaminophen, Diclofenac, and Sulfamethoxazole, *Scientific World J.*, **2015** (2015) 1–11
33. Nikolaou, A., Meric, S., Fatta, D., Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments, *Anal. Bioanal. Chem.*, **387** (2007) 1225–1234
34. Poiger, T., Buser, H. R., Müller, M., Photodegradation of the pharmaceutical drug diclofenac in lake: pathway, field measurements, and mathematical modeling, *Environ. Toxicol. Chem.*, **20** (2001) 256–263
35. Kušić, H., Rasulev, B., Leszczynska, D., Leszczynski, J., Koprivanac, N., Prediction of rate constants for radical degradation of aromatic pollutants in water matrix: A QSAR study, *Chemosphere*, **75** (2009) 1128–1134
36. Tang, Y., Liu, Z., Diclofenac Acid: A Free-Radical-Scavenger to Protect DNA Against Radical-Induced Oxidation, *Drug. Dev. Res.*, **70** (2009) 520–524

37. Rizzo, L., Meric, S., Kassinos, D., Guida, M., Russo, F., Belgiorno, V., Degradation of diclofenac by TiO_2 photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays, *Water Res.*, **43** (2009) 979–988
38. Chmielewska, A., et al., Determination of diclofenac in plasma by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection, *Biomed. Chromatogr.*, **20** (2006) 119–124
39. Garcia-Araya, J. F., Beltran, F. J., Aguinaco, A., Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO_2 catalysed processes, *J. Chem. Techno. Biotechnol.*, **85** (2010) 798–804
40. Zhang, Y., Geissen S. U., Gal, C., Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurence in water bodies, *Chemosphere*, **73** (2008) 1151–1161
41. Cuklev F. et al., Diclofenac in fish: blood plasma levels similar to human therapeutic levels affect global hepatic gene expression, *Environ. Toxicol. Chem.*, **30** (2011) 2126–2134
42. Mines, R., Environmental Engineering: principles and practice, John Wiley & Sons., UK, str. 103,104.
43. Narodne novine, Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, Zagreb, 80/2013
44. Vouk, D., Malus, D., Tedeschi, S., Muljevi s komunalnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, *Građevinar*, **63** (2011) 341–349
45. Višić, K., Vojnivić, B., Pušić, T., Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda - zakonski propisi, *Tekstil*, **64** (2015) 109–121
46. Vujević, D. et al., Integralni pristup rješavanju problematike industrijskih otpadnih voda, *Inženjerstvo okoliša*, **1** (2014) 25–32
47. Wang, L., Shammas, N., Hung, Y.T., Advanced Biological Treatment Processes, Humana Press, New York, 2009., str. 2
48. Mines, R., Environmental Engineering: principles and practice, John Wiley & Sons., UK, str. 348.
49. Malato, S., et al., Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO_2 using solar energy, *Catal. Today*, **76** (2002) 209–220
50. Corradini D., Handbook of HPLC, Second Edition, CRC Press, NY, 2011., str. 47.

51. Florescu, D., et al., Validation procedure for assessing the total organic carbon in water samples, *Rom. Journ. Phys.*, **58** (2013) 211–219
52. Behera, S., et al., UV-Visible Spectrophotometric Method Development and Validation of Assay of Paracetamol Tablet Formulation, *J. Anal. Bioanal. Techniques*, **3** (2012) 1–6
53. Ding, H.-C., et al., Photocatalytic Oxidation for Determination of Chemical Oxygen Demand Using Nano-TiO_2 Film, *Chin. J. Chem.*, **23** (2005) 1425–1429
54. Zhang, Z.-H., et al. Study on Determination of Chemical Oxygen Demand in Water with Ion Chromatography, *Chin. J. Chem.*, **25** (2007) 228–232
55. Udeigwe, T. K., Wang, J. J., Biochemical Oxygen Demand Relationships in Typical Agricultural Effluents, *Water Air Soil Pollut.*, **213** (2010) 237–249
56. Dogan, E., et al. Application of Artificial Neural Networks to Estimate Wastewater Treatment Plant Inlet Biochemical Oxygen Demand, *Environ. Prog.*, **27** (2008) 439–446
57. Basant, N., Gupta, S., Malik, A., Singh, K. P., Linear and nonlinear modeling for simultaneous prediction of dissolved oxygen and biochemical oxygen demand of the surface water–A case study, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **104** (2010) 172–180
58. Cook, S. V., Chu, A., Goodman, R. H., Influence of salinity on bacterial luminescence, *Environ. Toxicol. Chem.*, **19** (2000) 2474–2477
59. Richardson, M., Ecotoxicity monitoring- Use of *Vibrio fischeri*, *Arh. Hid. Rada Toksikol.*, **47** (1996) 389–396
60. Koprivanac, N., Kušić, H., Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewaters, Nova Science Publishers, New York, 2009., str. 3
61. Deng, Y., Zhao, R., Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Curr. Pollution Rep.*, **1** (2015) 167–176
62. Hussain, S., Shaikh, S., Farooqui, M., COD reduction of waste water streams of active pharmaceutical ingredient – Atenolol manufacturing unit by advanced oxidation – Fenton proces, *J. Saudi Chem. Soc.*, **17** (2013) 199–202
63. Kušić, H., Lončarić Božić, A., Koprivanac, N., Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewater: Part I: Process optimization, *Dyes Pigm.*, **74** (2007) 380–387
64. Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.*, **60** (2011) 387–403

65. Fujishima, A., Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **37** (1972) 37–38.

66. Kuo, W., Liu, D., Juang, C., Solar Photo-Fenton Degradation of Electro-Optical Industry Wastewater by a Pilot-Scale Fresnel Lens Assisted IPCC Reactor, *Int. J. Photoenergy*, **2013** (2013) 1–7

67. Da Via, L et al., Visible light selective photocatalytic conversion of glucose by TiO_2, *Appl. Catal.*, B, **202** (2017) 281–288

68. Yang, F., et al., Improved photodegradation activity of TiO_2 via decoration with SnS_2 nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, **140** (2013) 398–404

69. Yang, F., et al., Improving the photo-degradation activity of SnS_2 under visible light by TiO_2 (rutile), *Mater. Lett.*, **99** (2013) 24–27

70. Zhang, Y. C., Li, J., Xu, H. Y., One-step in situ solvothermal synthesis of SnS_2/TiO_2 nanocomposites with high performance in visible light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI), *Appl. Catal.*, B, **123-124** (2012) 18–26

71. Miranda-Garcia, N., et al., Regeneration approaches for TiO_2 immobilized photocatalyst used in elimination of emerging contaminants in water, *Catal. Today*, **230** (2014) 27–34

72. Byrne, J. A., et al., Immobilisation of TiO_2 powder for the treatment of polluted water, *Appl. Catal.*, B, **17**(1998) 23–36

73. Lazar, M. A., Varghese, S., Nair, S. S., Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates, *Catalysts*, **2** (2012) 572–601

74. Chen, Y., Dionysiou, D. D., Sol-Gel Synthesis of Nanostructured TiO_2 Films for Water Purification, Sol-Gel methods for Materials Processing, Springer, Nizozemska, 2008., str. 69.,70.

75. Tashibi, M., et al., Photocatalytic degradation of gaseous toluene by using immobilized titania/silica on aluminum sheets, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **19** (2012) 3735–3742

76. Kovačić, M.; Kušić, H.; Lavrenčič Štangar, U.; Dionysiou, D. D.; Lončarić Božić, A., Solar Driven Degradation of Pharmaceuticals Using Immobilized Composite Photocatalyst, Abstracts 21st International Conference on Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion (SPASEC-21), 2016. 50.

77. Kovačić, M., et al., UV photolysis of diclofenac in water; kinetics, degradation pathway and environmental aspects, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **23** (2016) 14908–14917

78. Garcia-Segura, S., Brillas, E., Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode, *Water Res.*, 45 (2011) 2975–2984

ŽIVOTOPIS

Moje ime je Petra Orehovački. [redacted] Osnovnoškolsko obrazovanje završila sam u OŠ „Vladimir Nazor“, a srednju školu u Gimnaziji Ivana Zakmardija Dijankovečkoga u Križevcima. Maturirala sam 2012. godine s odličnim uspjehom, te sam iste godine upisala studij Ekoinženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

2015. godine branim završni rad pod naslovom „Novi derivati 7-deazapurina: organometalna sinteza i strukturna karakterizacija“ pod mentorstvom doc. dr. sc. Tatjane Gazivoda Kraljević. Iste godine upisujem sveučilišni diplomski studij Ekoinženjerstva na istom fakultetu.