

Uklanjanje farmaceutskih mikroonečišćivala

Dželalija, Josipa

Undergraduate thesis / Završni 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:122437>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Josipa Dželalija

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDIPLOMSKI STUDIJ

Josipa Dželalija

UKLANJANJE FARMACEUTSKIH MIKROONEČIŠĆIVALA

ZAVRŠNI RAD

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

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

doc.dr.sc. Hrvoje Kušić

doc.dr.sc. Šime Ukić

Zagreb, rujan 2017.

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

Zahvaljujem se mentorici prof.dr.sc. Ani Lončarić Božić, što mi je omogućila izradu rada na ovom zavodu te mi svojim stručnim znanjem i savjetima pomogla u realizaciji rada.

Posebno se zahvaljujem Marinu Kovačiću mag. ing. cheming. na svom uloženom trudu i pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela i pisanju rada.

Zahvala Hrvatskoj zakladi za znanost (HRZZ) koja je financirala projekt koji je omogućio izradu ovog rada.

Zahvaljujem se svojim roditeljima i prijateljima na pruženoj pomoći i podršci tijekom školovanja.

SAŽETAK

Problem onečišćenja vode sve je veći, uslijed globalnog industrijskog razvoja i povećanja stanovništva čime očuvanje ograničenih resursa pitke vode postaje jednim od glavnih zadataka čovječanstva. Znatna problem u očuvanju vodenih resursa i općenito ravnoteže ekosustava predstavljaju nova onečišćivala, prirodni i sintetski spojevi s razmjerno nepoznatim interakcijama u ekosustavima, koji se ne uspijevaju dostatno ukloniti konvencionalnim metodama obrade otpadnih voda. U nova onečišćivala ubrajaju se i farmaceutici, među koje spada i diklofenak (DCF), jedan od globalno najzastupljenijih nesteroidnih protuupalnih lijekova. DCF je detektiran u vodama diljem svijeta i predstavlja potencijalno opasan spoj u eksoustavima, pogotovo u kombinaciji s drugim farmaceuticima. Kao potencijalno rješenje nameću se napredni oksidacijski procesi, poglavito fotokatalitički procesi aktivirani Sunčevim zračenjem, svojom potencijalnom ekonomskom isplativošću. Jedan od potencijalno atraktivnih fotokatalizatora je $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$, koji objedinjava prednosti pojedinačnih TiO_2 i SnS_2 poluvodiča uz poboljšanje fotoaktivnosti pod vidljivim, odnosno Sunčevim zračenjem. U ovome radu istraživana je adsorpcija DCF-a na fotokatalitički film $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ imobiliziran sol-gel metodom *spin coatingom* depozicijom na staklene pločice. Adsorpcijski fenomeni izuzetno su važni u području fotokatalize te mogu odigrati značajnu ulogu u optimizaciji procesa. Određena je točka nultog naboja, tj. pH PZC (engl. *point of zero charge*) pri pH 4,5 za $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$. Najveći adsorpcijski kapacitet $q_e = 34,57 \text{ mg (DCF) g}^{-1}$ ($\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$) ostvaren je pri pH 4 u ispitivanim uvjetima, što je rezultat povoljnih elektrostatskih privlačenja između DCF-a te površine $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$. Adsorpcijski kapacitet zatim se drastično smanjuje povećanjem pH. Ravnotežna adsorpcija, tj. ravnotežno uklanjanje pri pH 4 ostvareno je nakon 90 min eksperimenta pri brzini tresilice od 90 o min^{-1} . Brzina adsorpcije može se opisati kinetikom pseudo-prvog reda pri istraživanim uvjetima, što je u slaganju s literaturnim podacima o adsorpciji drugih onečišćivala. Uklanjanje DCF-a ograničeno je prijenosom tvari.

Ključne riječi: $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$, adsorpcija, uklanjanje, imobilizirani film, diklofenak

ABSTRACT

Water pollution is an ever growing problem, due to global rapid industrial and population growth. Fresh water resources are limiting, and with deteriorating quality due to pollution the pressure is growing to find a solution to pollution problems. A significant cause for concern are contaminants of emerging concern, natural and artificial compounds with little know interactions with the ecosystem, which aren't adequately removed by conventional wastewater treatment technologies. Pharmaceuticals are considered to be among contaminants of emerging concern. Diclofenac (DCF) is one of the most common pharmaceuticals detected in water and is a great cause for concern in wastewater effluents. Current wastewater treatment technologies are inadequate for DCF removal. Advanced oxidation processes show promise for successful DCF removal, especially photocatalytic processes which offer significant economic advantages when harvesting solar irradiation. $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ is considered to be a promising photocatalyst, combining advantages of both components and providing improved photocatalytic activity under solar irradiation. The aim of this study was to investigate DCF adsorption (removal) on immobilized $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ films. Immobilized films were obtained by spin coating a sol-gel precursor on glass plates. Adsorption phenomena are of great importance in photocatalysis and are a key for process optimization. The point of zero charge (PZC) for $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ was experimentally determined to be at pH 4.5. The highest equilibrium adsorption capacity of 34,57 mg (DCF) per g ($\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$) was achieved at pH 4. Favorable electrostatic interactions occur at pH sub PZC, owing to positive surface charge of the photocatalyst attracting electronegative functional groups of DCF. However adsorption capacity is significantly reduced at pH > PZC, due to unfavorable surface interactions. Equilibrium adsorption (removal) was achieved at 90 min at pH 4 and shaker setting of 90 rpm. A good correlation at investigated pH was achieved when testing pseudo-first order kinetics, which is in accordance to expectations from literature. The kinetic rate of adsorption was limited by mass transfer in the reactor.

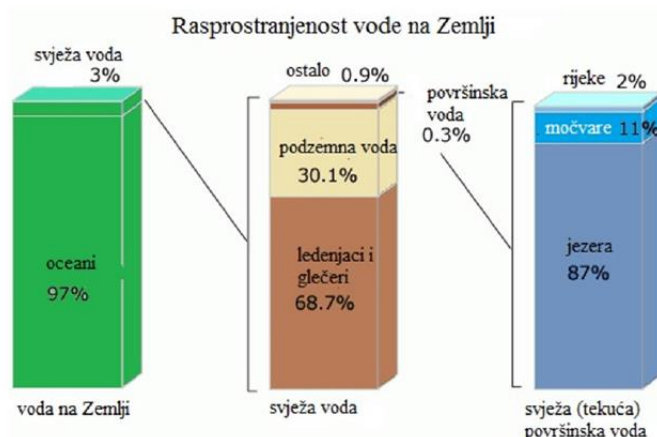
Keywords: $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$, adsorption, removal, immobilized film, diclofenac

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. ONEČIŠĆENJE VODA	3
2.1.1. Nova onečišćivala	3
2.2. OTPADNE VODE	4
2.2.1. Metode obrada otpadnih voda	5
2.3. FARMACEUTICI U OKOLIŠU	6
2.3.1. Diklofenak	9
2.4. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI	10
2.4.1. Fotokataliza	11
2.4.2. $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizator	13
2.5. ADSORPCIJA NA FOTOKATALIZATORIMA	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
3.1. KEMIKALIJE	19
3.2. INSTRUMENTI I METODE.....	19
3.2.1. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE DCF-A TEKUĆINSKOM KROMATOGRAFIJOM VISOKE DJELOTVORNOSTI	20
3.3. EKSPERIMENTALNI POSTUPCI.....	20
3.3.1. Sinteza i imobilizacija fotokatalizatora	20
3.3.2. Određivanje pH PZC	21
3.3.3. Određivanje brzine adsorpcije DCF-a na imobilizirani fotokatalizator	21
4. REZULTATI I RASPRAVA	23
5. ZAKLJUČAK	28
LITERATURA.....	29
ŽIVOTOPIS	32

1. UVOD

Voda predstavlja izvor života na Zemlji i bez nje bi bilo nemoguće normalno funkcioniranje ekosustava. Neophodna je za brojne procese u prirodi, koristi se u razne svrhe, a i svi organizmi se najvećim dijelom sastoje od vode. Zbog svega navedenog zaštita voda je jedan od glavnih ciljeva održivog razvoja i zaštite okoliša. Iako je većina Zemljine površine prekrivena vodom, samo mali dio od ukupne vode na Zemlji je pitka voda. Najveći udio čine oceani (97%), a tek 3% je svježa voda (slika 1.)¹. Čak i to malo raspoložive svježe vode je u velikoj mjeri onečišćeno te je zbog toga svakodnevno milijunima ljudi ugroženo zdravlje. Kako bi se smanjio utjecaj onečišćenja vode na zdravlje ljudi potrebno je razviti nove, visokoučinkovite, ekološki i ekonomski isplative tehnologije za pročišćavanje voda i razgradnju štetnih tvari u vodi.



Slika 1. Rasprostranjenost vode na Zemlji.

Industrijske otpadne vode predstavljaju posebnu opasnost zato što sadrže štetne organske i anorganske tvari. Najzastupljenija onečišćivala u industrijskim otpadnim vodama su fenoli, benzeni, organometalni spojevi, ali i neki kompleksniji spojevi kao što su bojila, herbicidi, pesticidi itd.

Jedna od skupina onečišćivala voda su farmaceutici. Farmaceutici poboljšavaju kvalitetu ljudskog života, ali i uzrokuju štete u okolišu. Potrošnja humanih i veterinarskih farmaceutika je u stalnom porastu, ali zbog toga je i sve veće njihovo otpuštanje u okoliš. Farmaceutici su detektirani u otpadnim vodama, površinskim vodama, podzemnim vodama, u tlu i u

vodovodnoj vodi u velikom broju zemalja. Prisutnost farmaceutika u okolišu sve je češće predmet znanstvenog interesa i istraživanja, što rezultira sve većim brojem izvješća o detekciji lijekova u raznim uzorcima iz okoliša.² Iako se farmaceutici u okolišu nalaze u niskim koncentracijama, raste zabrinutost zbog mogućeg dugotrajnog utjecaja na ljude i vodene organizme uslijed trajne izloženosti tim spojevima. Iako su njihove razine daleko ispod propisane doze i ne izazivaju akutne učinke na ljudima, otkriveno je da utječu na vodene ekosustave a kroničan učinak po zdravlje ljudi nije isključen. Iz tog razloga u zaštiti okoliša se sve više pažnje posvećuje i farmaceuticima. EU Okvirna direktiva o vodama nakon posljednje revizije (2013/39/EU) po prvi puta je uključila i tri farmaceutika na tzv. „watch“ listu tvari čiji je utjecaj na okoliš potrebno detaljno istražiti. Ti farmaceutici su: 17α -etinilestradiol (EE2), 17β -estradiol (E2) i diklofenak (DCF).³ U ovom radu pažnja je posvećena diklofenaku koji je najpoznatiji kao aktivna tvar lijeka Voltarena.

U ovom radu cilj je bio istražiti adsorpciju diklofenaka na imobiliziranim filmovima TiO_2 - SnS_2 te odrediti utjecaj pH na adsorpciju. Adsorpcijski fenomeni od izrazite su važnosti u fotokatalizi.

2. OPĆI DIO

2.1. ONEČIŠĆENJE VODA

Ljudi su oduvijek ispuštali razne štetne tvari u vodene tokove, nadajući se kako će se oni s vremenom pročistiti prirodnim procesima razrjeđenjem i/ili djelovanjem mikroorganizama prisutnih u vodi. Porast stanovništva i tehnološki razvoj uzrokovali su povećano ispuštanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda, a time i onečišćenje voda i vodenog okoliša koje je postalo jedan od najvećih problema današnjice. Onečišćenja voda podrazumijeva otpuštanje tvari u vode koje narušavaju kvalitetu i sastav vode te sprječavaju normalno funkcioniranje ekosustava. Onečišćivalo vode je svaki biološki, kemijski, fizikalni čimbenik koji uzrokuje štetne efekte na život u vodi.⁴

Onečišćenje može biti kemijske, fizikalne, biološke i radiološke prirode. Prema Minnesotinom Centru za oporavak okoliša, uobičajeni tipovi onečišćivala vode su živa, nitrati, fosfor, fekalne koliformne bakterije i druga bakterijska onečišćenja. Ovi i drugi tipovi onečišćivala dospijevaju u podzemne i površinske vode nepropisnim ispuštanjem industrijskih otpadnih voda, iz postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, tovilišta, gradskih i poljoprivrednih otpadnih voda, kanalizacijskih sustava i ilegalnih odlagališta otpada.⁵

2.1.1. Nova onečišćivala

Pojam novih onečišćivala ne označava nužno novo uvedene spojeve u okoliš ili njihove produkte razgradnje (uključujući metabolite) ili nusproizvode, nego i one čiji negativni utjecaj na ekosustave nije do sada bio poznat. Nova onečišćivala mogu se definirati kao ona koja nisu uključena u redoviti nadzor, a mogući su kandidati za buduće ozakonjenje, ovisno o rezultatima istraživanja njihove (eko)toksičnosti, mogućem utjecaju na zdravlje, javnom mijenju i rezultatima nadzora njihova pojavljivanja u različitim dijelovima okoliša.⁶

U skupinu novih onečišćivala ubrajaju se sljedeće skupine spojeva:

- toksini algi i modrozelenih algi (cijanobakterija),
- bromirana usporivala gorenje,
- nusproizvodi dezinfekcije,

- dodatci (aditivi) gorivu,
- hormoni i endokrini modulatori,
- organometalni spojevi,
- organofosfatna usporivala gorenja i omekšivala (plastifikatori),
- perfluorirani spojevi,
- farmaceutici i sredstva za osobnu njegu,
- polarni pesticidi i produkti njihove razgradnje ili transformacije,
- nanomaterijali,
- siloksani,
- površinski aktivne tvari i njihovi metaboliti.

Za većinu navedenih spojeva teško je predvidjeti utjecaj na ljudsko zdravlje i vodeni svijet jer nema procjene njihove opasnosti i ekotoksikoloških podataka. Stoga se provode brojna istraživanja kojima je cilj identificirati mjesta ispuštanja ovih spojeva, te odrediti njihovu koncentraciju u ispusnim gradskim i industrijskim vodama i u okolišu u koji se ispuštaju.

2.2. OTPADNE VODE

Postrojenja za obradu otpadnih voda glavni su izvor mnogih onečišćivala u okolišu. Otpadne vode su sve potencijalno onečišćene tehnološke, sanitarne, oborinske i druge vode.⁷ Otpadne vode su upotrijebljena voda iz naselja i industrije kojoj su promijenjena fizikalna, kemijska i biološka svojstva, te se kao takva ne može koristiti u poljoprivredi niti u druge svrhe. Otpadne vode se dijele na sanitarne, tehnološke i oborinske otpadne vode. Navedene skupine otpadnih voda čine uobičajeni sastav komunalnih otpadnih voda, a njima se pridružuju i otpadne vode od pranja javnih prometnih površina i procjedne vode, koje mogu doprijeti u kanalizacijski sustav kao posljedica oštećenih i neispravnih cijevi.

Sanitarne otpadne vode su otpadne vode koje nastaju uporabom sanitarnih trošila vode u kućanstvima, ugostiteljstvu, ustanovama i drugim neproizvodnim djelatnostima. U tu skupinu mogu se svrstati sve vode koje služe za vodoopskrbu stanovništva, tj. za zadovoljavanje životnih funkcija, sanitarnih potreba i za komunalnu gradsku potrošnju. Opterećene su organskom tvari, a njihova glavna karakteristika je solidna biorazgradivost. Ove otpadne vode sadržavaju velik broj mikroorganizama, posebno virusa i bakterija, među kojima se nalaze i

patogeni, no samo malen broj njih u određenim uvjetima izaziva bolesti. Osnovni pokazatelji sastava ove skupine otpadnih voda su BPK₅ i KPK.

Tehnološke otpadne vode nastaju uporabom vode u procesu rada i proizvodnje, u industrijskim i drugim proizvodnim pogonima, a u ovu skupinu se ubrajaju i rashladne vode koje su povišene temperature u odnosu na okoliš, što predstavlja vid fizikalnog onečišćenja. Sastav ove skupine otpadnih voda ovisi o tehnološkom procesu i industriji od kojih potječu. U pravilu mogu se podijeliti u dvije osnovne skupine: biološki razgradive ili kompatibilne (mogu se miješati s gradskim otpadnim vodama, odnosno odvoditi zajedničkom kanalizacijom) i biološki nerazgradive ili nekompatibilne, tj. prije miješanja s gradskom otpadnom vodom moraju se pročistiti određenim prethodnim postupkom pročišćavanja. Opterećenje industrijskim otpadnim vodama izražava se „ekvivalentom stanovnika“ (ES) izračunatim prema BPK₅.

Oborinske vode na svom putu ispiru atmosferu i otapaju ili transportiraju prema površini sve sastojke koji se ispuštaju u atmosferu ili koji pod utjecajem vjetrova dolaze iz drugih udaljenijih krajeva. Onečišćenje oborinskih voda koje s gradskog područja dotječu u kanalizaciju ovisi vrsti površinskog pokrova, intenzivnosti i vrsti prometa, utjecaju industrija, trajanju i jačini kiše, trajanju sušnog razdoblja koje je prethodilo kiši i drugim čimbenicima.⁸

Sve navedene vode najčešće završavaju u zajedničkim kanalskim sustavima kao komunalne ili gradske otpadne vode, a njihova kakvoća je zakonski regulirana^{7, 9,10,11}, no za mnoga mikroonečišćivala, uključujući i farmaceutske spojeve ne postoje propisi za ispuštanje u okoliš.

Kvaliteta otpadnih voda se s vremenom pogoršala zbog rastuće populacije, promjena u načinu života i industrijalizacije, te je zbog toga nužna njihova obrada prije ispuštanja u okoliš ili ponovne upotrebe.

2.2.1. Metode obrada otpadnih voda

Pri obradi otpadnih voda primjenjuju se fizikalni, fizikalno-kemijski i biološki procesi, a uklanjanje onečišćujućih tvari provodi se u četiri stupnja (prethodni, primarni, sekundarni, tercijarni ili napredni), pri čemu se u svakom stupnju uklanja samo određena vrsta onečišćujućih tvari.¹²

Fizikalni procesi se najviše koriste u prethodnom i prvom stupnju obrade otpadnih voda, a u njih se ubrajaju sedimentacija (taloženje), flotacija i adsorpcija. Ovi procesi se koriste za uklanjanje čvrstih čestica iz otpadne vode te predstavljaju prijenos onečišćenja iz jednog medija u drugi.

Fizikalno-kemijski procesi obrade otpadnih voda su koagulacija i flokulacija. Primjenjuju se u prvom i drugom stupnju obrade. Koagulacijom i flokulacijom uklanjaju se koloidne čestice koje stvaraju mutnoću u vodi, dodatkom koagulansa koji neutralizira površinski naboj čestica a flokulant pospješuje nastajanje nakupina koaguliranih čestica, tj. flokula koje se potom lako izdvajaju.

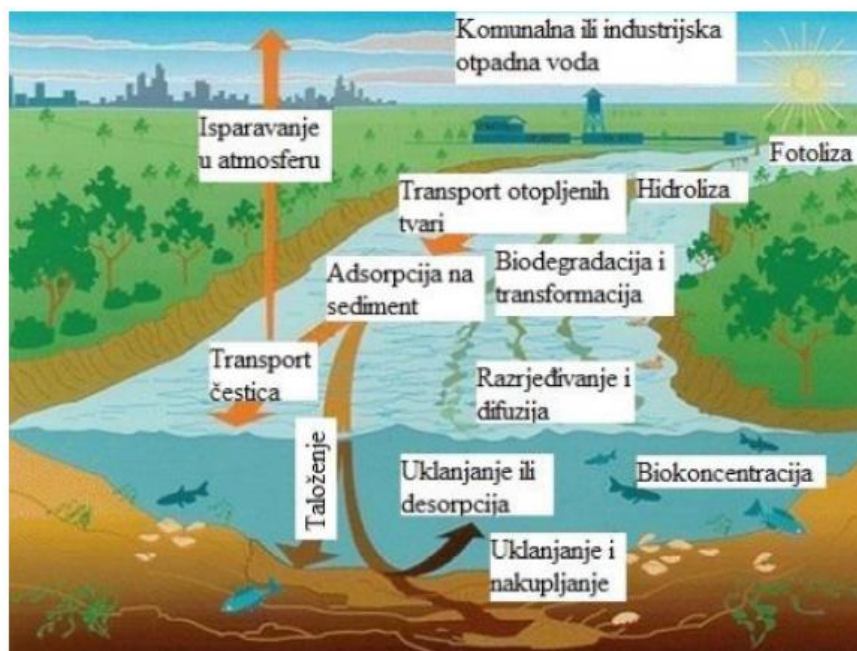
Biološki procesi obrade otpadne vode zasnivaju se na djelovanju mikroorganizama koji razgrađuju organske tvari, a primjenjuju se u drugom stupnju obrade. Dva osnovna procesa biološke obrade su aerobni i anaerobni proces. Obrada otpadne vode u aerobnim uvjetima provodi se u bioreaktoru s aktivnim muljem ili u reaktoru s biofilmom u prisutnosti O₂, dok se anaerobna obrada provodi bez prisutnosti O₂, a mikroorganizmi mogu biti suspendirani u otpadnoj vodi ili imobilizirani na inertnom materijalu.

Kemijski procesi obrade su oni koji uključuju redukciju i/ili oksidaciju onečišćivala prisutnih u otpadnoj vodi, a mogu se podijeliti u 2 grupe: klasični procesi kemijske oksidacije i napredni oksidacijski procesi. Klasična kemijska oksidacija obuhvaća kloriranje klorom i klorovim dioksidom te oksidaciju permanganatom, a napredni oksidacijski procesi temelje se na djelovanju izrazito reaktivnih i neselektivnih hidroksilnih radikala.

2.3. FARMACEUTICI U OKOLIŠU

Farmaceutici se ubrajaju u skupinu novih onečišćivala a obuhvaćaju različite skupine lijekova i dodataka prehrani koji se koriste u humanoj medicini i veterini. Pripadaju skupini mikroonečišćivala jer su u okolišu prisutni u mikrogramskim ili nanogramskim koncentracijama, ali i u tako malim koncentracijama izazivaju znatne štete u okolišu. Za velik broj tih spojeva nisu poznati ekotoksikološki podaci kao ni njihov utjecaj na okoliš. Prema nekim procjenama u svijetu se za humanu medicinu koristi oko 4000 aktivnih farmaceutskih supstanci u različite terapijske svrhe, a njihova godišnja proizvodnja iznosi više od 100000 tona.¹³

Farmaceutici se unose u okoliš putem izlučevina, nepropisnim odlaganjem neupotrijebljenih farmaceutika ili farmaceutika kojima je istekao rok trajanja, no najveći izvor farmaceutika u vodi su postrojenja za obradu otpadnih voda. Uklanjanje farmaceutika u konvencionalnim uređajima je često nepotpuno te na taj način farmaceutici dopijevaju u okoliš putem vodenih tokova ili aktivnog mulja na koji se adsorbiraju. Značajan izvor farmaceutika u okolišu su bolnice, ali i farme na kojima se lijekovi dodaju životinjskoj hrani radi liječenja bolesti ili u svrhu poboljšano rasta. Izvori onečišćenja farmaceuticima mogu biti gnojenje poljoprivrednih površina stajskim gnojivom ili aktivnim muljem koji nastaje kao produkt obrade komunalnih otpadnih voda, te na taj način ovi spojevi dopijevaju u tlo i podzemne vode. Zbog kontinuiranog ispuštanja farmaceutici i njihovi metaboliti se akumuliraju u tlu i sedimentima, te nepovoljno utječu na prirodne ekosustave.¹⁴ Sudbina farmaceutika u prirodi prikazana je na slici 2.



Slika 2. Sudbina farmaceutika u prirodi.¹⁵

Nakon dopijevanja u okoliš, koncentracija nekog farmaceutika ili njegovog metabolita u ekosustavu ovisi o njegovoj otpornosti na fotokemijsku i mikrobiološku razgradnju, te afinitetu vezanja na čestice. Farmaceutici koji imaju tendenciju sorpcije na krute čestice akumuliraju se u tlu i sedimentima, a topive tvari se transportiraju u površinske i podzemne vode. Postoje istraživanja o sorpciji farmaceutika na sedimente u rijekama no i dalje je malo informacija o njihovoj prisutnosti u sedimentima. Nije poznato koliko snažno se sorbiraju na

sedimente i pod kojim okolnostima su biorasploživivi i aktivni nakon sorpcije. Studije su dokazale prisustvo raznih skupina farmaceutika u rijekama u nanogramskim i mikrogramskim koncentracijama, no malo je poznato o njihovom transportu i sudbini. Slabi su sorbenti i pokazalo se da migriraju kroz sedimenti u riječnom sloju, te predstavljaju rizik za vodene organizme. Sorpcija ima važnu ulogu u određivanju sudbine farmaceutika u okolišu, no to je područje potrebno još dodatno istražiti.¹⁶

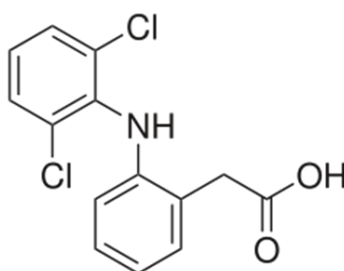
Prilikom procjene ponašanja i sudbine farmaceutika u okolišu potrebno je poznavati njihova fizikalno-kemijska svojstva kao što su koeficijent razdiobe oktanol/voda (K_{ow}), koeficijent razdiobe (K_d), konstantu ionizacije (K_k) te koeficijent sorpcije na organski ugljik (K_{oc}). Navedena fizikalno-kemijska svojstva određuju sorpciju farmaceutika na tlo i sediment kao i njihovu sklonost abiotičkim ili biotičkim procesima razgradnje. Abiotički procesi razgradnje uključuju hidrolizu i fotolizu, a biološka razgradnja podrazumijeva razgradnju farmaceutika bakterijama i gljivicama.¹⁷

Problemi koje farmaceutici uzrokuju u okolišu su poremećaji fizioloških procesa i reproduktivne funkcije organizama, razvoj rezistentnih bakterija te povećanje toksičnosti nekih farmaceutski aktivnih supstanci. Najviše pažnje je posvećeno antibioticima čija prisutnost u vodi izaziva niz medicinskih i ekoloških problema. Konstantnim izlaganjem bakterija niskim koncentracijama antibiotika one postaju rezistentne, tj. otporne na pojedine antibiotike. Također antibiotici uzrokuju probleme u vodi prilikom njihovih kemijski reakcija sa sredstvima za obradu voda. Najčešće reagiraju s klorom pri čemu se u vodi pregrađuju u spojeve koji mogu biti puno toksičniji od početnog farmaceutskog spoja.

Kako je uklanjanje farmaceutika u konvencionalnim uređajima za obradu otpadnih voda nepotpuno potrebno je razviti nove metode obrade kojima će se učinkovitije uklanjati. U tu svrhu se koriste napredni oksidacijski procesi.

2.3.1. Diklofenak

Diklofenak (DCF), 2-[(2,6-diklorfenil)amino]benzenoctena kiselina, je nesteroidni protuupalni lijek koji se koristi za ublažavanje upalnih procesa i uklanjanje boli, a kod oboljenja poput artritisa i akutnih ozljeda posjeduje analgetsko djelovanje. Može se koristiti i za ublažavanje menstrualnih tegoba. Na tržištu je dostupan i u obliku za kožnu primjenu, u obliku kapi za oči i injekcija, no najzastupljeniji oblik unosa u organizam je oralna primjena. Na tržištu se nalazi pod raznim nazivima, ali najpoznatiji je kao lijek Voltaren. Njegova strukturna formula prikazana je na slici 3.



Slika 3. Kemijska struktura diklofenaka,

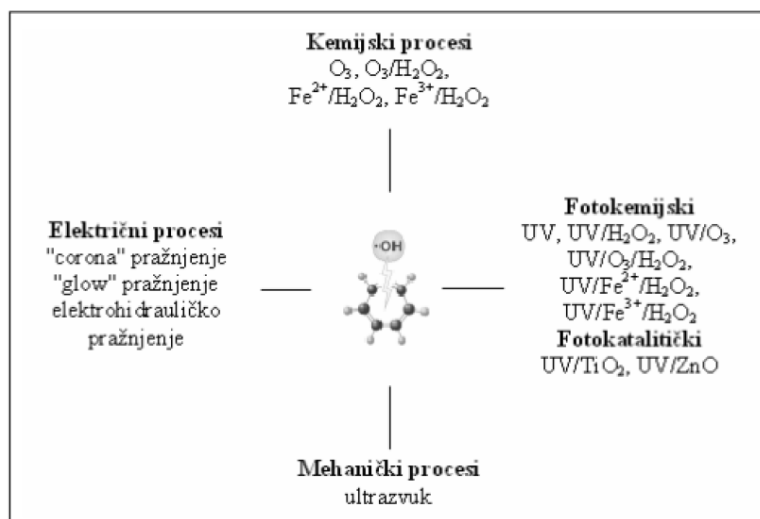
Nakon oralne primjene brzo se uklanja iz organizma, a približno 65% doze se izlučuje putem urina u kojem je identificirano 6 metabolita od kojih se barem 2 ispuštaju u većim količinama od nepromijenjenog diklofenaka. Točan broj metabolita u izmetu još nije određen. Derivat je octene kiseline, a u vodi se pojavljuje kao anion te ima veliku topljivost i nisku hlapivost. Najčešće se primjenjuje u obliku natrijeve soli.

Jedan je od najčešće detektiranih farmaceutika u vodama i komunalnim otpadnim vodama. Iako se u okolišu nalazi u mikrogramskim i nanogramskim količinama postoji opravdana sumnja o njegovom štetnom djelovanju na vodene organizme. Međutim to djelovanje nije još u potpunosti dokazano jer se diklofenak nikada ne nalazi u vodi sam, nego u smjesi sa ostalim farmaceuticima. Iz navedenih razloga uvršten je na „watch“ listu direktive 2013/39/EU kao tvar čiji je utjecaj na okoliš potrebno detaljno istražiti. Ovisno o vrsti i tipu postrojenja za obradu otpadnih voda, procesnim uvjetima i koncentraciji diklofenaka u obrađivanoj vodi uspješnost njegova uklanjanja kreće se od 0% do 80%, no većinom je u rasponu od 21 % do 40 %.¹⁸

2.4. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Napredni oksidacijski proces (engl. *Advanced Oxidation Processes* – AOPs) su kemijski procesi obrade otpadnih voda, a mogu se primjenjivati u trećem stupnju obrade. Uključuju dovođenje kemijske, mehaničke, električne energije ili energije zračenja pri čemu nastaju vrlo reaktivni hidroksilni radikali (HO·). Hidroksilni radikali imaju vrlo velik oksidacijski potencijal ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), zahvaljujući kojem brzo i neselektivno reagiraju s većinom organskih tvari. U navedenim svojstvima OH radikala se očituje prednost ovih procesa. Naprednim oksidacijskim procesima organska tvar se oksidira hidroksilnim radikalima pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku te su zbog toga s ekonomskog stajališta zanimljivi jer se odvijaju pri blagim reakcijskim uvjetima. Mogu se koristiti zasebno, u međusobnoj kombinaciji ili u kombinaciji sa nekim od klasičnih metoda obrade. Glavna prednost AOP-a u odnosu na fizikalno-kemijske, biološke i klasične kemijske procese obrade otpadnih voda je njihova izrazito destruktivna priroda koja rezultira djelomičnom ili potpunom mineralizacijom organskih tvari te uklanjanjem nekih toksičnih metala prisutnih u otpadnim vodama. Kao prednost ovih procesa ističe se to što su to procesi koji ne stvaraju otpad ili je količina otpada koji nastaje vrlo mala. Nedostaci ovih procesa su relativno visoki investicijski i operativni troškovi procesa, mogućnost stvaranja toksičnih međuprodukata te manja primjenjivost za koncentrirane otpadne vode. Učinkovitost različitih AOP-a ovisi o brzini stvaranja slobodnih radikala i vremenu kontakta između radikala i organskih spojeva.¹⁹

U ovu grupu procesa ubrajaju se ozonizacija, fotokatalitička oksidacija, Fentonov i Fentonu slični procesi, procesi u kojima hidroksi radikali iz oksidansa stvaraju pomoću UV zračenja i dr. Ovisno o načinu nastajanja OH radikala AOPs se mogu svrstati u nekoliko kategorija. OH radikali mogu nastati pod utjecajem kemijske, električne, mehaničke ili energije zračenja pa se AOPs mogu podijeliti na kemijske, fotokemijske i fotokatalitičke, mehaničke i električne procese. Podjela naprednih oksidacijskih procesa prikazana je na slici 4.



Slika 4. Podjela naprednih oksidacijskih procesa.

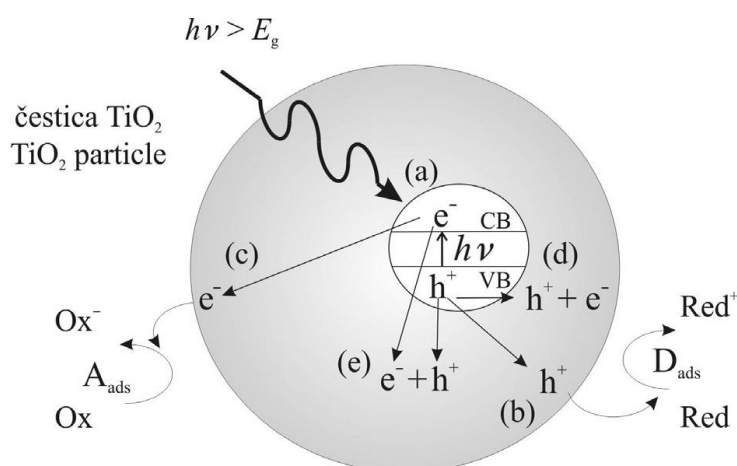
2.4.1. Fotokataliza

Fotokataliza jedna je od naprednih oksidacijskih procesa. Definira se kao promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima koji se nazivaju fotokatalizatori. Fotokatalizatori su tvari koje nakon adsorpcije svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluju u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju međuprodukti. Nakon svakog ciklusa fotokatalizator se vraća u osnovno, nepobuđeno stanje. Proces fotokatalize je vrlo pogodan za transformaciju postojećih organskih onečišćivala i obradu voda s niskim do srednjim opterećenjem KPK.

Fotokatalizatori su poluvodiči, a najčešće se koriste različiti metalni oksidi pri čemu je najzastupljeniji titanijev(IV)oksid, TiO_2 . Kao fotokatalizatori se također koriste i ZnO , ZrO_2 , CdS , MoS_2 , Fe_2O_3 , CdS , SnO_2 , ZnS , WO_3 , itd. Idealan fotokatalizator karakteriziraju sljedeća svojstva:

- fotostabilnost (tj. nesklonost fotokoroziji),
- fotoaktivnost i foto pogodnost za vidljivi spektar zračenja ili UV-A dio spektra,
- kemijska i biološka inertnost,
- dostupnost i niska cijena,
- netoksičnost,
- mogućnost adsorpcije reaktanata pod učinkovitošću aktivacije fotona.

Elektronsku strukturu poluvodiča čine dvije vrpce: popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Te dvije vrpce su odijeljene energijskim područjem koje se naziva zabranjena zona, E_g . To područje ne sadrži za elektrone dopuštene energijske nivoe. Za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu potrebna je energija koja ovisi o širini zabranjene zone. Poluvodički materijali, kao što su poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala, imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije te im je E_g pri sobnoj temperaturi manji od 4 eV. Kada se poluvodički materijal izloži djelovanju fotona energije $h\nu$, koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča, elektron e^-_{CB} pobuđuje se iz valentne u vodljivu vrpcu i na taj način nastaje šupljina, h^+_{VB} . 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. Shematski prikaz fotokatalitičkog procesa na TiO_2 katalizatoru prikazan je na slici 5.

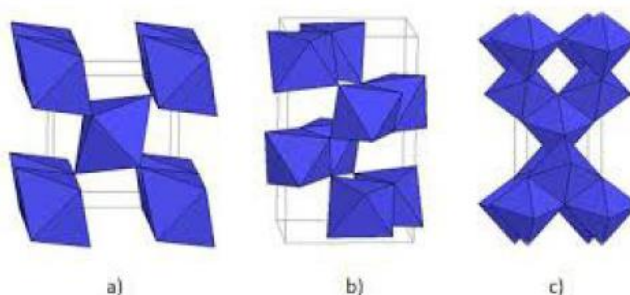


Slika 5. Glavni procesi na čestici poluvodiča TiO_2 .

Procesi koji se odvijaju na čestici poluvodiča su: nastajanje para elektron-šupljina (a) apsorpcijom fotona dovoljne energije, oksidacija adsorbirane molekule D (b), redukcija adsorbirane molekule A (c), rekombinacija na površini čestice (d) i rekombinacija u unutrašnjosti čestice (e).^{20, 21} Hidroksilni radikali nastaju oksidacijom vode mehanizmom (b), a fotogeneriranim elektronom najčešće se reducira (c) kisik u superoksid radikal anion ($O_2^{\cdot-}$). Izuzev vode, adsorbirane organske molekule mogu se oksidirati šupljinom. Rekombinacija je nepoželjan proces, kojim se smanjuje učinkovitost fotokatalizatora.

2.4.2. TiO₂-SnS₂ fotokatalizator

TiO₂ je najčešće proučavani fotokatalizator zbog njegovih svojstava kao što su dobra fotoučinkovitost, niska cijena i dobra dostupnost, netoksičnost, kemijska stabilnost te otpornost na fotokoroziju. Navedena svojstva ga čine odličnim fotokatalizatorom, no njegov nedostatak je nemogućnost aktivacije pod vidljivim svjetlom, već je za njegovu aktivaciju potrebno UV svjetlo. U prirodi titanijev dioksid nalazi se u tri polimorfna kristalna oblika: anatas, rutil i brukit. Navedeni kristalni oblici prikazani su na Slici 6.



Slika 6. Kristalne modifikacije TiO₂: a) rutil, b) brukit, c) anatas.

Anatas i rutil opsežno su istraženi kao fotokatalizatori pri čemu je antras aktivniji. Degussa P25 je titanijev fotokatalizator koji je u širokoj upotrebi zbog njegove visoke fotokatalitičke aktivnosti. Sastoji se od kristala antrasa i rutila u omjeru 70:30 ili 80:20. U tipičnoj analizi, kristaličan sastav P25 procjenjen je na 78% antrasa i 14% rutila. P25 pokazuje sinergijski učinak anatasu i rutila, pri čemu je sam P25 aktivniji od čistih pojedinačnih kristalnih modifikacija slične raspodjele veličine čestica.

Minimalna energija zabranjene zone koja je potrebna za fotogeneraciju nosača naboja preko TiO₂ poluvodiča (antasnog oblika) iznosi 3,2 eV što odgovara valnoj duljini manjoj od 400 nm. Fotoaktivacija TiO₂ odvija se u rasponu od 300-380 nm. Energije zabranjene zone različitih fotokatalizatora prikazane su u Tablici 1. Manja energija tj. širina zabranjene zone omogućuje brzu rekombinaciju šupljina i elektrona te zbog toga može biti zanemariva fotokatalitička aktivnost.²⁰

Tablica 1. Energije zabranjenih zona različitih fotokatalizatora:

Poluvodič	Energija zabranjene zone (eV)	Poluvodič	Energija zabranjene zone (eV)
Si	1,10	Fe ₂ O ₃	2,20
TiO ₂ (rutil)	3,00	SiC	3,00
TiO ₂ (anatas)	3,20	ZnO	3,20
WO ₃	2,70	CdS	2,40
ZnS	3,70	SrTiO ₃	3,40
SnO ₂	3,87	WSe ₂	1,20

TiO₂ je fotoaktivan pod UV dijelom spektra ali kako Sunčeva svjetlost sadrži mali udio UV zračenja, oko 4%, nastoji se promijeniti prag apsorpcije TiO₂ iz UV područja prema vidljivom dijelu spektra. To se može postići postupcima kao što su: dopiranje TiO₂ spojevima metala, uparivanje TiO₂ s bliskim poluvodičima, dopiranje TiO₂ kationima i anionima i dr. Posljednjih nekoliko godina najviše pozornosti privlači dopiranje nemetalima i uparivanje sličnim poluvodičima, pritom je postignut pomak apsorpcije TiO₂ u vidljivi dio spektra što je rezultiralo velikim povećanjem učinkovitosti fotokatalize sunčevim svjetlom. Na taj način razvijaju su novi (nano) kompozitni fotokatalizatori temeljeni na nano-TiO₂. Jedan od takvih kompozitnih fotokatalizatora je i TiO₂-SnS₂ fotokatalizator. SnS₂ ima malu širinu zabranjene zone, kemijski je stabilan, vodljiva vrpca mu je negativnija od one u TiO₂ te se njegovom upotrebom postiže se brzo i učinkovito injektiranje elektrona u TiO₂ čime se efikasno usporava rekombinacija naboja. Također može apsorbirati fotone na većim valnim duljinama te može biti aktivan pod vidljivim dijelom spektra Sunčevog zračenja. SnS₂ nije otrovan, jeftin je te je kemijski stabilan u kiselj i neutralnoj vodenoj otopini. TiO₂-SnS₂ fotokatalizator ima veću fotokatalitičku aktivnost nego pojedinačni TiO₂ i SnS₂, zahvaljujući fotoaktivaciji pri većim valnim duljinama i sporijom rekombinacijom. TiO₂ je jeftinija komponenta od SnS₂ te njihova kombinacija omogućuje smanjenje troškova u odnosu na samostalni SnS₂ fotokatalizator.^{22,23}

2.5. ADSORPCIJA NA FOTOKATALIZATORIMA

Adsorpcija je jedan od najčešće primjenjivanih tehnika za uklanjanje onečišćivala iz kontaminiranih medija. Adsorpcija je fizikalni proces u kojem otopljene molekule (adsorbati) prijanjaju na čvrstu površinu (adsorbens) pod utjecajem sila privlačenja. Adsorbens je čvrsta tvar koja ima svojstvo vezanja molekula plina ili molekula iz otopine na svojoj površini. Kao adsorbensi najčešće se koriste aktivni ugljen, zeoliti, gline te različiti sintetički polimeri. Učinkovitost postupka adsorpcije ovisi o površinskom afinitetu adsorbensa i adsorbata, o pH i temperaturi otapala, površini i strukturi pora adsorbensa, vremenu zadržavanja te značajkama adsorbata. Obrada vode adsorpcijom primjenjuje se za uklanjanje različitih organskih onečišćivala, posebice postojećih, toksičnih i biološki nerazgradivih kao i za uklanjanje tvari nepoželjnog mirisa i boje. U kontekstu adsorpcije na fotokatalizatore, govorimo o uklanjanju onečišćivala, s obzirom kako se u fotokatalitičkim procesima odvija i razgradnja, odnosno konverzija, adsorbirane tvari. Potrebno je poznavati adsorpcijske fenomene kako bi se mogla provoditi desorpcija onečišćivala, a na temelju razlike uklonjene i desorbirane tvari određuje se konverzija onečišćivala.

Mehanizam adsorpcije može biti fizikalni ili kemijski. Fizikalna adsorpcija je reverzibilna, a proces se odvija na čitavoj površini adsorbensa. Fizikalna adsorpcija na krutinama pripisuje se silama međudjelovanja između krute površine i molekule adsorbata. Te sile su slabe i slične van der Waalsovima silama. Kemijska adsorpcija podrazumijeva nastajanje kemijske veze, odnosno kemijsku reakciju adsorbensa i adsorbata te je to ireverzibilan proces. Do kemijske adsorpcije uglavnom dolazi pri povišenim temperaturama jer je potrebno svladati energiju aktivacije kako bi došlo do kemijske reakcije. Toplina koja se oslobađa prilikom adsorpcije niža je kod fizikalne adsorpcije nego kod kemijske adsorpcije. Opisivanje adsorpcije onečišćujućih tvari na površini adsorbensa zasniva se na pojednostavljenim teorijama i empirijskim jednadžbama. Matematički izrazi koji opisuju adsorpciju zasnivaju se na odgovarajućim adsorpcijskim izotermama pri čemu je najčešće korištena Langmuirova adsorpcijska izoterma. Langmuirova izoterma je teorijski izvedena te se temelji na sljedećim pretpostavkama :

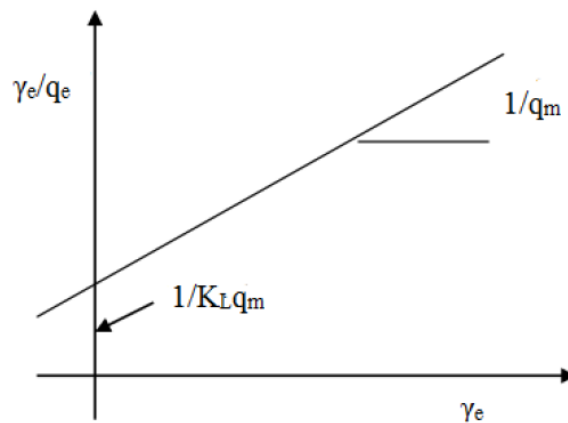
- adsorpcija je reverzibilna
- na adsorbensu se formira monomolekularni sloj
- nema favoriziranih adsorpcijskih mjesta
- adsorbirane molekule se ne mogu slobodno gibati na površini adsorbensa.

Jednadžba Langmuirove izoterme dana je u sljedećem obliku:

$$q_e = \frac{q_m K_L \gamma_e}{1 + K_L \gamma_e} \quad (1)$$

gdje je q_e ravnotežna masa sorbiranih molekula po jedinici mase sorbensa (mg/g), q_m maksimalni kapacitet adsorpcije (mg/g), K_L adsorpcijska konstanta (L/mg) i γ_e ravnotežna masena koncentracija otopljene tvari u otopini (mg/L). Kako bi se odredile navedene konstante jednadžbu 1 je potrebno prevesti u linearni oblik:

$$\frac{\gamma_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} \gamma_e \quad (2)$$



Slika 7. Grafički prikaz Langmuirove izoterme.

Kinetika adsorpcije može se opisati analogno kemijskoj kinetici pseudo-prvim i pseudo-drugim redom. Ukoliko se brzina adsorpcije može opisati pseudo-prvim kinetičkim redom, potrebno je dobiti linearnu ovisnost $\ln(q_e - q_t)$ o vremenu (t), pri čemu q_e odgovara ravnotežnom adsorpcijskom kapacitetu, izraženom kao omjer mase adsorbata (mg) i adsorbensa (g):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_{ads}} \quad (3)$$

u slučaju adsorpcije otopljenog adsorbata, masa adsorbata računa se iz razlike koncentracije (C) adsorbata u vremenu 0 i vremenu t te volumena (V). q_t predstavlja omjer mase adsorbata i adsorbensa u vremenu.

Točka nultog naboja (engl. *point of zero charge*, PZC) odgovara pH suspenzije pri kojem je neto naboj na površini netopivog oksida /hidroksid nula. PZC igra važnu ulogu u površinskoj karakterizaciji metalnih oksida/hidroksida. PZC određuje koliko lako substrat može adsorbirati potencijalno štetne ione. PZC vrijednosti su često vrlo divergentne i za isti oksid mogu varirati u dosta širokom rasponu. Ovo neslaganje pripisano je razlikama u podrijetlu uzoraka, obradi podataka i različitim modelima koji se koriste za interpretaciju eksperimentalnih podataka.²⁴

Postoje brojna istraživanja vezana uz adsorpciju različitih onečišćivala na fotokatalizatore. Thomas i Syres u svom pregledu opisuju adsorpciji karboksilnih kiselina, molekula bojila, aminokiselina, alkohola, katehol i spojeva koji sadržavaju dušik na jednom kristalu TiO₂ površine. Njihov rad se temelji na literaturnom pregledu različitih istraživanja vezanih uz adsorpciju navedenih spojeva. Opisuju načine adsorpcije različitih molekula, uspoređuju jačinu njihove adsorpcije, te na koji način se pojedine funkcionalne skupine vežu za površinu fotokatalizator. Opisuju adsorpciju monokarboksilnih kiselina na različitim TiO₂ te navode kako one na svim ispitivanim površinama adsorbiraju pri sobnoj temperaturi i u različitim geometrijama. Također navode kako karboksilne kiseline pri temperaturama nižim od 500 °C, desorbiraju nepromijenjene, a pri višim temperaturama se razgrađuju na produkte raspadanja. Također ističu kako oksalna kiselina jače adsorbira na antrastmi nego na rutilni oblik TiO₂. Teorijski rad sugerira da je snaga adsorpcije karboksilne kiseline djelomično posljedica stvaranja premošćivanja hidroksilnih skupina koji stabiliziraju karboksilat. Adsorpcija aminokiselina na titanijskim površinama zanimljiva je s gledišta biomaterijala i biosenzora. Aminokiseline također su istraživane u svrhu kontrole veličine i oblika nanočestica TiO₂. Jedna od najranijih studija adsorpcije glicina na rutilnom TiO₂ pokazala je da je molekula disocirana na površini pod sinkrotronskom radijacijom. Utvrđeno je da se većina molekula metanola adsorbira molekularno na površine, s dokazima neke disocijativne adsorpcije, naročito na mjestima otpuštanja kisika. Deuterirani etanol adsorbira disocijativno pri čemu nastaje etoksi skupina. Kateholi se koriste u mnogim sustavima jer formiraju jake veze s TiO₂. Dopamin i L-dihidroksifenilalanin (L-DOPA) koriste se za vezanje molekula koje ne adsorbiraju snažno na TiO₂. Zanimljiv je sustav pirokatehol-TiO₂ jer ima potencijalne primjene u solarnim ćelijama. Adsorpcija dopamina na TiO₂ je široko proučavana zbog bioloških i ekoloških primjena kao što je fotodegradacija bakterija, ciljanih biomaterijala, i bioelektronike. Dopamin se često koristi za učvršćivanje drugih molekula, kao što su polimerni lanaci, na površinu nanočestica TiO₂.²⁵ Hirakawa i suradnici istražili su adsorpciju

izopropil metilfosforida. Istražili su adsorpciju i fotokatalitičko raspad izopropil metilfosfonofluorida, Sarin(GB), na površini TiO_2 infracrvenom spektroskopijom. Ističu kako je prednost hidratiziranog TiO_2 fotokatalizatora u našoj okolini sposobnost držanja visoko toksičnih GB molekula te za dobavu molekula vode na površinu kristala kako bi se hidrolizirale u nezaštiđeni reagens IMPA.²⁶ Mwaanga i suradnici opisuju adsorpciju prirodnih organskih tvari. Navode kako interakcija prirodnih organskih tvari s nanočesticama TiO_2 može rezultirati s nekoliko ishoda. Može poboljšati stabilnost nanočestica i time povećati vrijeme zadržavanja i povećati transport unutar vodenog okoliša. Rezultati studije pokazali su kako je stabilnost TiO_2 nanočestica nakon interakcije s prirodnom organskom tvari posljedica sorpcije te tvari na TiO_2 . Rezultati upućuju na to da stabilnost nanočestica ovisi o koncentraciji prirodne organske tvari i o pH te je mnogo veća pri višem pH. Međutim pri nižem pH sorbira veća količina prirodne organske tvari.²⁷ Behnajady i suradnici opisuju uklanjanje azo bojila. U svom radu su koristili nanočestice TiO_2 - P25 kao adsorbent za uklanjanje C.I. Acid Red 27 (AR27), kao organskog onečišćivala iz vodene otopine. Eksperimentalni podaci pokazuju da je pH vrlo važan čimbenik u tom procesu a optimalni pH za najveću adsorpciju AR27 na nanočestice TiO_2 -P25 je pH 3. Postotak adsorpcije je osjetljiv na početnu koncentraciju AR27 i smanjuje se sa 97 na 39% uz povećanje početne koncentracije AR27 od 10 do 80 mg L^{-1} . Općenito, nanočestice TiO_2 -P25 su učinkovito uklanjale široki raspon koncentracije AR27 iz vodenih otopina u kiselim pH vrijednostima.²⁸

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

Kemikalije korištene u eksperimentalnom radu prikazane su u Tablici 2.

Tablica 2. Popis korištenih kemikalija u eksperimentalnom radu:

Naziv	Molekulska formula	Proizvođač	Čistoća
Aeroxide (Degussa) P25	TiO ₂	Evonik, Njemačka	-
diklofenak, natrijeva sol	NaC ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ N	Sigma-Aldrich, SAD	p.a.
dušična kiselina	HNO ₃	Kemika, Hrvatska	70%, p.a.
etanol	C ₂ H ₆ O	Gram-mol, Hrvatska	96%
fosforna kiselina	H ₃ PO ₄	Fluka, SAD	85%
metanol	CH ₃ OH	J.T. Baker, SAD	HPLC
kalijev hidroksid	KOH	Kemika, Hrvatska	p.a.
kositrov klorid pentahidrat	SnCl ₄ ·5H ₂ O	Sigma-Aldrich, SAD	p.a.
ledena octena kiselina	C ₂ H ₄ O ₂	Sigma-Aldrich, SAD	p.a.
natrijev hidroksid	NaOH	Kemika, Hrvatska	p.a.
kalijev nitrat	KNO ₃	Kemika, Hrvatska	p.a.
Levasil	SiO ₂	Obermeier, Njemačka	-
perklorna kiselina	HClO ₄	Kemika, Hrvatska	60%, p.a.
tetraetilortosilikat	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Sigma-Aldrich, SAD	≥99,0%, p.a.
tioacetamid	C ₂ H ₅ NS	Sigma-Aldrich, SAD	p.a.
titanijevbutoksid	Ti[OC(CH ₃) ₃] ₄	Sigma-Aldrich, SAD	≥97%
titanijevizopropoksid	Ti[OC(CH ₃) ₂] ₄	Sigma-Aldrich, SAD	≥97%

3.2. INSTRUMENTI I METODE

U ovom radu korišten je tekućinski kromatografski sustav visoke djelotvornosti (HPLC) serije LC-10, Shimadzu, Japan, kojeg čine DGU-14 degazer, dvije LC-10ADvp pumpe, UV/Vis DAD detektor SPD-M10Avp.

Nadalje u izradi eksperimentalnog dijela rada korišteni su sljedeći instrumenti, tj. oprema:

- analitička vaga AC210S, Sartorius, Njemačka;
- magnetska miješalica IKA ColorSquid, SAD;
- prijenosni pH metar Handylab pH/LF, Schott Instruments, Njemačka;
- *spincoater* KW-4A, Chemat Technologies, UK.
- ultrazvučna kupelj, BandelinSonorex, Njemačka.

3.2.1. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE DCF-A TEKUĆINSKOM KROMATOGRAFIJOM VISOKE DJELOTVORNOSTI

Preostali DCF u otopini određivan je tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti, korišten tekućinski kromatograf prikazan je slikom 8. Mobilna faza sastojala se od 70% metanola i 30% vodene otopine razrijeđene H_3PO_4 . Korištena je Macherey-Nagel Nucleosil C18 RP 250x4,6 (5 μm) kolona. Protok mobilne faze iznosio je 1 mL min^{-1} . DCF je detektiran pri valnoj duljini $\lambda = 276 \text{ nm}$.

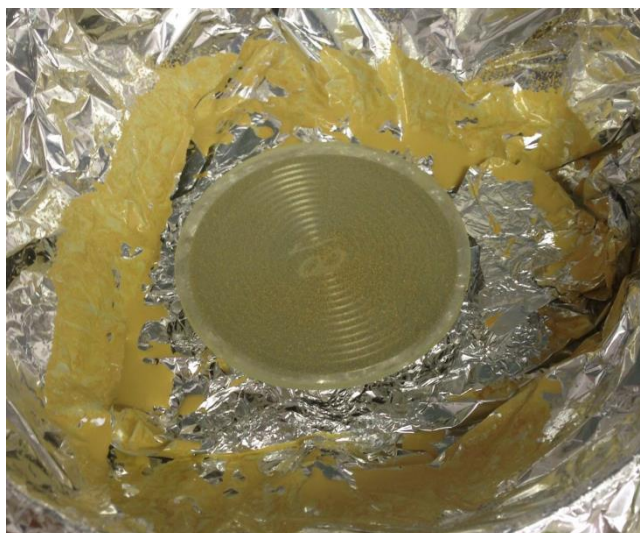


Slika 8. Shimadzu LC-10 tekućinski kromatograf.

3.3. EKSPERIMENTALNI POSTUPCI

3.3.1. Sinteza i imobilizacija fotokatalizatora

TiO_2-SnS_2 fotokatalizator pripremljen je hidrotermalnom sintezom prema proceduri iz literature.²³ Fotokatalizator je potom imobiliziran sol-gel tehnikom za potrebe određivanja kinetike adsorpcije imobiliziranog filma, za što je pripremljeno silikatno sol-gel vezivo, prema proceduri iz literature.²⁹ Prednost imobiliziranih filmova je jednostavnost separacije nakon obrade, međutim možemo očekivati sporiji prijenos tvari u procesu. U silikatni sol dodaje se fotokatalizator u omjeru 165 mg mL^{-1} , nakon čega se suspenzija fotokatalizatora u silikatnom solu homogenizira u ultrazvučnoj kupelji. Potom se suspenzija ravnomjerno nanosi *spin coating* tehnikom pri 1500 rpm u trajanju od 30 s na staklene pločice. Naneseni sloj fiksira se toplinskom obradom pri $200 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 2 h.



Slika 9. Imobilizacija fotokatalitičkih $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ filmova *spin coating* tehnikom.

3.3.2. Određivanje pH PZC

Točka nultog naboja određena je potenciometrijskom titracijom. Tijekom potenciometrijske titracije pratila se promjena pH pomoću pH metra tijekom polaganog dokapavanja lužine u suspenziju fotokatalizatora. Fotokatalizator ($\gamma = 1 \text{ g L}^{-1}$) suspendiran je u otopini kalijeva nitrata ($c_{\text{KNO}_3} = 0,1 \text{ M}$), koja služi održavanju ionske jakosti suspenzije. Postupak zahtijeva dodavanje odvage fotokatalizatora od 100 mg u 100 mL otopine KNO_3 , nakon čega se suspenzija homogenizirana 10 min u ultrazvučnoj kupelji. Nakon homogenizacije, otopina se zakiseljava dodatkom HNO_3 . Suspenzija se zatim miješa u trajanju od 1h kako bi se stabilizirao pH. U međuvremenu pripremi se svježa otopina KOH u 0,1 M otopini KNO_3 koncentracije $c_{\text{KOH}} = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$. pH PZC određuje se grafički sjecištem krivulje potenciometrijske titracije slijepa probe, odnosno potenciometrijske krivuljke dobivene titracijom otopine KNO_3 i suspenzije s uzorkom u otopini KNO_3 .

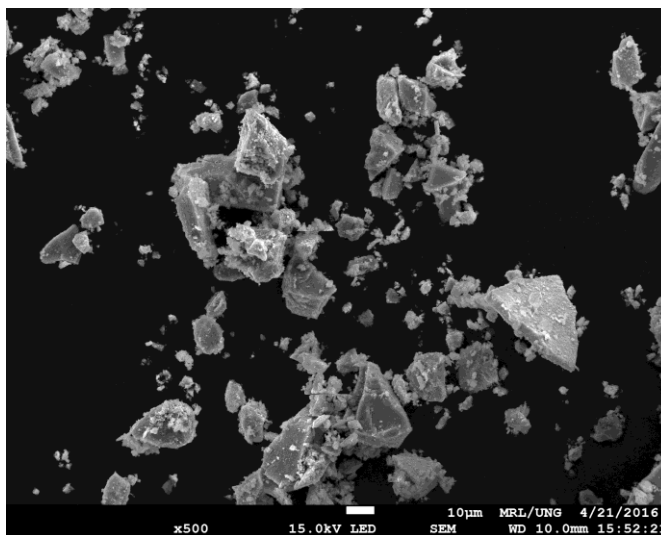
3.3.3. Određivanje brzine adsorpcije DCF-a na imobilizirani fotokatalizator

Adsorpcija je provođena u šaržnom fotoreaktoru, na čije dno se postavi pločica i ulije otopina DCF-a prethodno namještenog pH uz istovremeno pokretanje tresilice (90 o min^{-1}),

čime započinje eksperiment. Uzorci za HPLC analizu uzimani su u periodima od 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 i 90 min. Temperatura u laboratoriju održavana je klimatizacijskim uređajem, tijekom provođenja eksperimenata temperatura je iznosila $25,0 \pm 0,5$ °C. Za potrebe podešavanja pH korištene su NaOH i HNO₃. Tijekom provedbe eksperimenata, reaktor se nalazio u mraku kako bi se spriječila fotokatalitička razgradnja DCF-a na površini TiO₂-SnS₂.

4. REZULTATI I RASPRAVA

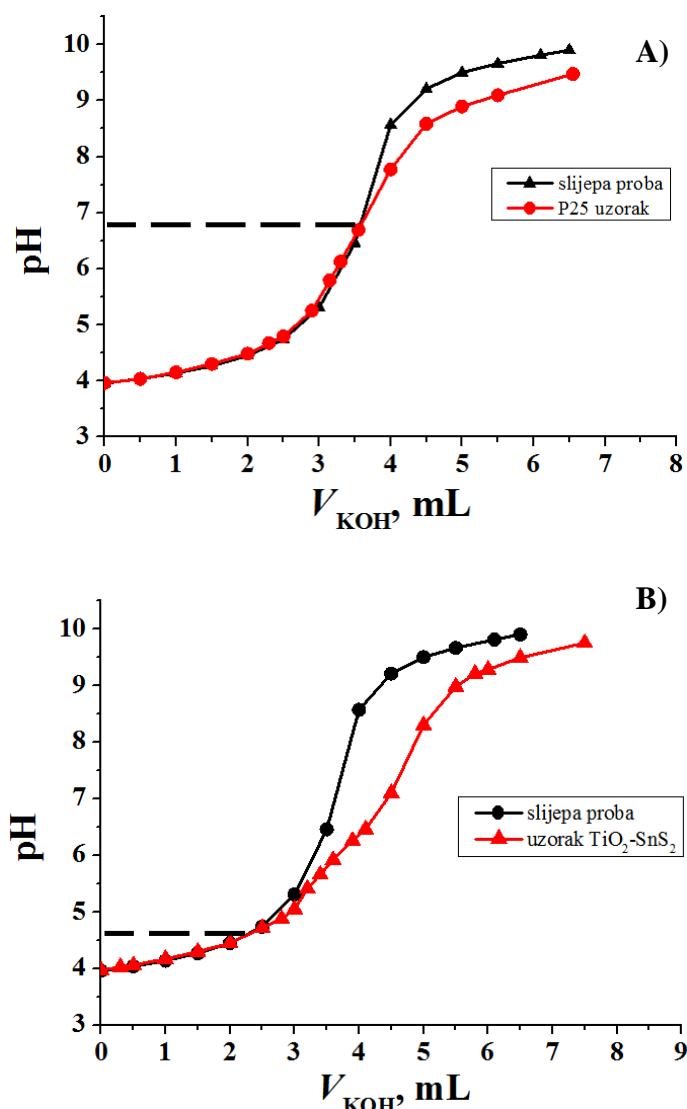
Morfologija pripremljenog $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ hidrotermalnom metodom prikazana je elektronskom mikrografijom na slici 10.³⁰



Slika 10. SEM mikrografija $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora.

Fotokatalizator je prisutan u obliku nepravilnih aglomeriranih čestica, relativno uniformnog izgleda bez određenih istaknutih karakteristika površine.

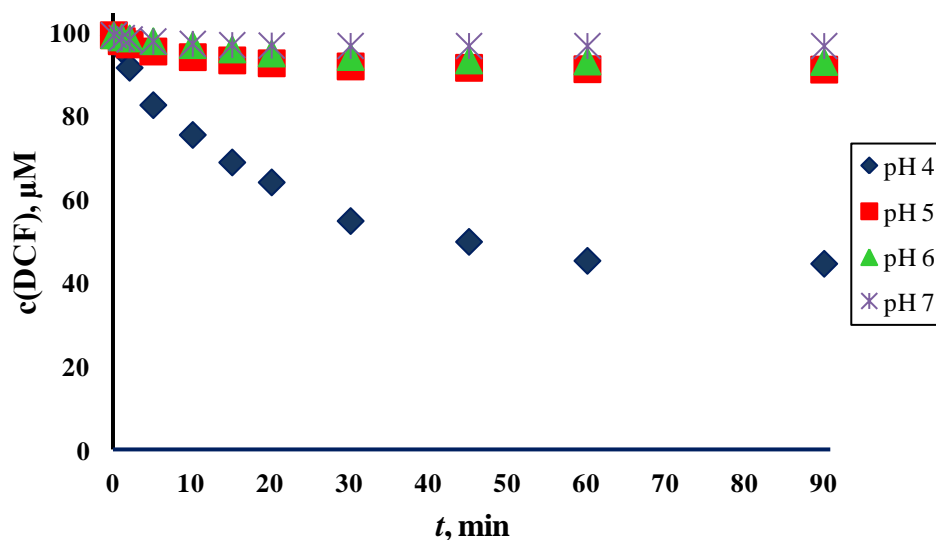
S obzirom na znatnu divergentnost PZC vrijednosti u literaturi, najprije je bilo potrebno odrediti možemo li očekivati slaganje eksperimentalnih rezultata s odabranom metodom potenciometrijske titracije s literaturnim podacima. Stoga je najprije određen pH PZC P25 TiO_2 , s obzirom na postojanje literaturnih podataka. Prikaz krivulja potenciometrijske titracije za određivanje pH PZC nalazi se na slici 11.



Slika 11. Potenciometrijske krivulje za određivanje pH PZC A) P25 TiO₂ te B) TiO₂-SnS₂.

Eksperimentalna vrijednost pH PZC za Aeroxide P25 iznosi 6,7, što je u dobroj korelaciji s literaturnim vrijednostima od 6,5-6,7.³¹ U skladu s time, možemo zaključiti kako je korištena procedura za određivanje pH PZC adekvatna. U slučaju TiO₂-SnS₂ pH PZC iznosi 4,5. Tijekom titracije primijećeno je kako se čestice TiO₂-SnS₂ približavanjem pH PZC brzo istalože na dnu čaše, a povećanjem pH ponovno se resuspendiraju. Povećanjem pH rastu elektrostatska odbijanja između čestica pa se suspenzija stabilizira i dio čestica se vrati u suspenziju. Ujedno brzom sedimentaciji pri pH PZC pogoduju razmjerno velike čestice TiO₂-SnS₂, kao što je vidljivo na SEM mikrografiji na slici 10.

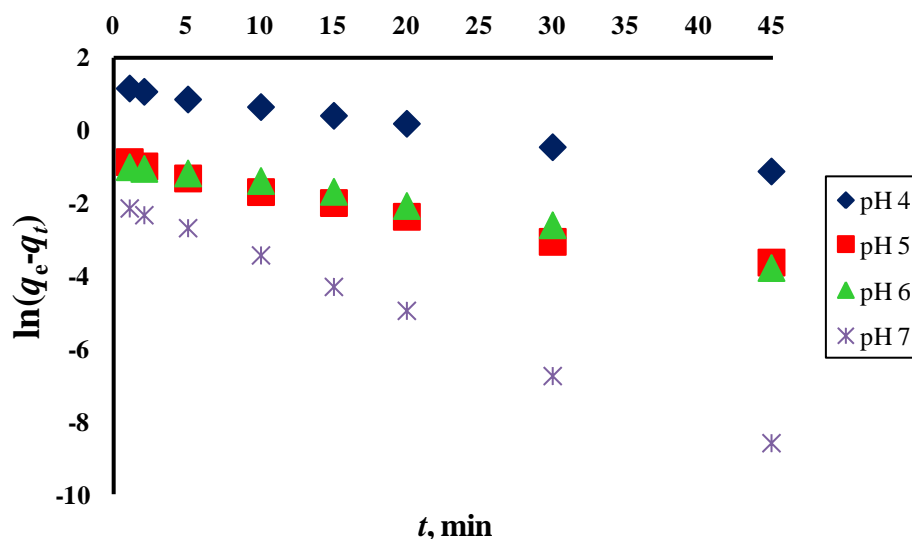
Promjena koncentracije DCF-a u adsorpcijskom eksperimentu prikazana je slikom slikom 12.



Slika 12. Promjena koncentracije DCF-a u otopini tijekom adsorpcije na imobilizirane filmove.

Adsorpciji najviše pogoduje pH 4, što je vjerojatno posljedica pogodnih elektrostatskih interakcija između molekula DCF-a i protonirane površine $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$. Nakon 90 min uklonjeno je gotovo 54,82% DCF-a. Možemo pretpostaviti kako su na površini fotokatalizatora pri $\text{pH} < \text{pH PZC}$ prisutne $\text{TiOH}_2^+ \text{-SnSH}^+$ specije, što pogoduje privlačenju elektronegativnih aromatskih prstenova DCF-a. Možemo zanemariti doprinos SiO_2 veziva u imobiliziranom filmu na uklanjanje, jer je površina silike negativno nabijena sve do $\text{pH} < 3$.³² Povećanjem pH drastično se smanjuju povoljne elektrostatske interakcije uslijed sve veće koncentracije negativnih naboja na površini fotokatalizatora pa tako se pri pH 5, 6 i 7 adsorbiralo svega 8,15, 6,39 te 2,59% DCF-a.

Kinetika adsorpcije tj. uklanjanja DCF-a na imobiliziran $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ film ispitana je pseudo-prvim redom.³³ Ovisnost $\ln(q_e - q_t)$ o vremenu prikazana je slikom 13 a statistički pokazatelji linearne regresije prikazani su u tablici 3. Pretpostavljeno je da ravnotežni adsorpcijski kapacitet q_e odgovara vrijednosti q_t u vremenu 90 min. Prema slici 12. vidimo kako se adsorpcija tada praktički zaustavlja pa smatramo tu pretpostavku valjanom.



Slika 13. Prikaz $\ln(q_e - q_t)$ u ovisnosti o vremenu za adsorpciju DCF-a na imobilizirani $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizator kinetikom pseudo-prvog reda.

Tablica 3. Konstanta brzina dobivena iz nagiba linearne regresije te koeficijent determinacije za opisivanje eksperimentalnih rezultata adsorpcije kinetikom pseudo-prvog reda, uz eksperimentalno određen q_e :

pH	k, min^{-1}	$q_{e(\text{exp})}, \text{mg g}^{-1}$	R^2
4	0,119	34,57	0,9967
5	0,143	5,20	0,9902
6	0,1445	4,05	0,9789
7	0,335	1,64	0,9973

Prema koeficijentu determinacije, možemo zaključiti kako se eksperimentalni rezultati mogu dobro opisati pseudo-prvim kinetičkim redom, što je u skladu s očekivanjima iz literature, prema kojoj se mnogi sustavi adsorpcije onečišćivala mogu opisati pseudo-prvim redom.³³ Brzina adsorpcije raste kako pada adsorpcijski kapacitet u ovisnosti o pH, što je očekivano s obzirom na ograničenja prijenos tvari i energije u sustavu. Veća konstanta brzine adsorpcije pri pH 5, 6 i 7 posljedica je znatno manjeg adsorpcijskog kapaciteta pri tim vrijednostima pH, odnosno površina fotokatalizatora se razmjerno brzo zasiti dok je uklanjanje DCF-a pri pH 4, kada je najveći adsorpcijski kapacitet $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ naspram DCF-a, ograničena prijenosom DCF-a iz mase otopine do međufaznu površinu fotokatalizatora/otopine te difuzijom u masi otopine.

Veća brzina miješanja u ispitivanom sustavu nije moguća, s obzirom kako bi povećanjem broja okretaja tresilice centrifugalna sila dovela do izlivanja otopine iz reaktora. Premda se u praksi teži čim boljem (bržem) prijenosu tvari u sustavu, ispitivani sustav zapravo dobro opisuje uvjete kakvi se mogu očekivati u realnoj primjeni solarne fotokatalize. Najčešće se radi o velikim sustavima s razmjerno malim protocima, male specifične površine pa su ograničenja nametnuta difuzijom kroz granični film i masu otopine očekivana.³⁴

5. ZAKLJUČAK

Točka nultog naboja (pH PZC) $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ jednaka je pH 4,5. Eksperimentalno određeni doseg adsorpcije DCF-a na $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ najveći je pri pH 4 ($q_e = 40,136$) te znatno pada porastom pH. Pad adsorpcijskog kapaciteta možemo objasniti preko pH PZC te pKa diklofenaka (pKa = 4,15), odnosno povoljnih elektrostatskih interakcija između površine adsorbensa ($\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$) te adsorbata (DCF). Pri pH > pKa (DCF) površina fotokatalizatora postaje sve negativnija, što elektrostatski odbija negativno nabijenu deprotoniranu karboksilnu skupinu molekule DCF-a te se posljedično smanjuje adsorpcijski kapacitet. Pri pH < pKa (DCF) privlačne sile između površine $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ i elektronegativnih skupina DCF-a postaju pozitivne. Brzina adsorpcije može se opisati kinetikom pseudo-prvoga reda. U istraživanim uvjetima brzina adsorpcije ograničena je najvjerojatnije prijenosom tvari u sustavu, odnosno međufaznom difuzijom te difuzijom u masi otopine.

LITERATURA

1. <http://blog.desolenator.com/tag/freshwater-lakes/>(srpanj 2017.)
2. Mompelat, S.; Le Bot, B.; Thomas, O.; Occurence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, Environ. Int. 35 (2009.), str. 803.-814.
3. Bujas, N., Antolić, J., Medić, Đ., Prijedlog Europskog zakonodavstva o dopuni liste prioriternih i prioriterno opasnih tvari, Hrvatske vode, 86 (2013), str. 328.-332.
4. <https://www.britannica.com/science/water-pollution>(srpanj 2017.)
5. <http://www.livestrong.com/article/221368-types-of-environmental-pollutants/>
6. Kaštelan-Macan, M., Petrović, M., Analitika okoliša, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013., str.54
7. Zakon o vodama, Narodne novine (NN 153/09, 130/11, 56/13, 14/14)
8. Tušar, B., Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode, Croatiaknjiga, Zagreb, 2004., str. 41.-47.
9. Zakon o zaštiti okoliša, Narodne novine (NN 80/2013)
10. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, Narodne novine (NN 80/13)
11. Uredba o standardu kakvoće voda, Narodne novine (NN 73/13, 151/14, 78/15, 61/16)
12. Briški, F., Zaštita okoliša, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu i Element, Zagreb, 2016.
13. Pharmaceuticals in the environment – the global perspective, IWW 2014, str 1.-12.
14. Kümmerer, K., Pharmaceuticals in the Environment, Annu. Rev. Environ. Resour. 2010. 35: 57-75
15. <http://www.annualreviews.org/na101/home/literatum/publisher/ar/journals/content/energy/2010/energy.2010.35.issue-1/annurev-environ-052809-161223/production/images/medium/eg350057.f1.gif> (kolovoz 2017.)
16. Savci, S. A review of occurrence of pharmaceuticals in sediments, Africam Journal of Biotechnology, 2010., str 4539.-4541.
17. Periša, M., Babić, S., Farmaceutici u okolišu, Kem. Ind. 65 (9-10) (2016) 471–482
18. Zhanh Y., Geissen S.U., Gal C., Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, Chemosphere 73 (2008), 1151-1161
19. Zrnčević, S., Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, Hrvatske vode, 2016., 119-136

20. Pattanaik, P., Sahoo, M.K., TiO₂ photocatalysis: progress from fundamentals to modification technology, *Desalination and Water Treatment*, 2014., 6567–6590
21. Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.*, 2011., 387–403
22. Wu, Z., Xue, Y., Zhang, Y., Li, J., Chen, T., SnS₂ nanosheet-based microstructures with high adsorption capabilities and visible light photocatalytic activities, *RSC Adv.*, 2015, 5, 24640–24648
23. Zhang, Y., C., Li, J., Xu, H., Y., One-step in situ solvothermal synthesis of SnS₂/TiO₂ nanocomposites with high performance in visible light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI), *Environmental* 123–124 (2012) 18–26
24. Mahmood, T., Saddique, M.T., Naeem, A., Westerhoff, P., Mustafa, S., Alum, A., Comparison of Different Methods for the Point of Zero Charge Determination of NiO, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 10017–10023
25. Thomas, A., G., Syresb, K., L., Adsorption of organic molecules on rutile TiO₂ and anatase TiO₂ single crystal surfaces, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 4207–4217
26. Hirakawa, T., Sato, K., Komano, A., Kishi, S., Nishimoto, C.K., Mera, N., Kugishima, M., Sano, T., Ichinose, H., Negishi, N., Seto, Y., Takeuchi, K., Experimental Study on Adsorption and Photocatalytic Decomposition of Isopropylmethylphosphonofluoridate at Surface of TiO₂ Photocatalyst, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 2305–2314
27. Mwaanga, P., Carraway, E.R., Schlautman, M., A., The pH dependence of natural organic matter sorption to nanoparticles and its ability to stabilize nanoparticles in aqueous solutions, *European Scientific Journal*, 2014: 1857 – 7881
28. Behnajady, M.A., Yavari, S., Modirshahla, N., Investigation on adsorption capacity of TiO₂-P25 nanoparticles in the removal of a mono-azo dye from aqueous solution: A comprehensive isotherm analysis, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 20 (1) 97–107 (2014)
29. Kete, M., Pavlica, E., Fresno, F., Highly active photocatalytic coatings prepared by a low-temperature method, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2014, 21, 11238-11249.
30. Kovačić, M., Kušić, H., Fanetti, M., Lavrenčić Štangar, U., Valant, M.; Dionysiou, D.D., TiO₂-SnS₂ nanocomposites: solar-active photocatalytic materials for water treatment., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2017, 24, 19965-19979.
31. Boncagni, N.T., Otaegui, J.M., Warner, E., Curran, T.; Ren, J., Fidalgo de Cortalezzi, M.M. Exchange of TiO₂ nanoparticles between streams and streambeds. *Environ. Sci. & Tech.*, 2009, 43, 7699-7705.

32. de Lint, W.B.S., Živković, T., Benes, N., Blank, D. Electrolyte retention of supported by-layered nanofiltration membranes. *J. Mem. Sci.*, 2006, 1-2, 18-27.
33. Qiu, H., Pan, B.-C., Zhang, Q.-J., Zhang, W.-M., Zhang, Q.-X. Critical review in adsorption kinetic models, 2009, 10, 716-724.
34. <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3A12394dce-a714-4282-8930-93e09e932793?collection=education> (rujan 2017.)

