

Usporedba različitih tipova reaktivacije kompozitnih fotokatalizatora za obradu voda

Tomić, Antonija

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:149:455243>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Antonija Tomić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Antonija Tomić

**USPOREDBA RAZLIČITIH TIPOVA REAKTIVACIJE
KOMPOZITNIH FOTOKATALIZATORA ZA OBRADU VODA**

DIPLOMSKI RAD

VODITELJ RADA: doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

prof.dr.sc. Ana Lončarić Božić

doc. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, rujan 2017.

Diplomski rad izrađen je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Rad je izrađen u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost "Istraživanje utjecaja na okoliš primjene nanomaterijala u pročišćavanju voda" (HRZZ-UIP-2013-11-7900).

Zahvaljujem doc. dr. sc. Hrvoju Kušiću na uloženom trudu pri izradi diplomskog rada. Veliko hvala, Marinu Kovačiću, mag.ing.cheming., kao neposrednom voditelju rada, na pomoći, trudu i savjetima tijekom provođenja eksperimentalnog dijela te obradi podataka.

Veliko hvala mojim roditeljima, braći i prijateljima na ukazanoj podršci.

SAŽETAK

Zbog potencijalnog negativnog utjecaja na okoliš i ljudsko zdravlje nekoliko je farmaceutika, među kojima i diklofenak (DCF), uključeno na tzv. „*watch*“ listu u sklopu Okvirne direktive o vodama 2013/39/EU. Iz tih razloga javlja se potreba za istraživanjem učinkovitih ali i ekološki prihvatljivih metoda obrade u svrhu uklanjanja farmaceutika i ostalih prioritetnih tvari iz voda pri čemu napredni oksidacijski procesi pokazuju veliki potencijal.

Cilj ovoga rada bio je utvrditi aktivnost $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora, imobiliziranog na staklene pločice, pod djelovanjem simuliranog Sunčevog zračenja za uklanjanje diklofenaka u ponovljenim ciklusima. Reaktivacija korištenog fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ u formi tankog filma između ciklusa provedena je upotrebom ozona u vodenom mediju i termičkom obradom. Naposljetku određeni su KPK i BPK_5 pokazatelji kvalitete vode.

Provedbom eksperimenta utvrđeno je da smanjenje uklanjanja DCF-a nakon termičke reaktivacije u odnosu na prvi ciklus nije znatno izraženo, dok uklanjanje TOC-a pokazuje nešto veći pad nakon reaktivacije pri najnižoj temperaturi. Temperatura od 200 °C pokazala se nedovoljno visokom za uklanjanje adsorbirane organske tvari te je aktivnost skoro istovjetna fotokatalizatoru koji nije reaktiviran. Kemijska reaktivacija nije imala znatan utjecaj na adsorpciju DCF-a u slijednom ciklusu, ali se znatnije odrazila na uklanjanje organske tvari, pri čemu su najviše pogodovali blagi uvjeti reaktivacije. Agresivniji uvjeti kemijske reaktivacije znatno su se nepovoljno odrazili na konverziju DCF-a. Povećanjem broja ciklusa biorazgradivost se smanjuje, što ukazuje na smanjenje fotokatalitičke aktivnosti.

KLJUČNE RIJEČI: diklofenak, $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$, kemijska reaktivacija, toplinska reaktivacija

ABSTRACT

Diclofenac is one of the most frequently detected pharmaceuticals in the environment. Because of the potential negative impact on the environment and human health 3 pharmaceuticals, including diclofenac (DCF) are included on “watch” list under the Water Framework Directive 2013/39/EU. For these reasons there is a need to explore effective and environmentally acceptable method of treatment for removal of pharmaceuticals and other priority substances from water with an advanced oxidation processes show great potential.

The aim of this study was to determine the activity of $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ photocatalyst, immobilized on glass plates, under the effect of simulated solar radiation for the removal of diclofenac in repeated cycles. Reactivation of the used photocatalyst $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ in a form of thin film between cycles was performed using ozone in an aqueous medium and thermal treatment. Finally, the COD and BOD water quality indicators were defined.

The implementation of the experiment it was found that the reduction removal DCF upon reactivation heat from the first cycle is not essential, and the removal of TOC indicates a greater drop after reactivation at the lowest temperature. A temperature of 200 °C has proved to be sufficiently high to remove adsorbed organic matter this activity is almost identical to the photocatalyst which is not reactivated. Chemical reactivation did not have a significant impact on the adsorption of DCF in the sequence cycle, but has significantly affected the removal of organic matter, which was conducted in mild experimental conditions of reactivation. Aggressive chemical conditions of reactivation had a significant adverse effect on the conversion of DCF. By increasing the number of cycles, biodegradability decreases, which indicates a loss of photocatalytic activity.

KEYWORDS: diclofenac, $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$, chemical reactivation, thermal reactivation

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. ONEČIŠĆENJE VODA	2
2.1.1. Izvori onečišćenja	3
2.1.2. Prioritetne tvari u vodi	4
2.1.3. Farmaceutici u vodi.....	5
2.1.4. Dikofenak.....	6
2.2. METODE OBRADNE OTPADNIH VODA	8
2.3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI	11
2.4. TEORIJSKE OSNOVE FOTOKATALIZE.....	13
2.4.1. Mehanizam TiO_2 fotokatalize	15
2.4.2. Reaktivacija fotokatalizatora.....	19
2.4.3. Statističko planiranje eksperimenta	21
3.EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. MATERIJALI I KEMIČKE TVARI.....	22
3.2. INSTRUMENTI	23
3.3. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA	23
3.3.1. Sintaza i imobilizacija fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$	24
3.3.2. Istraživanje aktivnosti $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora pod simuliranim Sunčevim zračenjem	25
3.3.3. Kemijska reaktivacija $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora ozonom	26
3.3.4. Toplinska reaktivacija $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora.....	26
3.4. ANALITIČKE METODE	28
3.4.1. Kromatografsko određivanje koncentracije DCF-a	28
3.4.2. Određivanje ukupnog organskog ugljika	29
3.4.3. Određivanje kemijske i biokemijske potrošnje kisika (KPK i BPK_5).....	29
3.4.4. Određivanje koncentracije vodikovog peroksida.....	30
3.4.5. Termogravimetrijska analiza fotokatalizatora	30
4.REZULTATI I RASPRAVA.....	32
5. ZAKLJUČAK.....	41
LITERATURA	42
ŽIVOTOPIS.....	45

1. UVOD

Porastom broja stanovništva, snažnim industrijskim razvojem te velikim rastom gradova značajno se povećava onečišćenje okoliša. Taj trend najviše je izražen i vidljiv kroz onečišćenje voda budući da je 71% Zemlje prekriveno vodom. Onečišćene vode imaju veliki utjecaj na život cjelokupnog ekosustava jer negativno utječu na biljni i životinjski svijet te nazdravlje ljudi. Posebnu opasnost za okoliš predstavljaju komunalne i industrijske otpadne vode budući da su opterećene velikim brojem različitih opasnih tvari. Neka od najzastupljenijih onečišćivala prisutnih u različitim industrijskim i komunalnim otpadnim vodama su fenoli, benzeni, organometalni spojevi, ali i neki kompleksniji spojevi kao što su bojila, herbicidi, pesticidi, farmaceutici itd. Zbog toga je kvaliteta otpadnih voda kao i maksimalno dozvoljenih količina opasnih i toksičnih tvari u otpadnim vodama regulirana zakonskim propisima. Za pročišćavanje otpadnih voda primjenjuju se različite fizičke, kemijske i biološke metode pročišćavanja. Pravilan izbor odgovarajućeg postupka ovisi o koncentraciji i izvoru onečišćivala, ekonomskim čimbenicima i količini otpadne vode koju je potrebno obraditi. Postojeća postrojenja za obradu otpadne vode učinkovita su za uklanjanje prisutnih organskih i anorganskih onečišćenja, ali javlja se problem prilikom uklanjanja novih onečišćivala. Nova onečišćivala su specifična po tome što je njihova koncentracija u prirodi mala, ali njihovim neprestanim unosom u okoliš njihova koncentracija se povećava. Jedna skupina novih onečišćivala zauzima najviše pažnje zbog njihovog potencijalnog negativnog utjecaja na okoliš ali i ljudsko zdravlje, a to su farmaceutici. Farmaceutici su tvari ili smjese tvari koje u određenim količinama služe za sprječavanje, ublažavanje, liječenje ili dijagnosticiranje bolesti ili bolesnih pojava u ljudskom ili životinjskom organizmu. Jedan od farmaceutika čije je primjena, a samim time i njegova koncentracija u prirodnim vodama vrlo velika jest diklofenak. Diklofenak je sintetski farmaceutik koji se koristi kao analgetik u velikim količinama, a dospijecom u prirodne vode njegov fiziološki i farmakološki utjecaj postaje problem. Za uklanjanje diklofenaka i njemu sličnih spojeva, koji zaostanu prilikom konvencionalne obrade otpadne vode, prikladnima su se pokazale nove metode obrade voda poput naprednih oksidacijskih procesa. Napredni oksidacijski procesi su procesi u kojima pod djelovanjem mehaničke, toplinske, kemijske i električne energije nastaju slobodni radikali, prvenstveno OH radikali, koji mogu oksidirati organsku tvar sve do vode i ugljičnog dioksida. Jedan od najčešće korištenih katalizatora je titanijev dioksid. Ukoliko je katalizator imobiliziran postoji mogućnost njegove višestruke upotrebe što je poželjno sa ekološkog i ekonomskog aspekta.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ONEČIŠĆENJE VODA

Onečišćenje voda podrazumijeva otpuštanje štetnih tvari u podzemne vode, potoke, rijeke, estuarije, jezera i oceane. Štetne tvari narušavaju kvalitetu i sastav vode te sprječavaju normalno funkcioniranje ekosustava. Onečišćivalo vode podrazumijeva svaki biološki, fizikalni i kemijski faktor koji uzrokuje štetne efekte na život u vodi. Kao onečišćivalo može se klasificirati bilo koji faktor, ali pod određenim uvjetima. Najčešća onečišćivala su upravo ona kemijske prirode. Pod fizikalnim faktorima uglavnom mislimo na suspendirane čestice, nemješljiva ulja, obojenja, toplina. Dovoljno visoke temperature mogu uzrokovati direktno izumiranje određenih vrsta. Ako ne dođe do direktnog izumiranja, visoke temperature negativno utječu na metabolizam vrsta koje žive u vodenom okolišu, te na njihovu reprodukciju. Mikroorganizmi i virusi spadaju pod biološke faktore. Razgradnjom organskog otpada u vodi bakterije troše kisik te tako smanjuju njegovu količinu u vodi, čime štete određenim vrstama organizama u vodi. Najčešći tipovi onečišćivala vode su živa, nitrati, fosfor, fekalne koliformne bakterije te druga bakterijska onečišćenja. Navedeni i drugi tipovi onečišćivala dospijevaju u površinske vode, zatim podzemne i u konačnici se unose u vodoopskrbu kroz industrijske otpadne vode, postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, tovilišta, gradske i poljoprivredne otpadne vode, kanalizacijske sustave i ilegalna odlagališta otpada.¹

Postoje različiti načini onečišćenja vodenog okoliša:

- Fizikalno-kemijskim promjenama, kao što su toplinsko onečišćenje, promjene kiselosti ili boje vode;
- Suspendiranim česticama, koje mogu smanjiti prodiranje svjetla u vodu i tako poremetiti rast biljaka i mikroorganizama koje fotosintetiziraju;
- Radioaktivnim tvarima;
- Mikroorganizmi iz otpada koji često uzrokuju zarazne bolesti;
- Organskim mikroonečišćivalima, koji su otrovni spojevi opasni za vodenu faunu i one koji se njome hrane;
- Mineralnim tvarima (kloridi, sulfati, fosfati) i metalima otrovnim za vodeni svijet, poput riba i školjkaša, preko kojih mogu utjecati na ostatak hranidbenog lanca;
- Organskim tvarima koji uzrokuju pojačani rast aerobnih algi i iscrpljuju kisik iz vode.

1970-tih godina kemijska, tekstilna i prehrambena industrija su počele smanjivati ispuštanje organskih onečišćivala u okoliš. Postignuto je drastično smanjenje ispuštanja postojećih organskih onečišćivala, ali su se pojavila nova onečišćivala, čija koncentracija u vodenom okolišu sve više raste. Danas najviše zabrinjava činjenica da se vrlo niske koncentracije organskih onečišćivala mogu pronaći i u izvorskim vodama, što predstavlja veliki rizik za ljude i okoliš. Pojedine vrste organskih onečišćivala ne mogu se u potpunosti ukloniti konvencionalnim metodama pročišćavanja, stoga je potrebno osigurati odgovarajuće procese pročišćavanja kako bi se uklonila onečišćenja iz vode.

2.1.1. Izvori onečišćenja

Izvore onečišćenja možemo klasificirati prema načinu ispuštanja onečišćivača u vodu na točkaste i difuzne, te prema izvoru na prirodne i antropogene.

Tablica 1. Izvori onečišćenja:

Primjeri izvora onečišćenja	Vrste izvora	Moguća onečišćivala
obradu kanalizacijskih voda	Točkasti	Dušik, fosfor, postojana organska onečišćivala, nova onečišćivala, patogeni organizmi, otpad, tvari koje smanjuju udio kisika, suspendirane i istaložene čestice
Obrada industrijskih ispusta	Točkasti	Dušik, suspendirane čestice, različite kemikalije
Industrijski procesi	Točkasti	Širok raspon kemikalija
Odlagališta otpada	Točkasti	Dušik, amonijak, različite kemikalije
Uporaba pesticida	Difuzni	Širok raspon kemijskih spojeva
Otpad s farma i silaža	Točkasti/difuzni	Dušik, fosfor, tvari koje smanjuju udio kisika, patogeni organizmi, suspendirane i istaložene čestice, nova onečišćivala
Obrađivanje tla	Difuzni	Tlo, dušik, fosfor
Poljoprivredna gnojiva	Difuzni	Dušik, fosfor
Elektrane	Difuzni	Dušik, sumpor, živa, toplinsko onečišćenje
Istjecanje iz septičkih jama	Točkasti	Fosfor, tvari koje smanjuju udio kisika, patogeni organizmi, suspendirane i istaložene čestice

Difuzno onečišćenje podrazumijeva raspršenje onečišćivala na većem području, budući da se u takvim slučajevima štetna tvar upotrebljava u velikoj količini. Ovakve izvore onečišćenja je puno teže odrediti, a samim time puno je teže spriječiti.

Točkasto onečišćenje je koncentrirano onečišćenje. Mogući izvori točkastog onečišćenja su uređaji za pročišćavanje voda naselja ili industrijskih pogona koji se mogu svesti na jednu točku ispuštanja. Primjeri izvora onečišćenja i mogućih onečišćivala nalaze se u tablici 1.

2.1.2. Prioritetne tvari u vodi

Danas je poznato više od 700 novih vrsta onečišćivala, njihovih metabolita i razgradnih produkata prisutnih u vodenom okolišu. Definiraju se kao sintetske ili prirodne tvari koje se obično ne pojavljuju u okolišu, ali dospijevaju u okoliš čime mogu utjecati na ekologiju i/ili ljudsko zdravlje. Predstavljaju potencijalnu prijetnju za ekosustav i u vodenom okolišu se nalaze u ng/L ili µg/L. Svrstane su u dvadeset razreda, a istaknuti su farmaceutici (uključujući steroide i hormone, veterinarske lijekove, parabene), sredstva za njegu, pesticidi, surfaktanti, perfluorirani spojevi, industrijski aditivi, omekšivala, aditivi za goriva, usporivači gorenja, nanomaterijali nusprodukti dezinfekcije bazena.²

Kada se mikroonečišćivala nađu u okolišu, prolaze kroz različite procese transformacije. Tako nastaju spojevi koji se po svojim svojstvima mogu razlikovati od osnovnih spojeva, odnosno mogu biti opasniji od polaznih spojeva.

U svrhu očuvanja kakvoće okoliša, Europska je komisija donijela prijedlog dopune Okvirne direktive o vodama (eng. *Water Framework Directive*), te Direktive 2000/60/EZ i 2008/105/EZ, koje utvrđuju tehničke specifikacije za kemijske analize i praćenje stanja voda.³ Kao posljedica toga Europska komisija donijela je nove direktive u kojima postoje liste prioritarnih tvari vezane uz vodu. Lista sadrži 33 prioritarnih tvari ili grupe tvari koje predstavljaju značajan učinak na okoliš. Kemijsko onečišćenje je vrlo opasno za vodeni okoliš zbog niza negativnih posljedica kao što su akutna i kronična toksičnost za vodene organizme. Također su moguće akumulacije onečišćujućih tvari u ekosustavima, gubitak populacije i bioraznolikost. Strategija obuhvaća niz spojeva kao što su sredstva za zaštitu bilja, osobnu higijenu, teški metali, njihovi spojevi i slično. Farmaceutici isto tako pripadaju skupini novih onečišćivala.

Prilikom dopune direktive predloženo je uvođenje 15 novih tvari:

- aklonifen, bifenoks, cipermetrin, dikoflor, heptaklor, kvinoksifen – koriste se za zaštitu biljaka i usjeva;

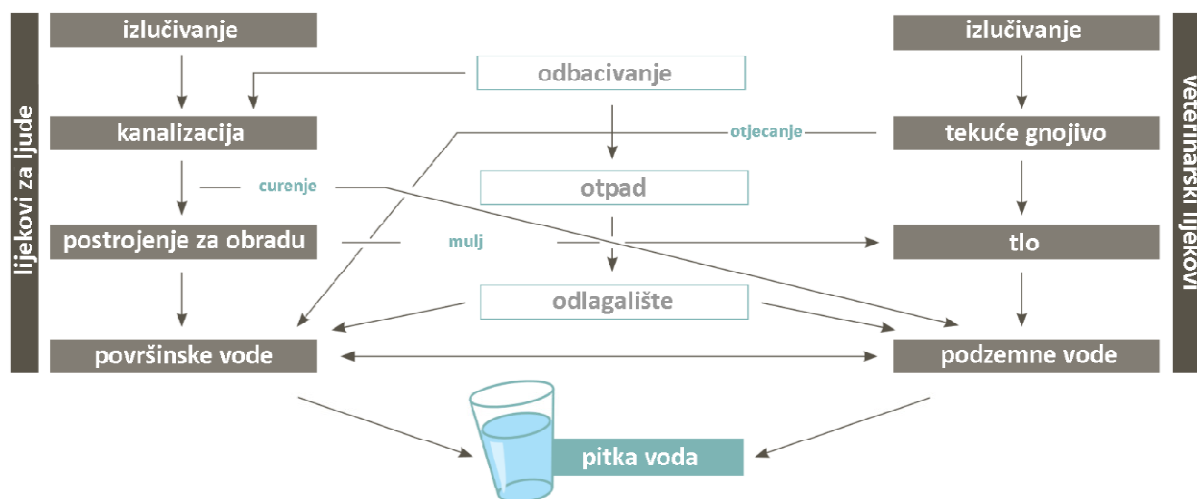
- cibun, diklorvos, i terbutrin – biocidi koji se koriste za zaštitu površina;
- perfluoroktansulfonska kiselina;
- heksabromociklodekan – industrijske kemikalije;
- dioksini i polikloriranibifenili nalik na dioksine – sada se proizvode iz reakcija izgaranja, a prije su se koristili u elektroničkoj opremi;
- 17- α -etinilestradiol (EE2), 17- β -estradiol, i diklofenak – koriste se pri proizvodnji lijekova.⁴

2013. godine, nove odredbe pod nazivom 2013/39/EC, izmijenila je prijašnje odredbe iz 2000. i 2008. godine. Dodane su nove tvari te su dodani i novi okolišni standardi kvalitete za neke supstance, dok su za druge standardi izmijenjeni.

2.1.3. Farmaceutici u vodi

Farmaceutici podrazumijevaju sve terapijske lijekove namijenjene ljudima, veterinarske lijekove i dodatke prehrani. Prema podacima Europske unije, za primjenu u ljudskoj medicini koristi se oko 3000 različitih farmaceutskih aktivnih spojeva koji na različite načine mogu dospjeti u okoliš. Smatra se da će njihova koncentracija u budućnosti rasti. Više od 4000 farmaceutskih spojeva dospijeva u okoliš nakon upotrebe.⁵ Prvo istraživanje na temu pojave farmaceutika u okolišu izvedeno je prije oko 40 godina, međutim, intenzivnije istraživanje njihovog utjecaja na okoliš provedeno je u 1990-ima, kada je otkriveno da ti spojevi utječu na okoliš pri koncentracijama od oko 1 $\mu\text{g/L}$. Tijekom zadnjeg desetljeća, uz napredak opreme koja se koristi za analitičku instrumentaciju te uz poboljšanje metoda izolacije i detekcije farmaceutika u tragovima, objavljeno je više različitih istraživanja na temu analize farmaceutika u vodama. Interes za tim analizama je potaknula činjenica o mogućim utjecajima tih farmaceutika na okoliš.⁶

Farmaceutici u okoliš dospijevaju putem ljudskih ili životinjskih fekalija koje završavaju u otpadnim vodama, gubitcima iz kanalizacijskog sustava, muljem dobivenim obradom otpadnih voda, industrijskim otpadom i medicinskim otpadom iz zdravstvenih i veterinarskih ustanova, što je prikazano na Slici 1. U konačnici farmaceutici mogu dospjeti do podzemnih voda, koje se potom crpe i distribuiraju kao voda za piće. Estrogeni, antidepresivi, antibiotici i β -blokatori izdvajaju se kao vrlo problematični farmaceutici u okolišu.



Slika 1. Shematski prikaz dospijevanja farmaceutika u vode.

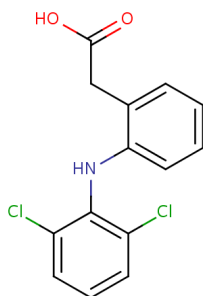
Pojedini farmaceutici se u prirodi ne pojavljuju sami, nego u kombinaciji s drugim spojevima te zahvaljujući sinergijskim efektima smjese tih spojeva postaju toksične za određene organizme. Treba napomenuti da su ti organizmi izloženi djelovanju farmaceutika tijekom cijelog života, a neki farmaceutici se u organizmima nakupljaju, te se mogu prenositi kroz cijeli hranidbeni lanac.⁷

2.1.4. Diklofenak

Diklofenak (2-[(2,6-diklorfenil)amino] benzenoctena kiselina), kemijske formule $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$, spada u grupu protuupalnih lijekova. To je nesteroidni protuupalni lijek koji se koristi u medicinskoj skrbi za smanjenje upala i ublažavanje boli, djelujući kao analgetik u stanjima kao što su artritis i akutne ozljede. Jedan je od najčešće korištenih lijekova s procijenjenom godišnjom potrošnjom od 940 tona, a dolazi u obliku tableta od kojih su među poznatijima voltaren, difen i naklofen. Jedan je od najčešće detektiranih farmaceutski aktivnih spojeva u vodenom okolišu, a u vodu dospijeva iz efluenata farmaceutske industrije, neprimjerenim odlaganjem neiskorištenih lijekova te iz ljudskog tijela iz kojeg ga se nakon potrošnje, u nepromijenjenom obliku, izluči 15%.⁸

Učinkovitost uklanjanja diklofenaka u postrojenjima za obradu otpadnih voda iznosi 0 do 80 %, a najčešće je u rasponu od 21 do 40 %. S obzirom da je razgradnja diklofenaka kroz postrojenja za obradu otpadnih voda nepotpuna često je prisutan u prirodnim vodama u koncentraciji do 28,4 $\mu\text{g/L}$.⁹ Zbog ograničene biorazgradnje u postrojenjima za obradu

otpadnih voda njegova koncentracije u efluentima uređaja za obradu otpadnih voda i površinskim vodama zabilježena je u rasponu od 0,14 do 1,48 $\mu\text{g/L}$.¹⁰



Slika 2. Molekulska struktura diklofenaka (DCF).

Kada dospije u vodeni okoliš odvijaju se mnoge reakcije transformacije tijekom kojih dolazi do smanjenja koncentracije diklofenaka. Pri tome je moguća biorazgradnja, bioakumulacija, kemijska degradacija, adsorpcija i infiltracija u sediment. Lako se akumulira u živim organizmima i zbog toga je toksičan. Diklofenak je s obzirom na svoja fizikalno-kemijska svojstva kiselina i u vodenom okolišu javlja se kao konjugirana baza slabe kiseline, što objašnjava njegovu visoku topljivost i vrlo nizak tlak para.

Mogućnost međudjelovanja diklofenaka s drugim lijekovima ili kemikalijama u vodenom okruženju predstavlja još veću prijetnju za okoliš, a pokazalo se da su produkti fotorazgradnje i biorazgradnje diklofenaka 5-6 puta toksičniji od samog diklofenaka. Za očekivati je da će efluenti u farmaceutskim industrijama i bolnicama sadržavati visoku koncentraciju štetnih spojeva pa je stoga potrebno razvijati nove tehnologije obrade otpadnih voda prije ispuštanja u okoliš. Te tehnologije uključuju napredne metode: separacijske metode bazirane na fizikalno-kemijskim procesima, membranske metode, tehnologije bazirane na kemijskim ili mikrobiološkim/enzimatskim procesima te napredne oksidacijske procese.¹¹

Do sada su dokazani štetni utjecaji diklofenaka na različite organizme u vodenim okruženjima. Spojevi poput diklofenaka mogu uzrokovati zatajenje bubrega, dovesti do poteškoća kod dišnog sustava, kao i utjecati na biokemijske sustave i tkiva riba ili nekih drugih organizama. Njegov kontinuirani ulaz u okoliš može dovesti do dugoročnih efekata zbog bioakumulacije, aditivnih i sinergijskih efekata te je zbog toga potrebno provesti brojna istraživanja za učinkovito uklanjanje DCF-a.¹² U Tablici 3 dana su neka svojstva diklofenaka.

Tablica 3. Kemijska i fizikalna svojstva diklofenaka:

Svojstvo	Vrijednost
Tlak pare [Pa]	$8,17 \cdot 10^{-6}$
Topljivost [mgL^{-1}]	2,37
log K_{OW}	4,51
p K_{A} (20°C)	4,16
Molekulska masa [gmol^{-1}]	296,16

DCF u vodeno okruženje ulazi direktno odlaganjem u kućanstvima, izlučivanjem ili putem medicinske skrbi o ljudima i životinjama.

2.2. METODE OBRADE OTPADNIH VODA

Postupci pročišćavanja otpadnih voda provode se u svrhu uklanjanja suspendiranih i toksičnih tvari, patogenih organizama te povećanja biorazgradivosti organskog opterećenja. Prilikom odabira prikladne tehnologije i ocjene djelotvornosti obrade za određeni tip otpadnih voda, važno je uzeti u obzir granične koncentracije pojedinih onečišćivala koje su određene zakonskim propisima. Metode obrade otpadnih voda mogu se razvrstati na biološke, fizikalne i kemijske.^{13,14}

Fizikalne metode

Fizikalne (mehaničke i fizikalno-kemijske) metode su prvi korak u procesu pročišćavanja otpadnih voda, a podrazumijevaju prenošenje onečišćenja iz jednog u drugi medij. Iz tog su razloga fizikalne metode često nedovoljno učinkovite i skupe. Ova vrsta obrade otpadnih voda uključuje: rešetanje (za odstranjivanje većih i grubih tvari), pjeskolov i mastolov (za uklanjanje pijeska, šljunka, masti, ulja i sličnih čestica), sedimentaciju (taloženje pod utjecajem gravitacijske ili centrifugalne sile), flotaciju, koagulaciju i flokulaciju, filtriranje, membranske procese i adsorpciju. Najčešće korištena je koagulacija/flokulacija (kod obojenih otpadnih voda), koja može biti vrlo djelotvorna, ali je nužna obrada velikih količina nastalog sekundarnog otpada (mulj) što znatno poskupljuje sam proces obrade.

Adsorpcija na aktivnom ugljenu ili nekim drugim adsorbensima je također učinkovit proces obrade, no budući da se troši mnogo adsorbensa, u većini slučajeva je ekonomski neprihvatljiva. Također, činjenica da je adsorbense nakon obrade teško ili skupo regenerirati ne pridonosi pozitivnom gledištu pri odabiru tog procesa za obradu tehnoloških otpadnih voda.

Kemijske metode

U kemijske metode ubrajaju se procesi koji uključuju redukciju i/ili oksidaciju prisutnih onečišćivala, a mogu se podijeliti na klasične i napredne. U klasične pripadaju neutralizacija i dezinfekcija (kloriranje i ozoniranje). Neutralizacijom se postavlja potrební pH vode, dok dezinfekcija podrazumijeva uklanjanje ili uništavanje patogenih i fakultativno patogenih mikroorganizama. Dezinfekcija vode može se postići na više načina: fizičkim putem (povišenom temperaturom, ultraljubičastim zrakama, ultrazvukom) i kemijskim sredstvima (ozon, klor, permanganatni jod). Za obradu otpadnih voda primjena kemijskih metoda je ograničena kako zbog ekonomskih čimbenika, tako i zbog prisutnosti mnogih toksičnih tvari koje nastaju procesima oksidacije i redukcije. Obradom otpadne vode klorom, koja je u prošlosti bila najzastupljenija među kemijskim metodama obrade, mogu nastati mnogo toksičniji spojevi od onih koji su se primarno željeli obraditi, npr. razni klorirani ugljikovodici.¹⁵ Selektivnost klora kao oksidansa za razna organska onečišćivala je također velik nedostatak ovog tipa obrade. Kalijev permanganat je vrlo učinkovit oksidans, koji se mnogo koristio pri obradi voda, ali njegovi glavni nedostaci su prilično visoka cijena i nastanak mangan oksida, koji se taloži na procesnoj opremi te se mora ukloniti nakon obrade. Obrada kisikom kao proces obrade otpadne vode zahtijeva vođenje procesa na povišenom tlaku i temperaturi, što zahtijeva znatna ulaganja, kako u sam proces obrade. Upotreba vodikovog peroksida kao oksidansa za obradu otpadne vode može biti ili direktno ili uz prisutnost katalizatora koji onda značajno povećavaju djelotvornost obrade.

Da bi se riješili novi izazovi, predložene su i ispitane razne napredne tehnologije obrade te se primjenjuju kako bi zadovoljile sadašnje i predviđene uvjete obrade. Među njima, napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced Oxidation Processes*, AOP) i UV zračenje dokazali su se kao uspješne metode za uklanjanje širokog raspona „zahtjevnih“ onečišćenja i imaju velike mogućnosti u obradi voda i otpadnih voda.¹³

Biološke metode

Ove metode obuhvaćaju razgradnju organskih otpadnih tvari pomoću mikroorganizama tako što ih prevode u biomasu ili plinove. S obzirom na potrebu za kisikom mikroorganizmi mogu biti aerobni, odnosno oni kojima je potreban kisik i anaerobni, kojima nije potreban kisik, te s obzirom na to biološke metode obrade mogu se podijeliti na aerobne i anaerobne procese.¹⁶ Također, postoje još i fakultativni anaerobni mikroorganizmi koji mogu živjeti uz kisik i bez njega. Aerobni proces obrade se češće koristi prvenstveno zbog kombinacije njegove učinkovitosti i jednostavne primjene. U aerobnim procesima odvija se razgradnja organskih tvari pomoću aktivnog mulja uz prisutnost kisika. Aktivni mulj sastoji se od bakterija, protozoa, algi, kvasaca i metazoa povezanih sa suspendiranim česticama u nakupine koje se zovu flokule. Biološke metode obrade otpadnih voda, u prvom redu, biološka razgradnja aktivnim muljem pri odgovarajućim uvjetima, imaju široku primjenu, osobito u obradi komunalnih voda. Najveća prednost bioloških procesa obrade je njihova ekonomska prihvatljivost jer ne zahtijevaju složenu procesnu opremu. Nažalost, pri obradi industrijskih otpadnih voda njihova primjena je ograničena prvenstveno činjenicom da su u industrijskim otpadnim vodama često prisutne organske kemikalije koje mikroorganizmi nisu u mogućnosti učinkovito razgraditi. Nadalje, mnogi ograničavajući faktori za njihovu širu primjenu mogu biti visoka toksičnost svojstvena za organske tipove onečišćivala te otežano podešavanje procesnih uvjeta neophodnih za rast mikroorganizama. Također, još jedan bitan ograničavajući faktor uporabe bioloških procesa obrade je i mala brzina razgradnje.¹⁷

2.3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Istraživanja na području kemijske obrade otpadnih voda dovela su do razvoja brojnih procesa objedinjenih pod pojmom napredni oksidacijski procesi. Danas se istražuje primjena naprednih oksidacijskih procesa, kao alternative kako klasičnim kemijskim procesima obrade otpadnih voda, tako i fizikalnim te biološkim procesima. Postupak AOP je osobito koristan za čišćenje biološki toksičnih ili nerazgradivih materijala u vodi kao što su aktivni farmaceutski spojevi, aromati, hlapivi organski spojevi i drugi, prevodeći ih u bezopasne tvari u kratkom vremenu reakcije. Onečišćujući materijali mogu se potpuno prevesti u stabilne anorganske spojeve kao što su voda, ugljikov dioksid i soli, odnosno potpuno mineralizirati ili mogu biti djelomično mineralizirani čime ih se prevodi u više biorazgradivih tvari.¹⁸

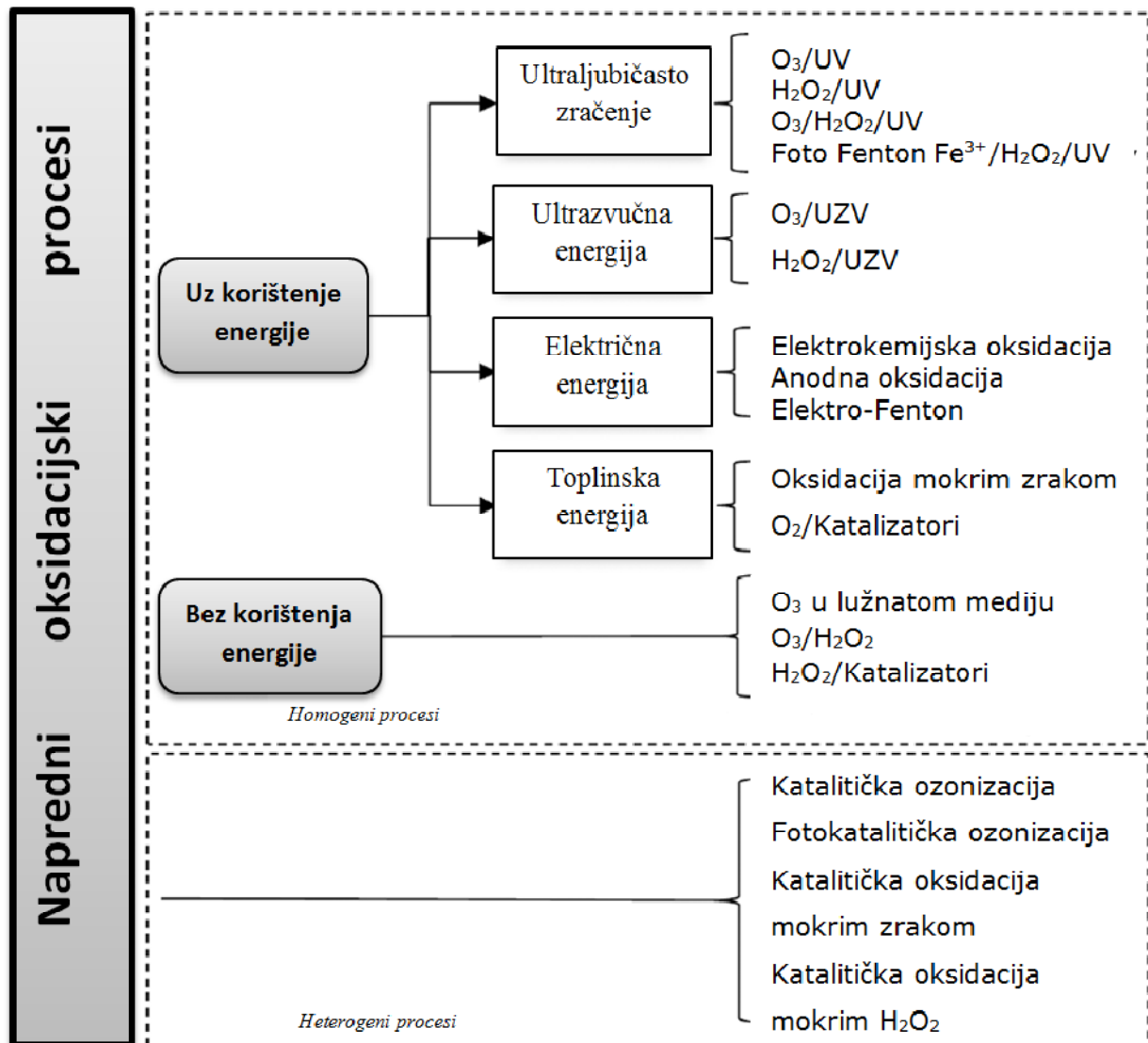
Smatra se da napredne oksidacijske tehnologije nude nekoliko izrazitih prednosti pred ostalim procesima obrade, biološkim, fizikalnim i klasičnim kemijskim, jer su:

- vrlo učinkoviti u uklanjanju otpornih organskih spojeva,
- mogu mineralizirati organsko onečišćivalo u otpadnim vodama uz malo ili gotovo nikakvo nastajanje sekundarnog otpada,
- manje su osjetljivi na prisutnost otrovnih kemikalija,

Naprednim oksidacijskim procesima nastaju kemijske vrste koje imaju vrlo visoku oksidacijsku moć, ali i kratko vrijeme poluraspada. To su prvenstveno hidroksilni radikali, HO•, kao glavna oksidacijska kemijska vrsta u ovim procesima. OH radikal je među najjačim oksidirajućim vrstama koje se koriste u obradi otpadne vode i nudi potencijal da značajno ubrza stopu oksidacije onečišćenja. Najveća prednost AOP-a u odnosu na klasične metode obrade je neselektivnost HO radikala naspram organskih onečišćivala, kao i njihov vrlo visok redoks potencijal. Jedna od prednosti je i mogućnost vođenja ovih procesa pri atmosferskom tlaku i na sobnoj temperaturi.^{13,19}

AOP procesi se prvenstveno razlikuju od ostalih metoda po vrsti procesa koja se odvija. Fotokemijski degradacijski proces (UV/O₃, UV/H₂O₂), fotokataliza (TiO₂/UV, foto-Fenton) ili kemijski oksidacijski proces (O₃, O₃/H₂O₂.perokson, H₂O₂/Fe²⁺Fenton) neki su od načina kojima se generiraju hidroksilni radikali. Daljnja razlika se temelji na prisutnosti homogenih ili heterogenih reakcija, a homogeni procesi mogu dalje biti podijeljeni na one koji koriste vanjski izvor energije ili ne kako je prikazano na Slici 3. Nedostaci naprednih

oksidacijskih procesa su visoka cijena i specijalni zahtjevi s obzirom na sigurnost zbog upotrebe vrlo reaktivnih kemikalija (O_3 , H_2O_2) i jakih izvora energije (UV lampe).



Slika 3. Klasifikacija naprednih oksidacijskih procesa.

2.4. TEORIJSKE OSNOVE FOTOKATALIZE

Pojam fotokataliza odnosi se na proces u kojem se za aktiviranje katalizatora koristi elektromagnetsko zračenje (svjetlost). Razlikujemo dvije vrste fotokatalize:

- **Homogena fotokataliza** – tip fotokatalize u kojoj su fotokatalizatori i reaktanti u istoj fazi. Tipičan primjer su reakcije hidrolize u prisutnosti kiselina ili baza koje su katalizatori.
- **Heterogena fotokataliza** – tip fotokatalize u kojoj su fotokatalizatori u jednoj, a reaktanti u drugoj fazi. Tipičan primjer su plinovite reakcije na čvrstim metalnim i drugim površinama.

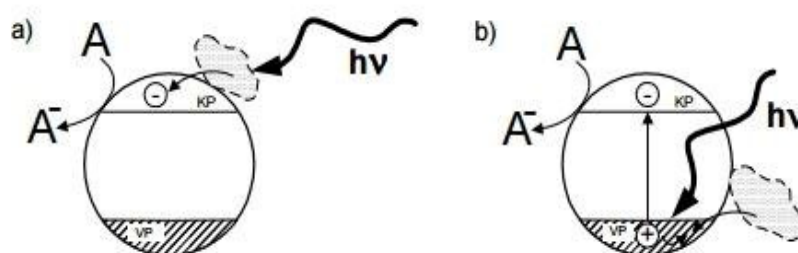
Općenito, fotokatalitički procesi obuhvaćaju početnu apsorpciju fotona (svjetla) u molekuli neke tvari koja se želi razgraditi ili na površini fotokatalizatora. Ako se apsorpcija fotona dogodila u molekuli neke tvari, ona prelazi u reaktivna elektronski pobuđena stanja kojima se pokreću primarne fotokemijske reakcije. Prije pobude molekula se nalazi u stanju najniže energije, uobičajeno nazivanom nepobuđeno stanje (eng. *ground state*). To stanje je karakterizirano distribucijom elektrona u molekulskoj orbitali (MO) najniže energije. Svaka MO sadrži najviše dva elektrona sa suprotnim, odnosno antiparalelnim spinom. Kod molekula POT postoji znatan broj elektrona sparenih u elektronsku konfiguraciju nepobuđenog stanja (najniža energija). Da bi se ostvarilo elektronski pobuđeno stanje, molekula mora apsorbirati foton s energijom većom ili jednakom razlici energija između najniže nepopunjene molekulske orbitale LUMO (eng. *lowest unoccupied molecular orbital*) i najviše popunjene molekulske orbitale HOMO (eng. *highest occupied molecular orbital*). U trenutku apsorpcije fotona energije:

$$h\nu = \Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

odnosno dolazi do prebacivanja elektrona iz HOMO u LUMO. Takvo pobuđeno stanje posjeduje energiju, strukturu i trajanje koji su ovisni o samoj tvari koja apsorbira kao i o interakcijama s okolišem.²⁰ Na površini katalizatora mora doći do apsorpcije svjetla (tj. fotona) dovoljne energije da pobudi prelazak elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpce, pri čemu mogu oksidirati i reducirati adsorbirane tvari na njegovoj površini. Poluvodički fotokatalizatori mogu sudjelovati direktno i indirektno u fotokemijskim reakcijama. Fotokemijski procesi dijele se u dvije grupe s obzirom na mjesto početne pobude:

a) proces se naziva **katalizirana fotoreakcija**, (eng. *catalyzed photoreaction*) ako se početna pobuda dogodila u molekuli koja se zatim adsorbirala na česticu katalizatora i koja zatim reagira s nepobuđenim katalizatorom predajući preko njega elektron kroz vodljivo područje na druge adsorbirane tvari, kako je prikazano na Slici 4a;

b) proces se naziva **pobuđena fotoreakcija**, (eng. *sensitized photoreaction*) ako se početna pobuda događa u česticama fotokatalizatora i fotopobuđeni katalizator prenosi elektrone ili energiju u nepobuđenu adsorbiranu molekulu neke tvari, kako je prikazano na Slici 4b.



Slika 4. Osnovni oblici fotokatalitičkih procesa: a) katalizirana fotoreakcija, b) pobuđena fotoreakcija.

Za odvijanje fotokemijskih reakcija najznačajniji parametri su: energija vodljive vrpce (CB), energija valentne vrpce (VB) te energija zabranjene zone (E_g) koja predstavlja njihovu razliku te redoks potencijal adsorbirane molekule.²¹

Faktori koji utječu na fotokatalitičku razgradnju su:

- **količina katalizatora** – direktno je proporcionalna razgradnji, međutim, nakon određene količine dolazi do zasićenja, pri čemu dolazi do pada efikasnosti katalizatora;
- **pH vrijednost otopine** – da bi TiO₂ bio efikasan, otopina mora biti kisela, međutim prevelika koncentracija vodikovih iona može smanjiti brzinu reakcije;
- **veličina i struktura fotokatalizatora** – brzina reakcije kod fotokatalizatora ovisi o pokrivenosti tog katalizatora zračenjem, tako da treba osigurati da zračenje pokriva što veću površinu;
- **temperatura** – za najveću učinkovitost razgradnje organskih onečišćivača fotokatalizatorom, potrebna je temperatura u rasponu od 20–80 °C;

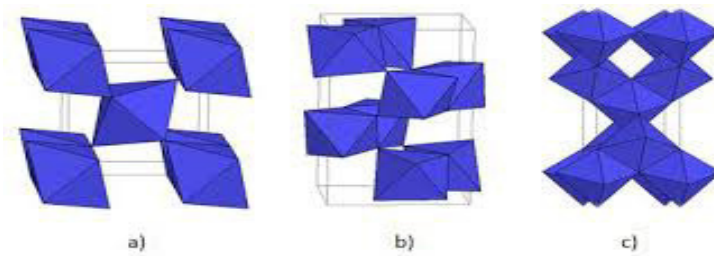
- **koncentracija i vrsta onečišćivala** – prevelike koncentracije dovode do zasićenja površine TiO₂, što dovodi do smanjene efikasnosti;
- **anorganski ioni** – mogu se adsorbirati na površinu katalizatora, što smanjuje efikasnost.

U tehnologiji obrade voda do sada su se koristila, i daju najbolje rezultate, ispitivanja uz primjenu heterogenih poluvodičkih fotokatalizatora. Ovdje se pojam heterogen odnosi na fotokatalizator i označava da je on drugačije faze (krute) od kontinuirane faze tj. kapljevine (voda – sirova, tehnološka, otpadna). Kao heterogeni fotokatalizatori koriste se čestice poluvodičkih materijala, kao npr. TiO₂, ZnO, WO₃, CdS, SiC, GaAs ili vodljivih materijala, kao npr. Fe(III), Fe (II).²²⁻²⁵

2.4.1. Mehanizam TiO₂ fotokatalize

Titanijev (IV) oksid je kemijski i biološki inertan i fotokatalitički stabilan, cijenom vrlo pristupačan. Koristi se za uklanjanje organskih onečišćivala, toksičnih spojeva i štetnih metala. Kemijski je postojan. Nadalje, fotokataliza koja se zasniva na uporabi titanijeva dioksida ne dovodi do nastajanja sporednih produkata za razliku od nekih kemijskih procesa oksidacije organskih zagađivala.²⁴ Nedostatak TiO₂ jest što se ne aktivira vidljivom svjetlošću, već djelovanjem UV svijetla.^{24,25}

U dosadašnjim brojnim istraživanjima na području degradacije organskih tvari iz vodenih otopina pomoću fotokatalizatora najbolji se pokazao TiO₂. Poluvodič TiO₂ udovoljava svim navedenim zahtjevima. Međutim TiO₂ ima veliku energiju zabranjene zone $E_g = 3,2 - 3,0$ eV, i zbog toga jedino može apsorbirati fotone UV zračenja (< 380 nm), što predstavlja male frakcije, oko 6% solarnog spektra. Međutim, mnoge pozitivne značajke TiO₂ kao poluvodičkog fotokatalizatora mogu premostiti ograničenje njegovog spektralnog profila i stoga je TiO₂ postao poluvodički materijal za istraživanja u području poluvodičke fotokatalize za pročišćavanje vode. TiO₂ se javlja u tri kristalna oblika, anatas, rutil i brukit, Slika 5. Najčešće upotrebljavani oblik u poluvodičkoj katalizi je anatas. Budući da je pokazao široki raspon atraktivnih značajki kao poluvodički fotokatalizator, gotovo bez iznimaka, TiO₂ u obliku anatasa, najčešći je poluvodič upotrebljavan u komercijalnim fotokatalitičkim sustavima za pročišćavanje voda.



Slika 5. Kristalne modifikacije TiO_2 : a) rutil, b) brukit, c) anataz.

Aktivnost titanijeva dioksida zavisna je primarno o kristalnom sastavu, kristalnosti te načinu i vrsti pobude njegove površine.²⁸ Amorfne čestice TiO_2 ne pokazuju značajnu fotokatalitičku aktivnost, zbog brojnih defekata u unutrašnjosti.²⁶ Modificiranje morfoloških, kristalografskih i elektronskih svojstava TiO_2 pomoću novih procesa sinteze omogućava razvoj katalizatora sa zadovoljavajućom aktivnošću, koja bi osiguravala uvećanje procesa (eng. *scale up*). Zahvaljujući razvoju u području nanotehnologije, nedavno je razvijen nanostrukturirani TiO_2 velike aktivnosti i izvrsnih svojstava koji može dovesti do novih otkrića u zaštiti okoliša. Sinteza modificiranog ili dopiranog titanijevog (IV) oksida koji može biti aktiviran vidljivom svjetlošću imat će velik utjecaj na razvoj održivih sustava za pročišćavanje voda koji će se zasnivati na primjeni energije Sunčeva zračenja.²⁴

Elektronska struktura poluvodiča sastoji se od popunjene valentne vrpce (VB) i prazne vodljive vrpce (CB), odijeljene energijskim područjem, zabranjenom zonom E_g , koja ne sadrži dopuštene energijske nivoe. Pri sobnoj temperaturi se vrlo malo elektrona termički pobudi iz valentne u vodljivu vrpcu. Širina zabranjene zone određuje kolika je energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Određeni poluvodički materijali kao što su poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala, imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije, a pripadajuća energija zabranjene zone je manja od 3 eV. Kada se TiO_2 , kao jedan od najboljih poluvodičkih fotokatalizatora, izloži djelovanju fotona energije $h\nu$, koja je veća ili jednaka od energije zabranjene zone poluvodiča, elektron e^-_{CB} se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu prilikom čega nastaje šupljina, h^+_{VB} :

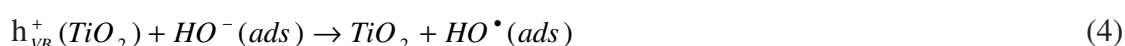
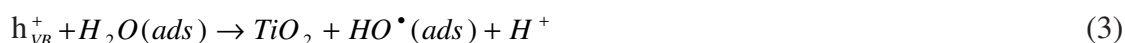


Zaostale šupljine u valentnoj vrpci i pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može nastupiti rekombinacija i

oslobađanje energije. Na Slici 5 dan je shematski prikaz fotokatalitičkog procesa na TiO₂ katalizatoru. Fotoekscitacijom elektrona (Slika 5a), nastali par $e_{CB}^- - h_{VB}^+$ može reagirati na različite načine. Može sudjelovati u prijenosu naboja na specije adsorbirane na među površini poluvodiča i otopine ili plinovite faze.²³

Do egzotermnog procesa nazvanog heterogenim fotokatalitičkim procesom dolazi ako je poluvodič kemijski neaktivan, tj. inertan, a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule. U heterogenoj fotokatalizi na poluvodičima prvi korak je nastajanje parova elektron–šupljina unutar poluvodiča. Elektron i šupljina mogu nakon ekscitacije reagirati na nekoliko načina. Rekombinacija se može dogoditi unutar poluvodiča (Slika 6e) i na površini poluvodiča (Slika 6d), a do nje pak dolazi oslobađanjem topline.²³ Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča.²³ Elektron na površini može reducirati elektron–akceptore (kisik ili voda) kako je prikazano na Slici 6c, a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda) (Slika 6b).

Proces prijenosa elektrona učinkovitiji je ako su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča. Brzina i vjerojatnost prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce te o redoks-potencijalu adsorbirane molekule. Dva su osnovna načina na koja mogu nastati hidroksilni radikali: reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini TiO₂ :



Molekularni kisik također može djelovati kao elektron-akceptor prilikom prijenosa elektrona:



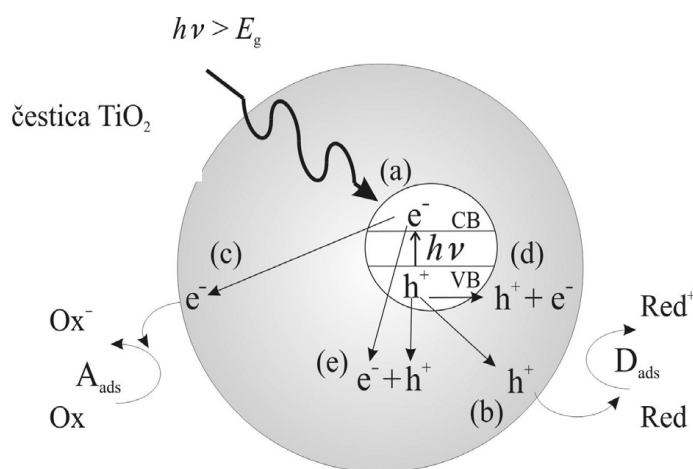
Nastali superoksidi mogu biti uključeni u sljedeće reakcije:



Dodatni hidroksilni radikali mogu nastati fotolizom vodikova peroksida te redukcijom H₂O₂ fotogeneriranim elektronom na površini fotokatalizatora. U razgradnji organskih spojeva hidroksilni je radikal primarni oksidans, a kisik u velikoj koncentraciji može spriječiti

rekombinaciju parova elektron–šupljina. U slučaju potpune fotokatalitičke oksidacije konačni produkti su CO_2 i H_2O . Heterogena poluvodička kataliza uglavnom se zasniva na TiO_2 , ali postoje i drugi poluvodički materijali koji se proučavaju kao potencijalni fotokatalizatori.²⁷

Prema jednom od pretpostavljenih mehanizama, hlapljive organske spojeve oksidiraju hidroksilni radikali vezani na površini, a prema drugom mehanizmu šupljine valentne vrpce poluvodičkog katalizatora izravno reagiraju s organskim spojevima. Do fotokatalitičke oksidacije, prema mišljenju većine istraživača, dolazi na površini poluvodiča (Langmuir-Hinshelwoodovi mehanistički modeli), a prema drugim tumačenjima pretpostavlja se da hidroksilni radikali difundiraju u masu fluida, gdje reagiraju sa spojevima koji se razgrađuju.



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

TiO_2 - SnS_2 kompozitni fotokatalizator

Fotokatalitička aktivnost TiO_2 ograničena je velikom širinom zabranjene zone ($E_g = 3,0 - 3,2 \text{ eV}$) i visokim stupnjem rekombinacije pobuđenih parova elektron–šupljina koje se formiraju u fotokatalitičkom procesu. Stoga se TiO_2 fotokatalizator često modificira s dodatnim poluvodičem, koji omogućuje aktivnost u vidljivom dijelu spektra i smanjuje rekombinaciju elektron–šupljina.

Često su to sulfidi, poput SnS_2 . SnS_2 je n -tip poluvodiča širine zabranjene zone od 2,2 do 2,4 eV, što odgovara zračenju valne duljine oko 508 nm. koji je kemijski stabilan u širokom području pH i otporan na oksidaciju kiselinama. SnS_2 također nije toksičan, za razliku od primjerice CdS . Potencijal valentne i vodljive vrpce poluvodiča SnS_2 negativniji je

od potencijala vrpce TiO_2 što omogućava prijelaz fotogeneriranog elektrona iz vodljive vrpce SnS_2 u vodljivu vrpcu TiO_2 , poboljšavajući time razdvajanje pobuđenih naboja. TiO_2 - SnS_2 kompoziti se stoga aktiviraju vidljivim zračenjem i imaju smanjeni stupanj rekombinacije fotogeneriranih naboja, čime se poboljšava fotokatalitička aktivnost.²⁹

2.4.2. Reaktivacija fotokatalizatora

Reaktivacija fotokatalizatora je proces obnavljanja aktivnosti fotokatalizatora, čiji je cilj učiniti ga pogodnim za višekratnu uporabu nakon što se na njegovoj površini nakupe nusprodukti reakcije.³⁰ Reaktivacija fotokatalizatoru vraća puni potencijal zbog čega se katalizator ne mora mijenjati.

Pad aktivnosti katalizatora u nekim stalnim fotokatalitičkim sustavima potaknula je istraživače na ispitivanje metode vraćanja aktivnosti korištenom fotokatalizatoru. Budući da se pad aktivnosti katalizatora često pripisuje akumulaciji nusprodukata na površini katalizatora, većina tehnika regeneracije fotokatalizatora usredotočena je na uklanjanje tih pretpostavljenih vrsta. Nakon učestale upotrebe TiO_2 katalizatora dolazi do djelomičnog ili potpunog pada njegove aktivnosti, tj. do njegove deaktivacije.

Na deaktivaciju TiO_2 obično ukazuje i promjena boje katalitičkog sloja, od bijele do blijede žuto-smeđe. Tijekom reakcije TiO_2 može biti deaktiviran zbog vezanja određenih molekula na površini katalizatora. Te molekule mogu biti međuprodukti fotokatalitičke reakcije koji se adsorbiraju na aktivne centre. Postoje različita mišljenja o mogućnosti reaktivacije katalitičkog sloja. Pojedini autori uspjeli su TiO_2 -katalizator djelomično reaktivirati (70 – 75 % početne aktivnosti) izlaganjem katalizatora struji zraka (i vodene pare) i UV zračenju. Pritom nikad nije dobivena početna bijela boja katalizatora.

Pokazalo se da su učinkovitiji procesi reaktivacije koji se temelje na obradi katalizatora u kapljevinama, kao što su uvođenje spreja H_2O_2 ili H_2O uz UV-zračenje, od procesa koji se provode u plinovitoj fazi, uz povećani udjel vlage ili kisika. Smatra se da različiti anioni, kao npr. sulfat ili klorid mogu usporiti deaktivaciju katalizatora. Također se dodatkom oksida, silicija ili cirkonija može poboljšati otpornost TiO_2 prema deaktivaciji i produljiti vijek njegove katalitičke aktivnosti.³¹ Reaktivacija katalizatora podrazumijeva oksidaciju produkata koji blokiraju aktivne centre na površini katalizatora ili regeneraciju hidroksilnih radikala, a može se ostvariti na različite načine:

- termičkom reaktivacijom, tj. zagrijavanjem katalizatora na temperaturu nužnu za razgradnju međuprodukata,³²
- fotokatalitičkom reaktivacijom primjenjujući istodobno UV-zračenje i izlaganje vlažnom zraku ili čistom zraku,
- reaktivacijom ozonom u atmosferi vodene pare,
- ispiranjem alkalnim otopinama.

2.5. Statističko planiranje eksperimenta

Pod pojmom statističko planiranje eksperimenta podrazumijevamo sakupljanje odgovarajućih podataka koje možemo statistički analizirati, te na temelju njih doći do valjanih zaključaka. Pod te metode spadaju planiranje eksperimenta, te statistička obrada podataka. Cilj je iz minimalnog broja eksperimentalnih podataka doći do maksimalnog broja korisnih informacija, što se može postići strateškim planiranjem eksperimenta. U tu svrhu koristimo statističke metode planiranja eksperimenta.

Mnogi trenutni statistički pristupi dizajniranju eksperimenata potječu od radova R. A. Fishera, koji je pokazao kako pažljivim planiranjem i izvođenjem eksperimenta možemo izbjeći uobičajene probleme u analizi.³³ Statističkim metodama planiranja eksperimenta dolazimo do informacija o uzročno-posljedičnoj povezanosti faktora u sustavu, te cijelog sustava. Time možemo predvidjeti ponašanje određenih faktora u sustavu, čime smanjujemo broj eksperimenata. Vrijednosti u sustavu se opisuju matematičkim jednadžbama, čime dobivamo model koji može predvidjeti vrijednosti određenih veličina na temelju već poznatih vrijednosti drugih veličina u sustavu.³⁴

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE

Kemikalije korištene tijekom pripreve uzoraka i izvođenje eksperimenta su:

a) Modelno onečišćivalo:

- Diklofenak–natrijeva sol (DCF), p.a., Sigma-Aldrich;

b) Oksidans:

- vodikov peroksid (H_2O_2), 30%, Kemika;

c) Kemikalije za podešavanje pH vrijednosti:

- natrijev hidroksid, NaOH, p.a., Kemika;
- sulfatna kiselina, H_2SO_4 , 96%, Kemika;

d) Kemikalije za uklanjanje vodikovog peroksida:

- natrijev sulfit, Na_2SO_3 , p.a. Kemika;

e) Kemikalije potrebne za sintezu nano-kompozita TiO_2-SnS_2 :

etanol

- kositrov (IV) kloridpentahidrat, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, p.a., Sigma-Aldrich;
- titanijev (IV) butoksid, $Ti[OC(CH_3)_3]_4$, 97%, Sigma-Aldrich;
- tioacetamid, C_2H_5NS , p.a., Sigma-Aldrich;

f) Pomoćne kemikalije za pripremu imobiliziranog fotokatalizatora „spincoating“ tehnikom:

- etanol, C_2H_5OH , apsolutni, SigmaAldrich;
- titanijev (IV) izopropoksid, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$.SigmaAldrich;
- tetraetilortosilikat, $Si(OC_2H_5)_4$, 99% GC čistoća, SigmaAldrich;
- Levasil 200/30, Obermeier;

g) Kemikalije za određivanje KPK i BPK_5 :

- set reagensa za kemijsku potrošnju kisika (KPK), LCK 314, Lange;
- set reagensa za biokemijsku potrošnju kisika (BPK_5), LCK 554, Lange.

h) Kemikalije za određivanje preostalog H_2O_2 :

- amonijevmetavanadat, NH_4VO_3 , p.a. SigmaAldrich;
- sumporna kiselina, H_2SO_4 , 96%, Kemika.

3.2. INSTRUMENTI

Tijekom izrade ovoga rada korišteni su sljedeći instrumenti i prateća oprema:

- HPLC, Series 10, Shimadzu, Japan:
 - degaser, DGU-14A;
 - pumpe, LC-10ADVP;
 - UV detektor, diode array tipa, SPD-M10AVP;
 - softver, ClassVP;
- TOC-VCPN Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu, Japan;
- prenosivi pH metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments, Njemačka;
- simulator Sunčevog zračenja, Oriol Newport, SAD;
- KW-4A *spincoater*, Chemat Technology, UK;
- DR 2800, spektrofotometar, Hach Lange, Njemačka;
- UN 55 sušionik, Memmert, Njemačka;
- EZ 201 UV/VIS spektrofotometar, PerkinElmer, SAD;
- Direct-Q UV3 uređaj za dobivanje ultračiste vode, Millipore, SAD
- Q-500, termogravimetrijski analizator, TA Instruments, SAD.

3.3. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA

Cilj provedbe eksperimenta je određivanje stupnja učinkovitosti kemijske i toplinske reaktivacije fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$. U tu svrhu provedeno je ispitivanje aktivnosti $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora pod djelovanjem simuliranog Sunčevog zračenja za uklanjanje diklofenaka. Nakon provedbe eksperimenata, korišteni katalizator reaktiviran je ozonom i toplinom, te je ponovno istraživana aktivnost regeneriranog fotokatalizatora djelovanjem simuliranog sunčevog zračenja na uklanjanje diklofenaka iz vode.

Plan rada bio je:

- Primjenom *spin-coating* tehnike nanijeti tanke filmove fotokatalizatora na bazi TiO_2 i SnS_2 u ranije određenom omjeru;
- Utvrditi aktivnost $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora pod djelovanjem simuliranog Sunčevog zračenja za uklanjanje diklofenaka;

- Regenerirati korišteni fotokatalizator $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ u formi tankog filma upotrebom ozona u vodenom mediju, te toplinom;
- Istražiti učinkovitost reaktiviranog fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ pod djelovanjem simuliranog sunčevog zračenja za uklanjanje diklofenaka;
- Odrediti KPK i BPK_5 pokazatelje kvalitete vode.

3.3.1. Sinteza i imobilizacija fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$

$\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizator pripremljen je hidrotermalnom sintezom prema proceduri iz literature.²⁹ Prekursori u sintezi $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora su titanijev (IV) butoksid, tioacetamid i kositrov (IV) klorid pentahidrat, koji su otopljeni u otopini ledene octene kiseline u etanolu. Otopina je prenesena u teflonski reaktor, koji je potom smješten u autoklav od nehrđajućeg čelika. Reakcija je provedena u sušioniku pri 180 °C u trajanju od 12 h. Fotokatalizator je imobiliziran na staklene nosače u obliku tankog filma. Kao nosač odabrane su staklene pločice zbog konfiguracije staklenog fotoreaktora. Postupak imobilizacije staklenog fotoreaktora podrazumijevao je pripremu staklenih nosača, pripremu suspenzije odnosno sola, nanošenje sola na staklene nosače *spin-coating* tehnikom u trajanju od 30 sekundi i sušenje na 200°C u trajanju od 2 sata. Na Slici 7 prikazan je *spin-coater* korišten u radu.



Slika 7. *Spin-coater* korišten u radu.

3.3.2. Istraživanje aktivnosti $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora pod simuliranim Sunčevim zračenjem

Ekperimenti su provedeni u staklenom reaktoru sa vodenim hlađenjem prikazanim Slikom 8, ukupnog volumena 0,175 L, dok je volumen ispitivane otopine DCF-a 0,09 L.



Slika 8. Kotlasti reaktor sa vodenim hlađenjem

Reaktor je postavljen na tresilicu kako bi se osigurala homogenost otopine tijekom eksperimenata. Na dno reaktora položena je staklena pločica sa nanešenim slojem fotokatalizatora. Reakcijska smjesa i imobilizirani sloj fotokatalizatora izloženi su simuliranom Sunčevom zračenju. Temperatura reakcijske smjese je održavana konstantnom ($25,2 \pm 0,3$ °C) tijekom eksperimenta uz pomoć strujanja rashladne vode kroz plašt reaktora. Svi eksperimenti su bili provedeni pri istim uvjetima: pH=4, $[\text{H}_2\text{O}_2]=5$ mM. Eksperimenti su bili provedeni na sljedeći način: u reaktor je dodana otopina DCF-a (0,09 L) sa podešenim pH (4) i dodanim alikvotom H_2O_2 , te je u reaktor dodana staklena pločica sa imobiliziranim slojem $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora. Reakcija je vođena 30 minuta u mraku, kako bi se postavila adsorpcijska ravnoteža, te je nakon toga reakcijska smjesa bila podvrgnuta simuliranom sunčevom zračenju tijekom 60 minuta. Uzorci su uzimani tijekom trajanja eksperimenta (-30, 0, 15, 30, 45 i 60 minuta) te su analizirani na HPLC uređaju kako bi se ustanovila koncentracija DCF u reaktorskoj otopini. Također, prije i nakon eksperimenta su uzeti uzorci za određivanje vrijednosti ukupnog organskog sadržaja otopine DCF-a.



Slika 9. Simulator Sunčevog zračenja.

3.3.3. Kemijska reaktivacija $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora ozonom

Reaktivacija $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora nakon prvog ciklusa, tj. nakon obrade modelne otopine DCF-a, provedena je ozonacijom. U tu svrhu, prvo su pločice sa imobiliziranim slojem $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora sušene na zraku, te su nakon toga podvrgnute reaktivaciji ozonom. Eksperimenti su provedeni u staklenom reaktoru ukupnog volumena 0,75 L sa plaštom za hlađenje. U reaktor je stavljano 0,6 L destilirane vode, te pločica sa imobiliziranim slojem fotokatalizatora, koja je postavljena okomito s obzirom na dno posude. U reaktor je uveden ozon točno određene koncentracije (postavljeno prema FFP-u) u donji dio reaktora kroz stakleni raspršivač u cilju boljeg otapanja ozona u vodenom mediju, tj. optimalnog prijenosa tvari. Ozon je generiran iz čistog kisika (> 99,9 %) uz pomoć ozon generatora OL80W/FM. Reaktivacija vođena je 22 minute i 6 sekundi tj. pri optimalnim uvjetima određenim RSM-om. Nakon reaktivacije, pločice s imobiliziranim slojem fotokatalizatora sušene su na zraku te upotrijebljene ponovo za uklanjanje DCF-a.

3.3.4. Toplinska reaktivacija $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora

Reaktivacija fotokatalizatora provedena je i termičkim postupkom. Pločice sa imobiliziranim slojem fotokatalizatora izložene su temperaturama od 294°C u mufolnoj peći u trajanju od 3 sata i 17 minuta. Uvjeti provedbe procesa regeneracije utvrđeni su primjenom metode statističkog planiranja eksperimenata korištenjem punog faktorskog plana, čiji su parametri i eksperimentalni plan prikazani Tablicom 4 i 5. Postupak je podrazumijevao

unošenje, na zraku osušenih pločica s korištenim fotokatalizatorom, u mufolnu peć zagrijanu na određenu temperaturu. Nakon završetka regeneracije pločice su postupno hladene kako bi se spriječilo pucanje stakla i katalitičkog sloja uslijed nagle promjene temperature.

Tablica 4. Eksperimentalni uvjeti za toplinsku i kemijsku reaktivaciju u punom faktorskom planu:

kodirana vrijednost	toplinska reaktivacija		kemijska reaktivacija	
	X_1	X_2	X_1	X_2
	realna vrijednost			
	$T, ^\circ\text{C}$	t, h	$[\text{O}_3], \text{mM min}^{-1}$	t, min
-1	200	2	0,10	10
0	275	3	0,35	35
1	350	4	0,6	60

Tablica 5. Eksperimentalni plan za toplinsku i kemijsku reaktivaciju:

X_1	X_2	t, h	$T, ^\circ\text{C}$	t, min	$F, \text{mM/min}$
-1	-1	2	200	10	0,1
0	-1	3	200	35	0,1
1	-1	4	200	60	0,1
-1	0	2	275	10	0,35
0	0	3	275	35	0,35
1	0	4	275	60	0,35
-1	1	2	350	10	0,6
0	1	3	350	35	0,6
1	1	4	350	60	0,6

3.4. ANALITIČKE METODE

3.4.1. Kromatografsko određivanje koncentracije DCF-a

Kromatografija je fizikalna metoda separacije u kojoj se komponenta raspodjeljuju između dviju faza od kojih je jedna nepokretna (stacionarna) dok se druga kreće u određenom smjeru (mobilna). U ovom eksperimentu korišten je HPLC uređaj Shimadzu, LC-10 prikazan na Slici 10, pomoću kojega se pratila konverzija DCF-a.

Uređaj sastoji od kromatografske kolone, injektora/uređaja za unošenje uzorka na kolonu, sustava za opskrbu kolone otapalom, sustava za otplinjavanje pokretne faze, detektora, integratora i kompjuterske stanice (Slika 10.). Za detekciju rezultata mogu se koristiti razni detektori, a u našem slučaju je korišten detektor s nizom dioda (eng. *Diode array detector, DAD*). Kolona je centralni dio kromatografskog sustava, zatvorena je cijev napunjena nepokretnom fazom na kojoj se odvija razdvajanje komponenata. Separacija kromatografskih krivulja provedena je na koloni Nucleosil C18 (250 mm x 4,6 mm, 5 μ m) Macherey-Nagel.

Pokretna faza sastojala se od metanola i ultračiste vode (70/30%), uz dodatak fosforne kiseline (pH 2). Protok pokretne faze iznosio je 1 mL/min. Volumen injektiranja uzoraka iznosio je 50 μ L.



Slika 10. HPLC uređaj, series 10, Shimadzu.

3.4.2. Određivanje ukupnog organskog ugljika

Ukupni organski ugljik (TOC) je ekološki pokazatelj koncentracije ukupnog organskog ugljika u otpadnoj vodi, odnosno koncentracija ugljika vezanog u organskim spojevima. Određuje se mjerenjem ugljikovog dioksida koji nastane oksidacijom organskog ugljika. Postoje dvije osnovne metode TOC analize kojima se određuje sadržaj ukupnog organskog ugljika u uzorku, tj. stupanj mineralizacije: direktna i indirektna. Prilikom analize našeg uzorka korištena je direktna metoda, odnosno NPOC (eng. *Nonpurgeable organic carbon*). Tekućem uzorku se dodaje kiselina te se anorganski (IC) ugljik prevodi u ugljikov dioksid koji se odnosi iz uzorka propuhivanjem zrakom. Preostali ugljik se oksidira u reaktoru pri visokim temperaturama uz platinski katalizator, a potom se određuje nastali ugljikov dioksid IR spektrometrijom. Za određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika korišten je TOC analizator, model TOC-V_{CPN}, Shimadzu.



Slika 11. TOC analizator, TOC-VCPN, Shimadzu.

3.4.3. Određivanje kemijske i biokemijske potrošnje kisika (KPK i BPK₅)

KPK (kemijska potrošnja kisika)

Podrazumijeva veličinu koja označava količinu kisika potrebnu za potpunu oksidaciju organskih i anorganskih tvari u otpadnoj vodi. KPK je masena koncentracija kisika potrebna da se oksidiraju tvari suspendirane u 1 L vode. Određuje se kolorimetrijski primjenom prethodno pripremljenog seta reagensa. U radu je korišten spektrofotometar DR 2800, HACH Lange prikazan na Slici 12.



Slika 12. DR 2800 spektrofotometar, Hach Lange (s prijenosnim termoblokom).

Biokemijska potrošnja kisika (BPK₅)

Veličina koja podrazumijeva količinu kisika koja je potrebna za razgradnju organske tvari u 1L otpadne vode, pomoću aerobnih bakterija, pri temperaturi od 20°C, tijekom 5 dana. Određivana je kolorimetrijski sa spektrofotometrom DR 2800, HACH Lange prikazanim na Slici 12.

3.4.4. Određivanje koncentracije vodikovog peroksida

U određeni volumen zakiseljene otopine amonijevametavanadata doda se uzorak iz reaktora, te se razrijedi destiliranom vodom. Dobivena crveno-smeđa otopina prenosi se u kvarcnu kivetu spektrofotometra te se mjeri absorbancija pri $\lambda=450$ nm. Koncentracija vodikovog peroksida određuje se na temelju baždarnog pravca, odnosno metodom vanjskog standarda.

3.4.5. Termogravimetrijska analiza fotokatalizatora

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda koja se koristi za procjenu toplinske stabilnosti raznih organskih i anorganskih materijala (npr. polimera). Provodi se kontinuirano mjerenje promjene mase uzorka kao funkciji vremena ili temperature. Termogravimetrijski analizator je sastavljen od grijaćeg prostora (tj. peći) unutar kojeg se nalazi mikrovaga, optički senzor i pretvarač. Mikrovaga služi kao nosač uzorka, a izrađena je od platine. Do reakcije dekompozicije materijala, pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti, dolazi zagrijavanjem uzorka u termogravimetrijskom analizatoru. Otklon mikrovage iz ravnotežnog položaja

uzrokovan je promjenom mase uzorka i taj otklon se pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu. Mjerenje se može provoditi propuštanjem inertnog plina dušika (kako bi se spriječila oksidacija i/ili nepoželjna dodatna reakcija) ili u struji zraka. Temperaturno područje rada kreće se od sobne temperature pa do 1600 °C, ovisno o vrsti i potrebnoj analizi uzorka. Podaci dobiveni mjerenjem prikazuju se pomoću termograma koji sadrže termogravimetrijske krivulje (TG). Termogravimetrijska krivulja pokazuje seriju gubitaka mase koji su međusobno odijeljeni platoima konstantne mase. Uvjeti eksperimenta uvjetuju oblik krivulje, a to su: brzina grijanja, oblik i masa uzorka te vrsta plina koji protječe kroz peć. Gubitak mase nastao toplinskom obradom se može kvantitativno odrediti iz krivulje. To bi bio udio toplinski razgrađene tvari te raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena ili sadržaj pojedine komponente u ispitnom materijalu (hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo i sl.).

Za određivanje toplinske stabilnosti uzorka korišten je TGA analizator Q500 tvrtke TA Instruments.

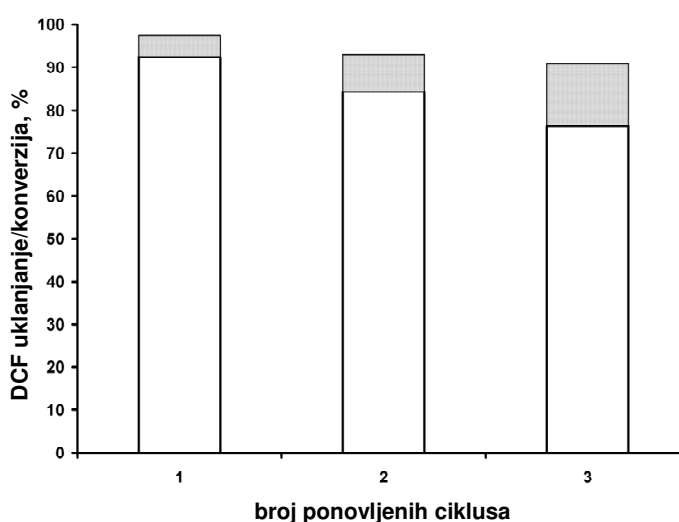


Slika 14. Termogravimetar, Q500 TA Instruments.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Smanjenje fotokatalitičke aktivnosti u slijednim ciklusima te utjecaj toplinske i kemijske reaktivacije na fotokatalitičku aktivnost u slijednim ciklusima istraživani su prema eksperimentalnom planu u Tablici 5. Očekivano je smanjenje fotokatalitičke učinkovitosti u slijednim ciklusima bez prethodne reaktivacije fotokatalitičkih filmova, koje se javlja uslijed nakupljanja teško razgradivih nusprodukata ili eventualno kemijske te mehaničke erozije fotokatalizatora. $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizator sastava $w(\text{SnS}_2) = 36\%$ pokazao se izuzetno učinkovitim za uklanjanje i konverziju DCF-a u prethodnom istraživanju te su određeni sljedeći optimalni uvjeti za razgradnju DCF-a, $\text{pH} = 4$ te $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$.

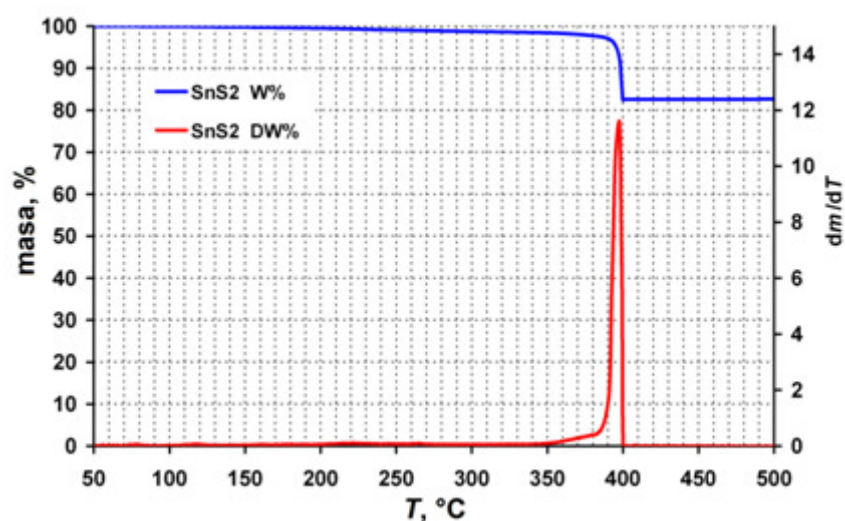
U prvom ciklusu uklonjeno je čak 97,5% početne koncentracije DCF-a a konverzija iznosi čak 92,0%. Izuzetan afinitet adsorpciji DCF-a ostavlja znatan prostor deaktivaciji fotokatalizatora DCF-om te njegovim razgradnim produktima. Fotokatalitičkom obradom nastaju sve polarniji spojevi, koji imaju znatno više hidroksilnih i karboksilnih skupina koje se mogu efikasno adsorbirati na fotokatalizator stoga možemo očekivati pad fotokatalitičke aktivnosti bez reaktivacije, odnosno samo sušenjem pločice na zraku između slijednih ciklusa. Kako napreduje mineralizacija, odnosno konverzija DCF-a te svih prisutnih razgradnih produkata, nastaju sve teže razgradljivi organski spojevi. Primjerice poznato je kako su niskomolekulske karboksilne kiseline izuzetno teško razgradive u fotokatalitičkim procesima.



Slika 15. Uklanjanje (sivi stupci) i konverzija (bijeli stupci) DCF-a u slijednim ciklusima solar/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa bez reaktivacije fotokatalizatora između ciklusa.

Cilj reaktivacije je ukloniti adsorbiranu organsku tvar, konkretno u ovom slučaju oksidacijom ili prelaskom u plinsku fazu pod povišenom temperaturom ili oksidacijom ozonom. Kako bi se ustvrdila stvarna potreba za reaktivacijom, pločica s imobiliziranim fotokatalizatorom iskorištena je za fotokatalitičku obradu otopine DCF-a pri optimalnim uvjetima u tri slijedna ciklusa, što je prikazano Slikom 15. Ustanovljeno je kako se u ponovljenim ciklusima bez reaktivacije u manjoj mjeri smanjuje adsorpcijski kapacitet fotokatalizatora, međutim konverzija DCF-a se poprilično smanjuje (>10%). U skladu s tim rezultatima, možemo zaključiti kako je reaktivacija $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora nužna.

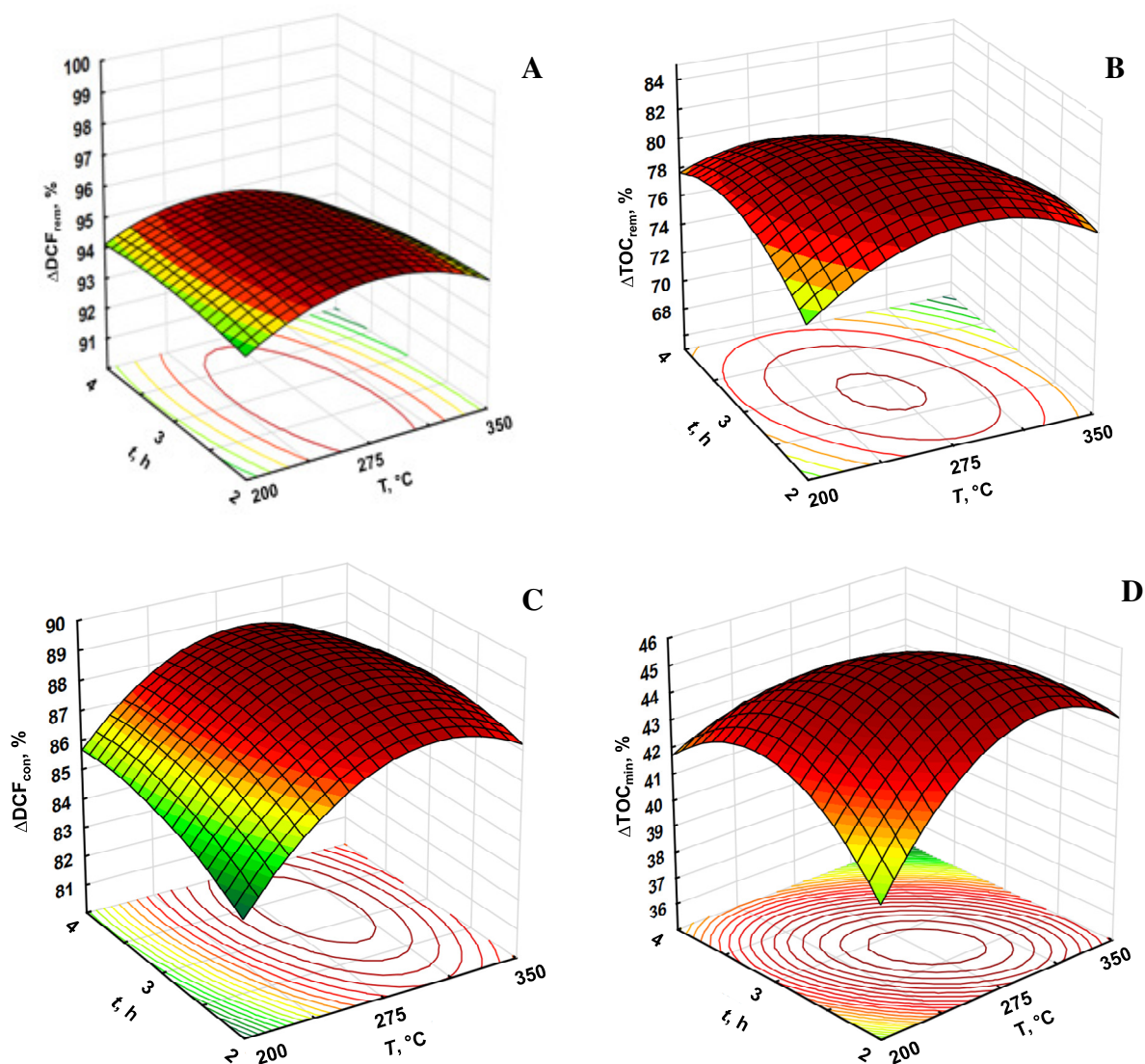
Statističko planiranje eksperimenta i metoda odzivnih površina korišteni su kako bi se razlučio doprinos pojedinih parametara u reaktivaciji. Za toplinsku reaktivaciju, temperatura od 200 °C odabrana je kao minimum jer se pri toj temperaturi fiksira fotokatalitički film nakon depozicije *spin-coatingom*. Gornja granica temperature reaktivacije ograničena je toplinskom stabilnošću filma te mehaničkom postojanošću stakla. Termogravimetrijskom analizom, kako je prikazano na Slici 16., ustanovljeno je kako je temperatura od 350 °C gornja granica oksidacijske postojanosti SnS_2 .



Slika 16. Termogravimetrijska analiza toplinske (oksidacijske) stabilnosti hidrotermalnog SnS_2 .

Iznad 350 °C oksidacija SnS_2 u SnO_2 je brza, a pri temperaturi od 395 °C je trenutna. Već pri nižim temperaturama dolazi do spore oksidacije SnS_2 , međutim ta reakcija je uglavnom kinetički inhibirana. Zagrijavanjem pločica na visoke temperature raste opasnost od pucanja pločica uslijed toplinskog šoka tijekom zagrijavanja i hlađenja pločica razmjerno velike debljine stakla ($d \approx 2$ mm).

Utjecaj istraženih parametara toplinske reaktivacije na uklanjanje i konverziju DCF-a te TOC-a u vidu odzivnih površina prikazani su Slikom 17.



Slika 17. Odzivne površine istraženih učinaka temperature i trajanja toplinske reaktivacije prema punom faktorskom planu za uklanjanje A) DCF-a i B) TOC-a; te konverziju C) DCF-a te D) TOC-a (mineralizacija).

Smanjenje uklanjanja DCF-a nakon toplinske reaktivacije u odnosu na prvi ciklus nije znatno izraženo. Uklanjanje TOC-a pokazuje nešto veći pad nakon reaktivacije pri najnižoj temperaturi, što indicira kako temperatura od 200 °C nije dovoljno visoka za uklanjanje adsorbirane organske tvari.

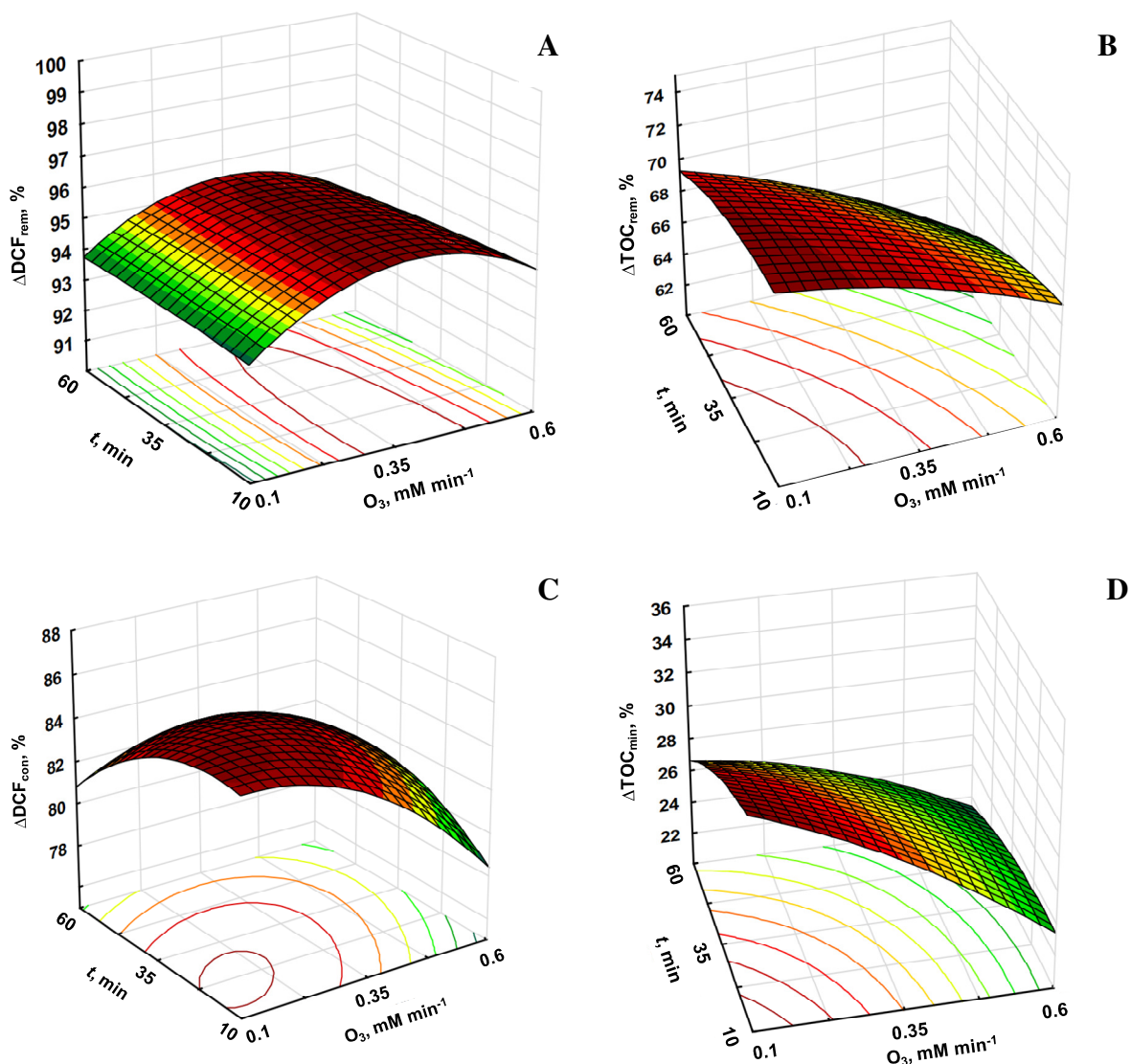
Negativan učinak reaktivacije pri nižim temperaturama i kraćem trajanju toplinske reaktivacije znatno je izraženiji u slučaju konverzije DCF-a te mineralizacije. Reaktivacijom

pri temperaturi od 200 °C u trajanju od 2 h, fotokatalitička aktivnost gotovo je na istoj razini fotokatalizatora koji je korišten u slijednom ciklusu bez reaktivacije. Općenito možemo zaključiti kako dulje trajanje toplinske reaktivacije pri nižim temperaturama pogoduje povratku fotokatalitičke aktivnosti, ukoliko se radi o temperaturama ispod 275 °C. Utjecaj vremena pri nižim do srednjim istraživanim temperaturama reaktivacije je dvojak. Potrebno je više vremena kako bi se razgradni produkti uspješno oksidirali/prešli u plinsku fazu a ujedno dolazi do faznog prijelaza amornog TiO₂, koji se nalazi u SiO₂-TiO₂ vezivu fotokatalitičkog filma, u kristalni polimorf anatas. U literaturi je ustanovljeno kako se kristalizacija odvija već pri 200 °C, međutim tada je značajno kinetički limitirana, što se smanjuje povećanjem temperature. Anatas je fotokatalitički aktivan, za razliku od amornog TiO₂.

Učinkovitost uklanjanja i konverzije (tj. mineralizacije) DCF-a i TOC-a smanjuje se ukoliko je fotokatalizator reaktiviran pri visokoj temperaturi tj. pri temperaturama višim od 275 °C. Uzrok tomu je gubitak fotokatalitičke aktivnosti uslijed oksidacije fotokatalizatora. Fotoaktivnost SnO₂ je izuzetno mala, zbog velike širine zabranjene zone, koja je čak za 1,5 eV šira od SnS₂ te za 0,4 – 0,6 eV šira od TiO₂. Posljedica toga je da se SnO₂ fotoaktivira tek UV fotonima valnih duljina $\lambda < 345$ nm, dok se SnS₂ aktivira već zelenim dijelom vidljivog spektra ($\lambda < 580$ nm).

Stoga toplinska reaktivacija ima dvojak učinak, pogodno djeluje na kristaliničnost veziva, čime se *de facto* povećava količina fotokatalizatora u imobiliziranom filmu, a pri visokim temperaturama temperaturna reaktivacija negativno utječe na udio SnS₂.

Parametri kemijske reaktivacije uvjetovani su ravnotežnim i ponovljivim koncentracijama ozona koje se mogu dobiti pomoću ozon generatora, stoga su izbjegnute apsolutne postavke protoka i snage ozon generatora. Kraća vremena reaktivacije odabrana su kako bi se minimizirala potrošnja 99,5% O₂ koji se koristi za dobivanje ozona. Odzivne površine uklanjanja i konverzije te mineralizacije nakon kemijske reaktivacije prikazane su Slikom 18.



Slika 18. Odzivne površine istraženih učinaka koncentracije O_3 i trajanja kemijske reaktivacije prema punom faktorskom planu za uklanjanje A) DCF-a i B) TOC-a; te konverziju C) DCF-a te D) TOC-a (mineralizacija).

Ostvareno uklanjanje DCF-a nakon kemijske reaktivacije razmjerno je slično prvom ciklusu, odnosno kemijska reaktivacija nije imala znatan utjecaj na adsorpciju DCF-a u slijednom ciklusu. Kemijska reaktivacija znatnije se odrazila na uklanjanje organske tvari, pri čemu su najviše pogodovali blagi uvjeti reaktivacije. Kemijska reaktivacija nepovoljno je utjecala na fotokatalitičku aktivnost TiO_2-SnS_2 fotokatalizatora, odnosno nakon kemijske reaktivacije konverzija i mineralizacija manje su od onih ostvarenih s fotokatalizatorom bez reaktivacije. Analogno toplinskoj reaktivaciji, tijekom kemijske reaktivacije najvjerojatnije dolazi do oksidacije SnS_2 uslijed izuzetno velikog redoks potencijala ozona ($E^0(O_3) = 2,05V$).

Gubitak fotoaktivnosti za mineralizaciju je znatan, pri čemu je nakon kemijske reaktivacije mineralizacija manja >10% u odnosu na toplinsku reaktivaciju. Utjecaj pojedinih parametara na toplinsku i kemijsku reaktivaciju može se zornije predočiti pomoću Pareto dijagrama.

Prvenstveni cilj fotokatalitičke obrade je konverzija DCF-a, stoga su određeni optimalni parametri procesa upravo za konverziju DCF-a. Optimalni parametri dobiveni su rješavanjem jednadžbe modela odzivne površine za konverziju DCF-a (8), s ciljem maksimiziranja konverzije:

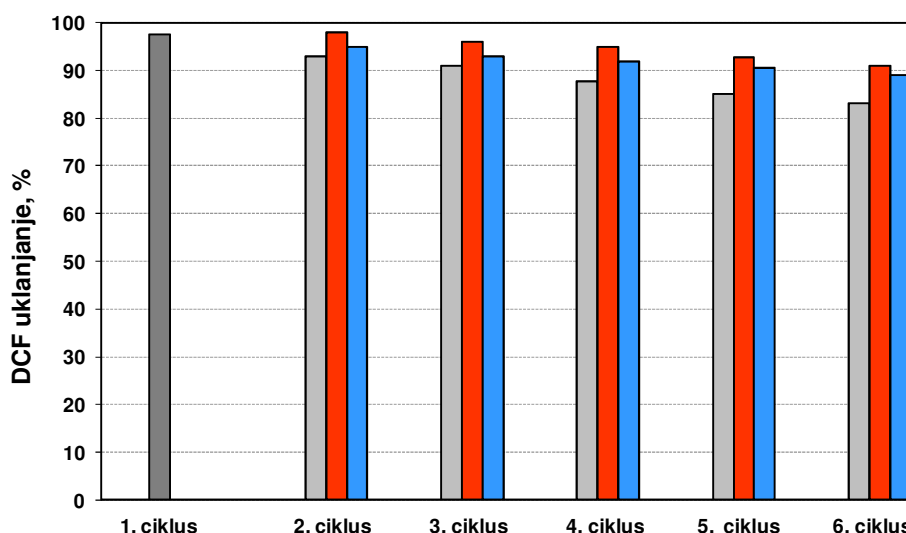
$$Y = 88,72 + 1,21X_1 + 0,44X_2 - 0,43X_1X_2 - 2,14X_1^2 - 0,58X_2^2 \quad (8)$$

Rješenje jednadžbe, pretvoreno iz kodiranih vrijednosti u realne, daje optimalne uvjete $T = 294 \text{ }^\circ\text{C}$ te trajanje reaktivacije $t = 3 \text{ h i } 17 \text{ min}$.

Jednadžba modela odzive površine za utjecaj kemijske reaktivacije na konverziju DCF-a (9) glasi:

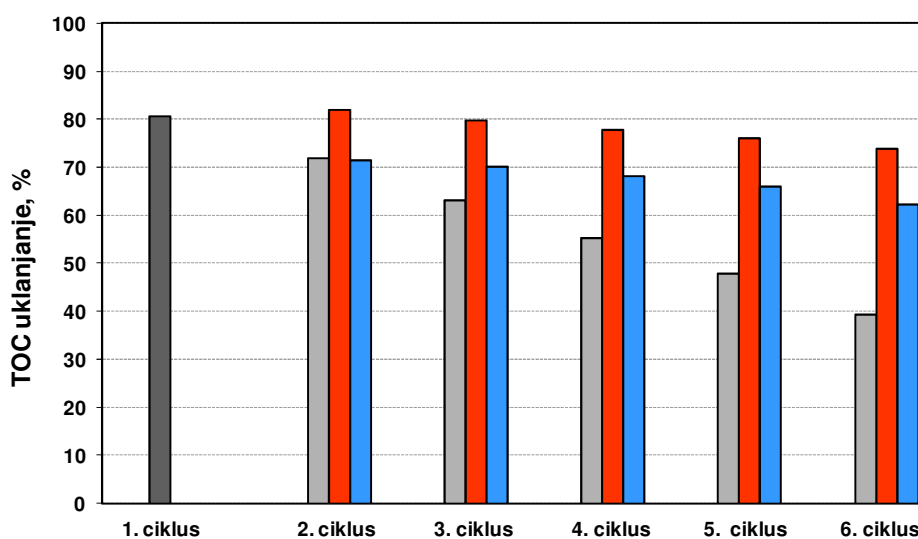
$$Y = 84,43 - 1,65X_1 - 0,47X_2 + 1,57X_1X_2 - 1,72X_1^2 - 1,54X_2^2 \quad (9)$$

Iz prethodno navedene jednadžbe, proizlaze optimalni uvjeti za kemijsku reaktivaciju su $[\text{O}_3] = 0,17 \text{ mM min}^{-1}$ te trajanje od 22,1 min.



Slika 19. Usporedba uklanjanja DCF-a u slijednim ciklusima bez reaktivacije (sivi stupci) i s reaktivacijom imobiliziranih fotokatalitičkih filmova toplinskom (crveni stupci) reaktivacijom te kemijskom reaktivacijom (plavi stupci).

Usporedba uklanjanja pri optimalnim uvjetima za konverziju DCF-a prikazana je Slikom 19. Nisu prikazane konverzije, jer je za određivanje konverzije potrebno napraviti desorpciju nakon eksperimenata, koja je svojevrsna reaktivacija jer uklanja DCF te razgradne produkte s fotokatalizatora, pa bi utjecaj toplinske ili kemijske reaktivacije bio znatno izmijenjen. Međutim sam postupak kojim se izvodi desorpcija nije korišten za reaktivaciju, jer uvjeti u desorpciji (pH 8) smanjuju adheziju SiO₂-TiO₂ veziva na staklene pločice, što dovodi do mehaničke erozije imobiliziranih fotokatalitičkih filmova. Iz prethodnih rezultata vidljivo je kako je konverzija uvijek manja od uklanjanja, stoga možemo donekle percipirati i promjenu konverzije putem promjene uklanjanja. Vidljivo je kako nakon toplinske i kemijske reaktivacije fotokatalizatori uspijevaju vratiti aktivnost u vidu uklanjanja DCF-a. Ponovljenim reaktivacijama razlika između uklanjanja ostvarenog nakon toplinske i kemijske reaktivacije se smanjuje i u 6. ciklusu postaju približno slične. Usporedba uklanjanja TOC-a u slijednim eksperimentima nakon reaktivacija imobiliziranih filmova pri optimalnim uvjetima prikazana je Slikom 20.

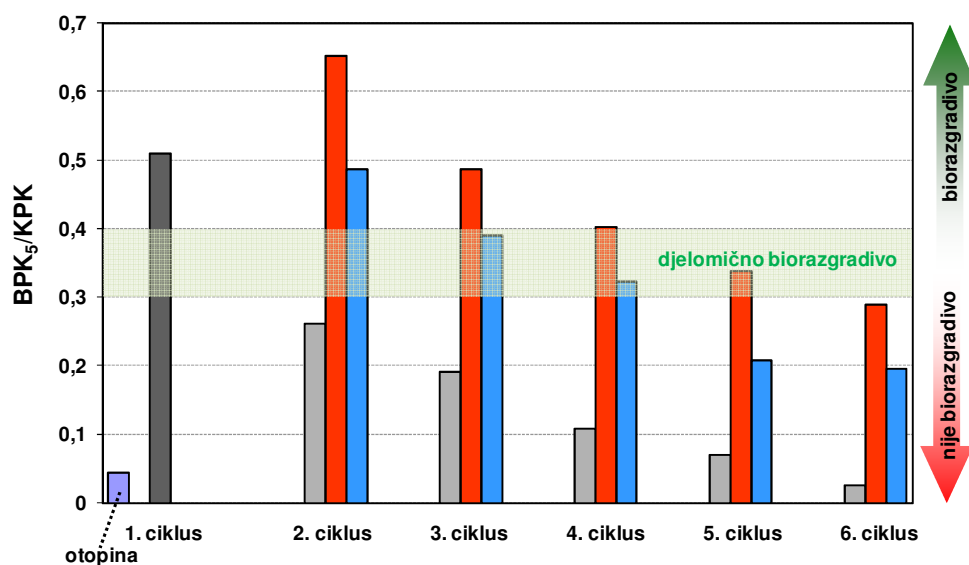


Slika 20. Usporedba uklanjanja TOC-a u slijednim ciklusima bez reaktivacije (sivi stupci) i s reaktivacijom imobiliziranih fotokatalitičkih filmova toplinskom (crveni stupci) reaktivacijom te kemijskom reaktivacijom (plavi stupci).

Ukoliko je pločica samo osušena na zraku, odnosno nije reaktivirana, pad uklanjanja TOC-a je drastičan. Toplinska reaktivacija pri optimalnim uvjetima pokazala se vrlo učinkovitom u zadržavanju uklanjanja TOC-a u ponovljenim ciklusima nakon reaktivacija. Gubitak adsorpcijskog kapaciteta te, najvjerojatnije, fotokatalitičke aktivnosti kod kemijske

reaktivacije je veći u odnosu na toplinsku reaktivaciju pa se uklanjanje u 6. ciklusu smanji za 18,3%, dok se kod toplinske reaktivacije uklanjanje smanji tek za 6,6%.

Izuzev konverzije i uklanjanja tj. mineralizacije, pokazatelji kakvoće vode su vrlo važni jer mogu ukazati na nastajanje teže razgradljivih ili toksičnih razgradnih produkata tijekom fotokatalitičke obrade. Jedan od takvih parametara je i biorazgradivost, odnosno omjer BPK_5/KPK koji indicira je li otpadna voda pogodna za biološke procesne obrade. Slikom 21. prikazan je omjer BPK_5/KPK za otopinu nakon fotokatalitičke obrade solar/ TiO_2-SnS_2/H_2O_2 procesom, nakon uklanjanja preostalog H_2O_2 .



Slika 21. Usporedba omjera BPK_5/KPK , odnosno biorazgradivosti, za početnu otopinu DCF-a, nakon 1. ciklusa razgradnje (tamno-sivi stupac), u slijednim ciklusima bez reaktivacija (sivi stupac) te nakon reaktivacija pri optimalnim uvjetima za toplinsku (crveni stupac) te kemijsku reaktivaciju (plavi stupac).

U prvom ciklusu nakon 1 h fotokatalitičke obrade otopina postaje biorazgradiva, zahvaljujući znatnoj adsorciji DCF-a na fotokatalizator te ujedno vrlo velikoj konverziji. Nakon prvog ciklusa toplinske reaktivacije pri optimalnim uvjetima, biorazgradivost čak i raste dok kemijska reaktivacija daje tek neznatno lošiju biorazgradivost u odnosu na prvi ciklus. Pad biorazgradivosti kod sušene pločice je vrlo velik, već nakon prvog ciklusa otopina više nije biorazgradiva te taj omjer dalje pada. Sličan trend prate toplinska i kemijska reaktivacija, pri čemu slijednim ciklusima znatno pada biorazgradivost. U konačnici, u 6. ciklusu otopina nakon fotokatalitičke obrade više se ne smatra biorazgradivom. Prema dobivenim rezultatima,

usprkos dobrom održanju uklanjanja nakon reaktivacija, najvjerojatnije postupci reaktivacija nisu adekvatni za ostvarenje adekvatnog uklanjanja i razgradnje razgradnih produkata koji nastaju fotokatalitičkom obradom. To možemo zaključiti iz rastuće razlike uklanjanja DCF-a te TOC-a u slijednim ciklusima. Najvjerojatnije konverzija tih razgradnih produkata ispašta jer dolazi do oksidacije SnS_2 u SnO_2 , koji je znatno manje fotoaktivan. Navedeno možemo potkrijepiti i Slikom 22., iz koje je vidljivo kako su nakon 6. ciklusa imobilizirani filmovi poprimili bijelu boju, koja je karakteristična za SnO_2 (naravno i TiO_2). Pločica koja je sušena na zraku zadržala je izvornu boju, međutim njena aktivnost je drastično smanjena uslijed blokiranja fotoaktivnih centara teško razgradljivim nusproduktima fotokatalitičke obrade.



Slika 22. Pločice s imobiliziranim fotokatalizatorom nakon korištenja u 6. ciklusa fotokatalitičke obrade DCF-a, s lijeva na desno – kemijski reaktivirana pločica, toplinski reaktivirana te sušena pločica (bez reaktivacije).

5. ZAKLJUČAK

- Provedbom eksperimenta utvrđeno je da smanjenje uklanjanja DCF-a nakon toplinske reaktivacije u odnosu na prvi ciklus nije znatno izraženo, dok uklanjanje TOC-a pokazuje nešto veći pad nakon reaktivacije pri najnižoj temperaturi;
- Temperatura od 200 °C pokazala se nedovoljno visokom za uklanjanje adsorbirane organike te je aktivnost skoro istovjetna fotokatalizatoru koji nije reaktiviran;
- Kemijska reaktivacija nije imala znatan utjecaj na adsorpciju DCF-a u slijednom ciklusu, ali se znatnije odrazila na uklanjanje organike, pri čemu su najviše pogodovali blagi uvjeti reaktivacije. Agresivniji uvjeti kemijske reaktivacije znatno su se nepovoljno odrazili na konverziju DCF-a.
- Povećanjem broja ciklusa biorazgradivost opada, što indicira kako se gubi fotokatalitička aktivnost.

LITERATURA

¹ <http://www.livestrong.com/article/221368-types-of-environmental-pollutants/>

(pristup 24. svibanj2017.)

² Geissena, V., Molb, H., Klumppc, E., Umlaufd, G., Nadale, M., van der Ploega, M., van de Zeea, S., Ritsemaa, C., Emerging Pollutants In The Environment: A Challenge For WaterResource Management, International Soil and Water Conservation Research, **3**(2015) 57-65.

³ <http://www.euractiv.com/health/new-chemicals-pharmaceuticals-ad-news-529073>

(pristup 27. lipanj 2017.)

⁴ LaFarre, M., Perez, S., Kantiani, L., Barcelo, D., Fate And Toxicity Of Emerging Pollutants, Their Metabolites And Transformation Products In The Aquatic Environment, Trends in Analytical Chemistry, **27**(2008) 991-1007.

⁵ Bujas, N., Antolić, J., Medić, Đ., Prijedlog Europskog zakonodavstva o dopuni liste prioritetnih i prioriternih opasnih tvari, Hrvatske vode, **86** (2013) 328-332.

⁶ <http://www.euractiv.com/health/new-chemicals-pharmaceuticals-ad-news-529073>

(pristup 26. lipanj 2017.)

⁷ <http://www.alsglobal.eu/other-segments/water-frame-directive/all-45-wfd-prioritysubstances>

(pristup 26. lipanj 2017.)

⁸ Varma, R. S., Jegatheesan, V., Virkutyte, J., Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater, IWA Publishing, London, New York, 2010., str. 1-21.

⁹ Snyder, S., Lue-Hing, C., Cotruvo, J., Drewes, J. E., Eaton, A., Pleu, s R. C., Schlenk, D., Pharmaceuticals in the Water Environment, NACWA izvještaj, 2010.

¹⁰ World Health Organisation, Pharmaceuticals in drinking-water, WHO, 2012., str. 2-29.

¹¹ Varma, R. S., Jegatheesan, V., Virkutyte, J., Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater, IWA Publishing, London, New York, 2010., str. 24.

¹² Rizzo, L., Meric, S., Kassinos, D., Guida, M., Russo, F., Belgiorno, V., Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays, Water Research, **43** (2009) 979-988.

¹³ Zhang, Y., Geißen, S. U., Gal, C., Carbamazepine and diclofenac: Removal in waste water treatment plants and occurrence in water bodies, Chemosphere, **73** (2008) 1151-1161.

¹⁴ Zhang, N., Liu, G., Liu, H., Wang, Y., He, Z., Wang, G., Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: effect of different forms of nitrogen and kinetics, Journal of Hazardous Materials, **192** (2011) 411-418.

- ¹⁵ Zhou, H., Smith, D. W., *Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment*, J. Environ. Eng. Sci., **1** (2002) 247-264.
- ¹⁶ Jiskra, M., Fate of the pharmaceutical diclofenac in the aquatic environment, *Biogeochemistry and Pollutant Dynamics*, **21** (2008) 2-13.
- ¹⁷ Juretić, D., Kušić, H., Bolanča, T., Ukić, Š., Lončarić Božić, A., Fotolitička razgradnja diklofenaka u vodenom mediju, *Knjiga sažetaka, X. Susret mladih kemijskih inženjera, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2014.*
- ¹⁸ Sincero, A. P., Sincero, G. A., *Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater*, CRC Press, IWA Publishing, New York, SAD, 2003., str. 53.
- ¹⁹ Hammer, M. J., Hammer, Jr., M. J., *Water and Wastewater Technology*, Prentice-Hall, New Jersey, SAD, 1996., str. 121.
- ²⁰ Obayashi, G., *Management of industrial pollutants by anaerobic processes*, Second printing, Michigan, 1985., str. 2.
- ²¹ Centi, G., Perathoner, S., *Chapetr 10: Advanced Oxidation Processes in Water Treatment, Handbook Of Advanced Methods And Processes In Oxidation Catalysis*, London, 2014., str. 40.
- ²² Covinich, L. G., Bengoechea, D. I., Fenoglio, R. J., Area, M. C., *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review*, *American Journal of Environmental Engineering*, **4** (2014) 56-70.
- ²³ Parsons, S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, Engleska, 2004.
- ²⁴ Ljubas, D., *Tehnološka primjena sunčeva zračenja za razgradnju organskih tvari površinskih voda*, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2000., str.15.
- ²⁵ Šips, V., *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, Školska knjiga, Zagreb, 1991. str.25.
- ²⁶ Filipović, I., Lipanović, S., *Opća i anorganska kemija I. dio. IX. Izdanje*, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 245.
- ²⁷ Tomašić, V., Jović, F., *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za pročišćavanje zraka*, *Kem. Ind.*, **60** (2011) 387-403.
- ²⁸ Choi, H., Al-Abed, S.R., Dionysiou, D. D., Stathatos, E., Lianos, P., *TiO₂-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse*, *Sustainability Science and Engeneering*, **2** (2010) 229-254.

²⁹ Yong Cai, Z., Jing, L., Hai, Y. X., One-step in situ solvothermal synthesis of SnS₂/TiO₂ nanocomposites with high performance in visible light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr (VI), Applied Catalysis B: Environmental, **123-124** (2012) 18-26

³⁰<http://www.orcexperts.com/experts.asp?strSearchType=all&strQuery=catalyst+regeneration>
(pristup 6. srpanj 2017)

³¹ Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, FKIT, Zagreb, 2011., 394-396.

³² Ramamurthy, V., S. Schanze, K., Molecular and Supramolecular Photochemistry – Semiconductor Photochemistry and Photophysics, Marcel Dekker, New York, 2003., str. 264.

³³ Box, J. F., R. A., Fisher and the design of experiments, The American Statistician, **34**(1980) 1922-1926.

³⁴ Montgomery, D. C., Design and Analysis of Experiments, John Wiley and Sons, New York, 2005., str. 35.

ŽIVOTOPIS

██ Osnovnu školu pohađala je u Brestovcu, a srednju (Opću gimnaziju) završila je 2011. u Požegi. Iste godine upisala Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Preddiplomski studij završila 2015. s temom „Modifikacija letećeg pepela kao nosača polimernih fotokatalitičkih nanokompozita“. Iste godine upisala je diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijske tehnologije i proizvodi, na istom fakultetu. Stručnu praksu odradila na Zavodu za javno zdravstvo u Požegi (Laboratorij za ekologiju). Aktivno govori i piše engleski jezik te pasivno piše i govori njemački jezik. Koautor je posterskih priopćenja na znanstvenim skupovima:

1. Perlog, M., Tomić, A., Gilja, V., Hrnjak-Murgić, Z., Kratofil Krehula, Lj., Katančić, Z., Sinteza i karakterizacija lebdeći pepeo/TiO₂ nanokompozitnog fotokatalizatora // XI. Skup mladih kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka / Matijašić, Gordana (ur.), Zagreb, 2016. 36 (predavanje,domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
2. Gilja, V.; Tomić, A.; Živković, I.; Katančić, Z.; Peternel, I.; Hrnjak- Murgić, Z., Optimization of photocatalytic activity of waste fly ash / TiO₂ compositem/ in waste water polluted by C.I. Reactive Red 45 // The 22th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatmentof Water, Air andSoil / Hussain Al-Ekabi (ur.). London, Ontario, 2016.
3. Kovačić, Marin; Salaeh, Subhan; Čović, Antonela; Tomić, Antonija; Juretić Perišić, Daria; Kušić, Hrvoje; Lončarić Božić, Ana., Razgradnja 17β-estradiola u vodi primjenom kompozitnog TiO₂-FeZ fotokatalizatora // Knjiga sažetaka XI. Susreta mladih kemijskih inženjera / Matijašić, G. (ur.)Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2016.