

# Utjecaj kemijske regeneracije TiO<sub>2</sub>/FeZSM5 na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje diklofenaka u vodi pod simuliranim sunčevim zračenjem

---

Kosir, Dominik

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:506909>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-30**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Smjer: Kemijsko inženjerstvo**

**DOMINIK KOSIR**

**UTJECAJ KEMIJSKE REGENERACIJE  $\text{TiO}_2/\text{FeZSM5}$  NA UČINKOVITOST  
FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE DIKLOFENAKA U VODI POD  
SIMULIRANIM SUNČEVIM ZRAČENJEM**

**ZAVRŠNI RAD**

VODITELJ RADA: doc.dr.sc. Hrvoje Kušić

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. Doc. dr. sc. Hrvoje Kušić  
2. Izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić  
3. izv. prof. dr.sc. Vanja Kosar

Zagreb, rujan 2015.

*Zahvaljujem se svom mentoru, doc. dr. sc. Hrvoju Kušiću, što mi je omogućilo izradu diplomskog rada na ovom zavodu, te što mi je svojim stručnim znanjem i brojnim savjetima pomogao u realizaciji ovog rada, te pisanju rada i obradi rezultata.*

*Također se zahvaljujem dr. sc. Subhan Salaehu na njegovom trudu i pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela.*

*Zahvaljujem se i svojim roditeljima, braći, i prijateljima za pomoć i podršku pruženu tijekom školovanja.*

## SAŽETAK

Porast broja stanovnika, razvoj industrije, te cjelokupni tehnološki napredak ostavili su jak utjecaj na okoliš. Broj onečišćujućih tvari koji se svakodnevno ispuštaju u okoliš, između ostalog i farmaceutika, raste sve više i više, te je potrebno pronaći metode kojima se te tvari iz okoliša mogu i ukloniti. Napredni oksidacijski procesi su se pokazali kao dobra metoda za uklanjanje farmaceutika iz okoliša, a karakterizira ih nastajanje jako reaktivnih i neselektivnih hidroksilnih radikala. Ti procesi djeluju brzo, te nakon razgradnje ostaje jako malo sekundarnog otpada. Među farmaceutike spada i diklofenak. Utjecaj diklofenaka na okoliš, te optimalne i ekonomski učinkovite načine njegove razgradnje potrebno je još detaljnije istražiti.

U ovom radu ispitivao se utjecaj kemijske regeneracije  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora na razgradnju diklofenaka u vodenom mediju pod simuliranim sunčevim zračenjem.  $\text{TiO}_2$  je supstanca koja inače adsorbira u UV dijelu spektra. Budući da je 4-5% sunčevog zračenja od 300-400 nm, eksperiment je bilo moguće provesti i pod utjecajem sunčevog zračenja. Fotokatalizator se kemijski regenerirao ozonom. Diklofenak se uklanjao u 2 ciklusa, s tim da je u II ciklusu fotokatalizator bio kemijski regeneriran. Na kraju eksperimenta uspoređivani su rezultati I i II ciklusa, te je ustanovljeno da je nakon regeneracije fotokatalizator pokazivao nešto manju aktivnost nego prije regeneracije. Također je bilo bitno ustanoviti optimalne parametre pri kojima će regenerirani fotokatalizator davati najbolje rezultate. U tu svrhu provedeni su procesi regeneracije pri različitim uvjetima za različite pločice fotokatalizatora. Ustanovljeno je da koncentracija ozona znatno utječe na aktivnost fotokatalizatora, dok samo vrijeme ozonacije nema značajnog utjecaja. Također je ustanovljeno da je u II ciklusu najviše diklofenaka uklonjeno pri najvećoj koncentraciji ozona, i najduljem vremenu izlaganja.

**Ključne riječi:** obrada voda, fotokataliza, regeneracija fotokatalizatora, ponovna upotreba

## SUMMARY

Population growth, development of industry, and overall technological progress have a strong influence on the environment. The number of pollutants, including pharmaceuticals, being released into the environment every day keeps growing, and for that reason, it is necessary to find appropriate methods for the removal of these pollutants from the environment. Advanced oxidation processes have been proven to be an excellent method for removal of pharmaceuticals from the environment. They are characterized with the fast reactions with the present organics, and they produce none or very small amounts of residual waste. They are characterized by the formation of very reactive and non-selective hydroxyl radicals. Diclofenac is one of the most widely available non-steroidal anti-inflammatory drugs. Its influence on the environment, and economically efficient ways of decomposing it need to be further investigated.

In this work, the influence of chemical regeneration of  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  photocatalyst on the decomposition of diclofenac under simulated solar irradiation was examined. Diclofenac was removed in 2 cycles. In the second cycle, chemically regenerated photocatalyst by ozone was used. Based on the results, it was concluded that after the regeneration, the photocatalyst had shown lesser activity than before the regeneration. It was also important to establish the optimal values of regeneration parameters. In order to determine those parameters, different photocatalyst plates were treated with different concentrations of ozone, and they were exposed to ozone for different treatment periods. It was established that the concentration of ozone had a significant effect on the activity of the photocatalyst. However, the duration of the exposure didn't have a large effect on the results. It was also established that during the second cycle, the greatest amount of diclofenac was removed by applying the highest concentration of ozone, and highest duration of the exposure.

**Keywords:** water treatment, photocatalysis, photocatalyst regeneration, reuse

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO	2
2.1.	Onečišćenje voda	2
2.1.1.	Prioritetne tvari u vodi	2
2.1.2.	Farmaceutici u vodi	4
2.1.3.	Diklofenak	5
2.2.	Metode obrade voda	8
2.3.	Napredni oksidacijski procesi	9
2.4.	Fotokataliza uz TiO <sub>2</sub>	10
2.4.1.	Regeneracija fotokatalizatora	12
2.5.	Statističko planiranje eksperimenta	13
2.5.1.	Metoda odzivnih površina	13
2.5.2.	Faktorski plan	14
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1.	Kemikalije	15
3.2.	Instrumenti	16
3.3.	Analitičke metode	16
3.4.	Plan i provedba eksperimenta	18
3.4.1.	Imobilizacija tankih filmova TiO <sub>2</sub> -FeZ fotokatalizatora	18
3.4.2.	Istraživanje aktivnosti TiO <sub>2</sub> -FeZ fotokatalizatora pod simuliranim sunčevim zračenjem	19
3.4.3.	Regeneracija TiO <sub>2</sub> -FeZ fotokatalizatora ozonom	20
3.5.	Dizajn eksperimenta	21
4.	REZULTATI I RASPRAVA	22
5.	ZAKLJUČAK	31
6.	LITERATURA	32
	ŽIVOTOPIS	35

# 1. UVOD

Voda je prozirna tekućina čija se molekula sastoji od jednog atoma kisika, i dva atoma vodika, te je kao takva jedna od najbitnijih tvari za čovjeka. Koristi se u agrokulturi, za pranje i čišćenje, transport, industrijske primjene, rekreaciju, izmjenu topline, gašenje požara, te i najvažnije, koristi se za piće. Smatra se univerzalnim otapalom, o njoj ovise sve vrste živih bića, te je ključna komponenta u procesu fotosinteze. Premda se većina te iste vode nalazi u oceanima i na polovima, tu vodu je teško koristiti za svakodnevne potrebe. Većinu naše potražnje za vodom ispunjava voda kišnica, koja zatim ostaje na površini, odnosno, ispod površine tla, međutim, količina te iste vode je jako ograničena.<sup>1</sup> Glavni razlog zašto su velike civilizacije dobile taj status je taj što su se nalazile u blizini pitke vode. Mezopotamija je npr. bila smještena između velikih rijeka Eufrat i Tigris, dok su Egipćani uvelike ovisili o Nilu. Te rijeke su tada bile od neophodne važnosti za transport, te napajanje. I danas velike metropole ovise o vodi.<sup>2</sup> Iako se voda stalno samopročišćava isparavanjem i kondenzacijom, onečišćenje voda je svejedno postalo jedan od najznačajnijih problema okoliša.<sup>3</sup> Uz porast broja stanovnika, povećanu industrijsku proizvodnju, te razvoj gradova, očekuje se da će se trend onečišćavanja okoliša nastaviti. Taj trend će najviše biti izražen kroz onečišćenje voda, budući da je 71% Zemlje prekriveno vodom.<sup>4</sup> Od sveukupne vode na Zemlji, 96.5% je slana voda. Od preostalih 3.5%, samo 0.3% je pitka voda.<sup>5</sup> Loša kvaliteta vode za piće je odgovorna za oko 50 milijuna smrtnih slučajeva godišnje. Većina smrtnih slučajeva se događaju u Africi i Aziji.<sup>1</sup> Sudeći prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji, 1.1 milijarda ljudi nemaju pristup sigurnoj vodi. Neke posljedice onečišćenja voda su vidljive odmah, dok je za neke potrebno neko vrijeme da postanu vidljive. U konačnici, onečišćene vode imaju štetan utjecaj na čovjeka, na vodene organizme, na razne usjeve, na ekosustav, te u konačnici štetno djeluju na cijeli hranidbeni lanac. Pretpostavlja se da se više od 50 država s područjem preko 20 milijuna hektara napaja onečišćenom vodom.<sup>6</sup>

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. ONEČIŠĆENJE VODA

Pod pojmom onečišćenja voda podrazumijevamo otpuštanje tvari u podzemne vode, rijeke, estuarije, potoke i oceane, koje narušavaju kvalitetu i sastav vode, te sprječavaju normalno funkcioniranje ekosustava. Uz otpuštanje tvari, vode se također mogu onečistiti otpuštanjem topline ili radijacije u vodena tijela.<sup>7</sup> Onečišćivalo vode je svaki biološki, kemijski, odnosno fizikalni faktor koji uzrokuje štetne efekte na život u vodi, odnosno, na živote onih koji tu vodu konzumiraju. Najčešća onečišćivala su upravo oni kemijske prirode. Međutim, bilo koji faktor se može klasificirati kao onečišćivalo, ali samo pod određenim uvjetima.<sup>1</sup> Pod fizikalnim faktorima uglavnom mislimo na toplinu i radijaciju. 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.<sup>8</sup> Patogeni i razgradivi organski otpad 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. Patogeni su mikroorganizmi koji uzrokuju bolesti, te predstavljaju direktnu prijetnju javnom zdravlju.<sup>7</sup>

#### 2.1.1. Prioritetne tvari u vodi

Mikroonečišćivala su one tvari koje predstavljaju potencijalnu prijetnju ekosustavu, te se u vodenim okolišima nalaze u ng/L ili  $\mu$ /L. U vode najčešće dospijevaju putem industrijski izljevna otpadnih voda, te urbanih i slučajnih izljevna. U mikroonečišćivala spadaju različiti spojevi, kao što su:

- Pesticidi
- Poliklorirani bifenili
- Perfluorirani spojevi
- Proizvodi za osobnu njegu
- Policiklički aromatski ugljikovodici
- Farmaceutici
- Vatrostalni proizvodi



Tablica 1. Popis prioritetnih tvari pod odredbom 2013/39/EC<sup>10</sup>

Redni broj	CAS broj	Ime tvari	Prioritetna opasna tvar
(1)	15972-60-8	Alaklor	
(2)	120-12-7	Antracen	X
(3)	1912-24-9	Atrazin	
(4)	71-43-2	Benzen	
(5)	-	Bromirani-difenil-eteri	X
(6)	7440-43-9	Kadmij i njegovi spojevi	X
(7)	85535-84-8	C10-13 Kloroalkani	X
(8)	470-90-6	Klorfenvinfos	
(9)	2921-88-2	Klorpirifos (klorpirifos-etil)	
(10)	107-06-2	1,2-Dikloretan	
(11)	75-09-2	Diklormetan	
(12)	117-81-7	Di(2-etilheksil)ftalat (DEHP)	X
(13)	330-54-1	Diuron	
(14)	115-29-7	Endosulfan	X
(15)	206-44-0	Fluoranten	
(16)	118-74-1	Heksaklorbenzen	X
(17)	87-68-3	Heksaklorbutadien	X
(18)	608-73-1	Heksaklorcikloheksan	X
(19)	34123-59-6	Izoproturon	
(20)	7439-92-1	Olovo i njegovi spojevi	
(21)	7439-97-6	Živa i njezini spojevi	X
(22)	91-20-3	Naftalen	
(23)	7440-02-0	Nikal i njegovi spojevi	
(24)		Nonilfenoli	X
(25)		Oktilfenoli	
(26)	608-93-5	Pentaklorbenzen	X
(27)	87-86-5	Pentaklorfenol	
(28)		Poliaromatski ugljikovodici (PAH)	X
(29)	122-34-9	Simazine	
(30)		Tributilkositrovi spojevi	X
(31)	12002-48-1	Triklorbenzeni (svi izomeri)	
(32)	67-66-3	Triklormetan (kloroform)	
(33)	1582-09-8	Trifluralin	X
(34)	115-32-2	Dikofol	X
(35)	1763-23-1	Perfluorooktanska sulfonska kiselina i njeni derivati	X
(36)	124495-18-7	Kvinoksifen	X
(37)		Dioksini	X
(38)	74070-46-5	Aklonifen	
(39)	42576-02-3	Bifenoks	
(40)	28159-98-0	Cibutrin	
(41)	52315-07-8	Cipermetrin	
(42)	62-73-7	Diklorvos	
(43)		Heksabromociklododekan	X
(44)	76-44-8/	Heptaklor/ Heptaklorepoksid	X
(45)	886-50-0	Terbutrin	

Kada se jednom nađu u okolišu, mikroonečišćivala prolaze kroz razne procese transformacije, ovisno o okolišu u koji su ispušteni, te time prelaze u spojeve koji se po svojstvima mogu dosta razlikovati od osnovnog spoja iz kojeg su nastali. Ti spojevi utječu na organizme koji žive u tom vodenom okolišu, a pod neke utjecaje spadaju akutna i kronična toksičnost, poremećaji endokrinog sustava, bioakumulacija, te biomagnifikacija.<sup>9</sup> Sve do 2013. godine na snazi je bila odredba 2008/35/EC koja se tiče prioriternih tvari u vodama, na čijem su se popisu nalazile 33 supstance za koje su tada postavljeni okolišni standardi kvalitete. U toj odredbi su uključene i 8 supstanci koje ne spadaju pod prioriternu tvar, međutim, i za njih su određeni okolišni standardi kvalitete.<sup>10</sup> Prije donošenja nove odredbe 2013. godine, Europska komisija dala je prijedlog da se popisu prioriternih tvari doda još 15 supstanci koje bi se trebale regulirati. Te supstance su:

- Aklonifen, bifenoks, cipermetrin, dikoflor, heptaklor, kvinoksifen – koriste se za zaštitu biljaka i usjeva
- Cibutrin, diklorvos, i terbutrin – biocidi koji se koriste za zaštitu površina
- Perfluoroktanska sulfonska kiselina i
- Heksabromociklodekan – industrijske kemikalije
- Dioksini i poliklorirani bifenioli nalik na dioksine – sada se proizvode iz reakcija izgaranja, a prije su se koristili u elektroničkoj opremi
- 17 alfa-etinilestradiol (EE2), 17 beta-estradiol, i diklofenak – koriste se pri proizvodnji lijekova<sup>11</sup>

2013. godine, nova odredba pod nazivom 2013/39/EC, izmijenila je prijašnje odredbe iz 2000. i 2008. godine. Dodane su neke nove supstance (Tablica 1), te su dodani i novi okolišni standardi kvalitete za neke supstance, dok su za druge standardi izmijenjeni.

### **2.1.2. Farmaceutici u vodi**

Farmaceutici su kompleksni spojevi koji su u upotrebi zbog specifičnog biološkog djelovanja koje posjeduju. Smatra se da će njihova koncentracija u budućnosti rasti zahvaljujući njihovim ljekovitim svojstvima, za razliku od ostalih mikroonečišćivala čija će koncentracija zbog već postojećeg reguliranja nastaviti padati. Više od 4000 farmaceutskih spojeva se izbacuju u okoliš nakon upotrebe.<sup>9</sup> Prvo istraživanje na temu pojave farmaceutika u okolišu izvedeno je prije oko 40 godina, međutim, istraživanje njihovog utjecaja na okoliš

provedeno je u 1990-ima, kada je otkriveno da ti spojevi utječu na okoliš pri koncentracijama od oko 1 µg/L. Tijekom zadnjeg desetljeća, uz napredak opreme koja se koristi za analitičku instrumentaciju, te uz poboljšanje metoda izolacije, te detekcije farmaceutika u tragovima, objavljeno je dosta radova na temu analize farmaceutika u vodama, a interes za tim analizama je potaknuo podatak o mogućim utjecajima tih farmaceutika na okoliš.<sup>12</sup>

Pod farmaceutike koji se često pojavljuju u okolišu i koji predstavljaju onečišćivala spadaju:

- Nesteroidni i protuupalni lijekovi – to su antipiretici, analgetici i protuupalni lijekovi čiji su glavni predstavnici ibuprofen i diklofenak
- Antikonvulzivi – koriste se za liječenje epileptičkih napada, a glavni predstavnik je karbamazepin
- Regulatori lipida – koriste se za snižavanje razine lipida, a glavni predstavnik je gemfibrozil
- Antibiotici – veliki broj spojeva spada pod kategoriju antibiotika, među kojima su penicilini, tetracilini, sulfonamidi, itd.

Farmaceutici u vode dospijevaju najčešće preko komunalnih otpadnih voda, a velike koncentracije sadrže i bolničke otpadne vode, te otpadne vode iz proizvodnih industrija.

Što se tiče utjecaja na organizme koji žive u vodama, eksperimenti su pokazali da djelovanje jednog spoja nema štetnih efekata na te organizme u koncentracijama u kojima se taj pojedinačni spoj nalazi u vodama. Međutim, pojedini farmaceutik se u prirodi ne pojavljuje sam, nego u kombinaciji s drugim spojevima, te zahvaljujući kombiniranim efektima tih spojeva, kombinacije tih spojeva postaju toksične za određene organizme. Treba napomenuti da su ti organizmi izloženi djelovanju farmaceutika tokom cijelog života, a neki farmaceutici se u organizmima nakupljaju, te se mogu prenositi kroz cijeli hranidbeni lanac.<sup>9</sup>

### **2.1.3. – Diklofenak**

Diklofenak je protuupalni, nesteroidni lijek koji se koristi kao analgetik, antireumatik, te antiartritik. Koristi se uglavnom u obliku natrijeve soli. Dnevno se uzima od 75-150 mg diklofenaka, te je u tim dozama usporediv u vidu efikasnosti s 3-5 g aspirina dnevno, te 75-150 mg indometacina dnevno, koji se koristi za liječenje reumatidnog artritisa, te osteoartritisa.<sup>13</sup> Kemijska formula diklofenaka je  $C_{14}H_{11}Cl_2N_1O_2$ , te ime diklofenak potječe

od punog imena tog kemijskog spoja, 2-(2-(2,6-diklorofenilamino)fenil)octena kiselina. Njegova fizikalna i kemijska svojstva su navedena u Tablici 2.

Tablica 2. Kemijska i fizikalna svojstva diklofenaka<sup>14</sup>

Molekulska masa	296.14864 g/mol
Molekulska formula	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
XLogP3	4.4
Broj donora u vodikovoj vezi	2
Broj akceptora u vodikovoj vezi	3
Broj veza koje mogu rotirati	4
Točna masa	295.016684 g/mol
Monoizotopska masa	295.016684 g/mol
Topološka polarna površina	49.3 * 10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup>
Broj teških atoma	19
Formalni naboj	0
Kompleksnost	304
Broj izotopskih atoma	0
Broj definiranih atomskih stereocentara	0
Broj nedefiniranih atomskih stereocentara	0
Broj definiranih veznih stereocentara	0
Broj nedefiniranih veznih stereocentara	0
Broj kovalentno vezanih jedinica	1
Točka taljenja	283-285 °C
Topljivost u vodi	2,37 mg/L pri 25 °C
Tlak para	6,14*10 <sup>-8</sup> mmHg pri 25 °C
LogP	4,51
pKa	4,15

Diklofenak u vodeni okoliš dospjeva najčešće preko komunalnih voda. Trenutno postojeća postrojenja za pročišćavanje voda ne uklanjaju diklofenak dovoljno učinkovito. Učinkovitost uklanjanja je uglavnom u rasponu od 21-40%. Zbog slabe učinkovitosti tih postrojenja, diklofenak se u površinskim vodama javlja u koncentracijama koje dosežu 28,4 µg/L, a u podzemnim vodama 0,59 µg/L.<sup>15</sup> Štetni efekti diklofenaka na organizme dokazani su na

primjerima riba pastrva, te indijskih strvinara. Kod riba pastrva koje su bile izložene djelovanju 1 µg/L diklofenaka primijećene su citološke promjene u jetri, bubrezima, te škragama.<sup>9</sup> Kod indijskih strvinara, primijećen je pad populacije strvinara u iznosu od 99% od korištenja lijeka, pa do 2008. godine, a smatra se da je mehanizam odumiranja prekid rada bubrega zbog utjecaja diklofenaka. Strvinari ne žive u vodenom okolišu, međutim, hrane se organizmima iz vodenog okoliša koji su bili izloženi djelovanju diklofenaka.<sup>16</sup>

## 2.2. METODE OBRADNE VODA

Glavni cilj obrade voda je pročistiti komunalne i industrijske otpadne vode do te razine da one ne predstavljaju prijetnju ljudima i okolišu. Jedan od najjednostavnijih načina je koristiti te vode za navodnjavanje, međutim, čak i kod navodnjavanja, potrebno je do određene mjere ukloniti određene supstance iz tih voda. Metode obrade otpadnih voda dijele se na fizikalne, biološke, i kemijske. Fizikalne se još dijele i na mehaničke, te na fizikalno-kemijske.<sup>17</sup>

Pod fizikalne metode spadaju adsorpcija, sedimentacija, ionska izmjena, flokulacija, i druge. Fizikalne metode obrade voda koristimo u prvim koracima obrade voda.

Biološkim metodama uklanjamo organsko onečišćenje u otpadnim vodama pod djelovanjem mikroorganizama. Ti procesi mogu biti aerobni ili anaerobni. Glavni nedostatak tih metoda jest to da su prespore, te da se neke grupe organskih onečišćivala, posebice nova mikrooonečišćivala (farmaceutici i pesticidi) ne mogu njima razgraditi, međutim, ekonomski su dosta prihvatljive.

Kemijskim metodama reduciramo ili oksidiramo štetne tvari u vodi. U oksidacijske procese spadaju.<sup>18</sup>

- Klasični oksidacijski procesi – dodavanje oksidansa (najčešće klora, vodikovog peroksida, ili kalijeva permanganata) u vode, čime se razgrađuju štetne tvari u vodi
- Napredni oksidacijski procesi

Kod pročišćavanja voda potrebno je proći kroz niz koraka:

- Preliminarno pročišćavanje
- Primarno pročišćavanje
- Sekundarno pročišćavanje
- Tercijarno i/ili napredno pročišćavanje
- Dezinfekcija

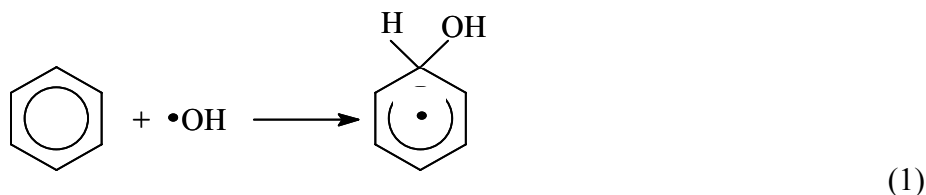
Preliminarno pročišćavanje je odvajanje velikih materijala koje možemo pronaći u sirovim otpadnim vodama, a potrebno je radi poboljšavanja procesa u sljedećim koracima. Primarnim pročišćavanjem se uklanja 50-70% suspendiranih krutih tvari, te oko 65% ulja i masti. Pod

primarnim pročišćavanjem mislimo na proces sedimentacije, te na proces uklanjanja tvari koje plutaju na površinu vode. Takvim pročišćavanjem se ne mogu ukloniti otopljene tvari, niti one koje su stabilne u gravitacijskom polju. Sekundarnim pročišćavanjem se uklanjaju preostale organske tvari, te suspendirane krutine. Uglavnom se radi o uklanjanju biorazgradivog otpada pomoću mikroorganizama. Tercijarno i/ili napredno pročišćavanje se uglavnom kombinira s primarnim i sekundarnim pročišćavanjem. Koristi se za uklanjanje tvari koje nije bilo moguće ukloniti u primarnom i sekundarnom dijelu procesa. Dezinfekcija se provodi uglavnom pomoću klora, ozona, te UV zračenja. Količina klora kojom se voda pročišćava ovisi o svojstvima te otpadne vode, međutim, uobičajene koncentracije su u rasponu od 5-15 mg/L.<sup>19</sup>

### 2.3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced oxidation processes* – AOPs) su procesi koje karakterizira nastajanje jako reaktivnih i neselektivnih hidroksilnih radikala. Ti radikali razgrađuju gotovo sve organske spojeve u procesu mineralizacije sve do vode, ugljikovog dioksida, i mineralnih soli.<sup>20</sup> Djeluju dosta brzo, a njihov oksidacijski potencijal je 2,80 V.<sup>21</sup> Od trenutka kada nastanu, ti radikali napadaju organske molekule, te ovisno o vrsti tih molekula, moguće su tri vrste reakcija<sup>22</sup>:

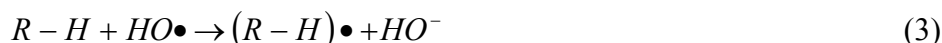
- elektrofilna adicija hidroksilnih radikala na dvostruku vezu



- oduzimanje vodikovog atoma



- prijelaz elektrona



U takvim procesima kombiniraju se jaki oksidansi s katalizatorom, uz UV zračenje, ili ultrazvuk, ili kombinacija UV zračenja i fotokatalizatora. Naprednim oksidacijskim procesima nastaje vrlo malo sekundarnog otpada, te su dosta neselektivni prema organskim onečišćivačima.<sup>18, 23-25</sup> Međutim, ne koriste se za obradu jako onečišćenih industrijskih voda, nego više za pročišćavanje onečišćenih prirodnih voda. Napredni oksidacijski procesi su dosta skupi, te nisu dovoljno djelotvorni pri obradi industrijski jako onečišćenih voda.<sup>24,25</sup>

Napredni oksidacijski procesi koriste se za pročišćavanje vode za piće ili tercijarnih otpadnih voda, a mogu se podijeliti u dvije kategorije:<sup>20</sup>

- Oni koji koriste UV zračenje u kombinaciji s određenim kemijskim aditivima:
  - UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
  - UV/O<sub>3</sub>
  - UV/TiO<sub>2</sub> (ZnO, CdS,...)
  - UV/Fenton
- Oni koji ne koriste UV zračenje, ili tzv. napredni oksidacijski procesi u mraku:
  - Ozonacija pri pH većim od 8.5
  - O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
  - Ozon i katalizator – O<sub>3</sub>/ (katalizator (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, MnO<sub>2</sub>,...))
  - Fenton proces – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>

Od svih navedenih oksidacijskih metoda, najkorištenije u praksi su ozonacija, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, te fotokataliza uz sunčevo ili UV zračenje i TiO<sub>2</sub>.<sup>20</sup>

## 2.4. FOTOKATALIZA UZ TiO<sub>2</sub>

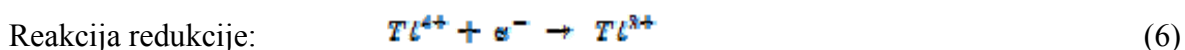
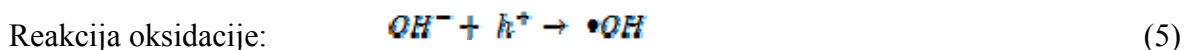
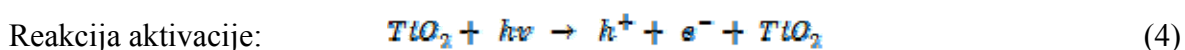
Pod pojmom fotokataliza mislimo na proces u kojem se za aktiviranje supstance (fotokatalizatora) koristi elektromagnetsko zračenje. Postoje dvije vrste fotokatalize:

- Homogena fotokataliza – tip fotokatalize u kojoj su fotokatalizatori i reaktanti u istoj fazi
- Heterogena fotokataliza – tip fotokatalize u kojoj su fotokatalizatori u jednoj, a reaktanti u drugoj fazi<sup>26</sup>



Fotokatalizatori su po prirodi poluvodiči. To su tvari koje su sposobne ubrzati kemijsku reakciju primanjem fotona, a da se pritom sami ne mijenjaju. Postoji više poluvodiča koji se mogu ponašati kao katalizatori, međutim, titan(IV) oksid (TiO<sub>2</sub>) je najzastupljeniji zbog svoje reaktivnosti, niske toksičnosti, kemijske stabilnosti, i cijene.<sup>27</sup>

TiO<sub>2</sub> je bijela, kruta tvar koja ne adsorbira u vidljivom dijelu spektra. U mraku je stabilan, međutim, kada je izložen UV zračenju (<390 nm), tada postaje aktivan.<sup>28</sup> Najzastupljeniji tip fotokatalize je uz UV zračenje s TiO<sub>2</sub> katalizatorom. Međutim, sve više se koristi i sunčevo zračenje, budući da je 4-5% zračenja koje dolazi sa Sunca u području od 300-400 nm, što je dovoljno za fotokatalizu. Fotoni koji dolaze iz izvora elektromagnetskog pobuđuju elektrone u fotokatalizatoru, što rezultira prijelazom elektrona iz valentne u vodljivu vrpču, čime se dobivaju slobodan elektron, koji je jak reducens, te pozitivno nabijena šupljina koja je jak oksidans. Ta pozitivno nabijena šupljina reagira s vodom, te tako daje hidroksilni radikal.<sup>29</sup>



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 TiO<sub>2</sub> 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 organskog otpada fotokatalizatorom, potrebna je temperatura u rasponu od 20-80 °C
- **Koncentracija i vrsta onečišćivala** – prevelike koncentracije dovode do zasićenja površine TiO<sub>2</sub>, što dovodi do smanjene efikasnosti
- **Anorganski ioni** – mogu se adsorbirati na površinu katalizatora, što smanjuje efikasnost<sup>27</sup>

### 2.4.1. Regeneracija fotokatalizatora

Prilikom korištenja  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora, uočen je pad njegove aktivnosti s vremenom, tj. došlo je do deaktivacije katalizatora. Stoga, iz praktičnih i ekonomskih razloga, bilo je potrebno pronaći metode regeneracije katalizatora, da bi se povećala njegova trajnost. Glavni faktori koji uzrokuju deaktivaciju katalizatora su adsorbiranje međuprodukata i produkata na površinu fotokatalizatora, među kojima su najznačajniji anorganski ioni, metali, te ugljikovi spojevi, naročito aromatski. Ti međuprodukti i produkti blokiraju aktivne centre, te time smanjuju aktivnost katalizatora, a na činjenicu da je došlo do deaktivacije upućuje promjena boje  $\text{TiO}_2$  iz bijele u blijedu žuto-smeđu.

Katalizator se regenerira, tj. reaktivira, oksidiranjem produkata koji blokiraju aktivne centre na njegovoj površini, ili regeneracijom hidroksilnih radikala. Postoji više metoda reaktivacije fotokatalizatora:

- Termička reaktivacija – zagrijavanje katalizatora na temperaturu na kojoj se međuprodukti raspadaju
- Fotokatalitička reaktivacija - uz UV zračenje i izlaganje vlažnom zraku ili čistom zraku
- Propuštanjem struje vlažnog zraka preko površine katalizatora
- Reaktivacija ozonom u atmosferi vodene pare
- Ispiranje alkalnim otopinama<sup>30,31</sup>

## 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 eksperimenta potječu od radova R. A. Fishera, koji je pokazao kako pažljivim planiranjem i izvođenjem eksperimenta možemo izbjeći uobičajene probleme u analizi.<sup>32</sup> 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.<sup>33</sup>

### 2.5.1. Metoda odzivnih površina

Metodom odzivnih površina (engl. *Response surface methodology* – RSM) dobivamo ovisnost nezavisnih faktora o zavisnoj varijabli. Prvo se identificiraju faktori koji utječu na odziv, a onda kad su identificirani, utvrđuju se vrijednosti tih faktora koje daju optimalnu vrijednost odziva. Ta vrijednost može biti maksimalna, ili minimalna, ovisno o produktu procesa ili samom procesu. Metodu su uveli G. P. Box i K. B. Wilson.<sup>34</sup> Ovisnost tih nezavisnih faktora i zavisne varijable je nelinearna, a kada se jednom ta ovisnost matematički opiše, dobiveni podaci mogu se koristiti za optimiziranje procesa. Metoda odzivnih površina koristi se onda kada se utvrdi da su odnosi između izlaznih veličina i nezavisnih parametara po prirodi složeni. Postojanje složenih odnosa utvrđuje se ispitivanjem utjecaja na mjerenu veličinu promjenom jedne varijable, dok su ostali parametri konstantni, ili na temelju faktorskih planova.

Metoda odzivnih površina uključuje sljedeće korake:

- Eksperimentator se treba približiti uvjetima u kojima je odziv optimalan.

- Kada se nađe u blizini optimalnog odziva, potrebno je postaviti jasniji model koji povezuje vrijednosti parametara i odziv
- Ponekad je potrebno optimizirati više odziva istovremeno. U tom slučaju potrebno je pronaći uravnotežene postavke koje daju najprihvatljivije vrijednosti svih odziva.<sup>33</sup>

### 2.5.2. – Faktorski plan

RSM se može provesti primjenom Faktorskog plana (*engl. Full factorial plan* - FFP). FFP je vrsta plana eksperimenta gdje se korištenjem  $n$  faktora na  $k$  razine ( $n^k$ ); u slučaju FFP  $3^2$  dobije se matrica od 9 različitih eksperimenata. Dobiveni eksperimentalni podaci statistički se obrađuju i razvija se jednadžba drugog reda koja predstavlja empirijski model za opisivanje odzivne površine.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_2 X_2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (7)$$

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. KEMIKALIJE

Pri izvođenju ovog rada korištene su sljedeće kemikalije:

##### **MODELNO ONEČIŠĆIVALO:**

- Diklofenak natrijeva sol ( $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ ), p.a., Sigma – Aldrich

##### **KATALIZATORI**

- komercijalni  $TiO_2$ , P25, EVONIK
- sintetski zeolit ZSM-5 tipa modificiranog željezom – FeZ
  - $NH_4ZSM_5$ , CVB8014, Zeolyst International
  - $FeSO_4 \times 7 H_2O$ , p.a. Kemika,

##### **OKSIDANS**

- Vodik peroskid ( $H_2O_2$ ), 30%, Kemika

##### **POMOĆNE KEMIKALIJE:**

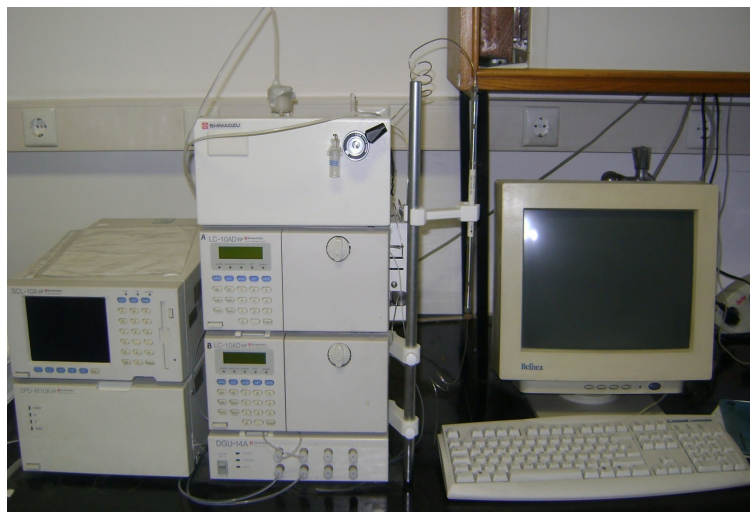
- sastojci mobilne faze:
  - Metanol ( $CH_3OH$ ), HPLC grade, Sigma Aldrich
  - Orto-fosforna kiselina (*o* –  $H_3PO_4$ ), ≈85%, Sigma Aldrich
- za podešavanje pH vrijednosti (korišten i kod „spin coatinga“):
  - Klorovodična kiselina ( $HCl$ ), 36%, Kemika
- pomoćne kemikalije za pripremu imobiliziranog fotokatalizatora „spin coating“ tehnikom
  - etanol  $C_2H_5OH$ , absolutni, Sigma Aldrich
  - titanov(IV)izopropoksid,  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ , 97%, Sigma Aldrich
  - perklorna kiselina,  $HClO_4$ , 70% p.a., Kemika
  - tetraetil ortosilikat,  $Si(OC_2H_5)_4$ , 99% GC čistoća, Sigma Aldrich
  - levasil® 200/30, Obermeier

### 3.2. INSTRUMENTI

- HPLC, Series 10
  - degaser, DGU-14A, Shimadzu
  - 2 × pumpa, LC-10AD<sub>VP</sub>, Shimadzu
  - UV detektor, diode array tipa, SPD-M10A<sub>VP</sub>, Shimadzu
  - kolona, EC 250/4.6 120-5 C18 Nucleosil, Macherey-Nagel
  - softver, Class<sub>VP</sub>, SHIMADZU, Japan
- TOC-V<sub>CPN</sub> Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu
- Prenosivi pH metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments GmbH
- Simulator sunčevog zračenja (*Oriel Research Arc Lamp Source, Newport, SAD*)
- KW-4A Spin Coater, Chemat Technology, SAD

### 3.3. ANALITIČKE METODE

- VISOKO DJELOTVORNA TEKUĆINSKA KROMATOGRAFIJA - pomoću koje je praćena konverzija DCF-a. Princip rada HPLC-a temelji se na prolazu analizirane tvari ili smjese kroz kolonu (cijev punjenu materijalom napravljenog od sitnih čestica) prolaskom kapljavine (mobilne faze) pod visokim tlakom kroz samu kolonu. U ovom radu je korišten HPLC uređaj Shimadzu, series 10 (Slika 1)



Slika 1. HPLC uređaj, series 10, Shimadzu

- TOC analiza (određivanje ukupnog organskog ugljika) – definira se kao razlika između ukupnog i anorganskog ugljika. TOC analizator, TOC-V<sub>CPN</sub>, Shimadzu (Slika

2) je analitički instrument kojim se mjeri ukupni i anorganski ugljik u vodi, tj. praćena je mineralizacija DCF-a



Slika 2. TOC analizator, TOC-V<sub>CPN</sub>, Shimadzu

### 3.4. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA

Cilj provedbe ovog rada bio je određivanje stupnja učinkovitosti kemijske regeneracije fotokatalizatora  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ . U tu svrhu provedeno je ispitivanje aktivnosti  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora pod djelovanjem simuliranog sunčevog zračenja za uklanjanje diklofenaka. Nakon provedbe ovih eksperimenata, korišteni fotokatalizator u formi tankog filma je regeneriran ozonom, te ponovno je istraživana aktivnost regeneriranog fotokatalizatora pod djelovanjem simuliranog sunčevog zračenja na uklanjanje diklofenaka iz vode.

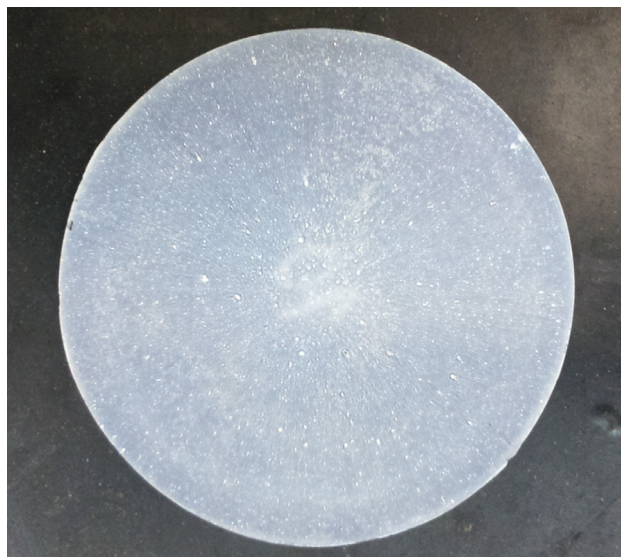
Plan rada bio je:

- Primjenom „spin coating“ tehnike nanijeti tanke filmove fotokatalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  i FeZ u ranije određenom omjeru
- Utvrditi aktivnost tankih filmova  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora pod djelovanjem simuliranog sunčevog zračenja za uklanjanje diklofenaka
- Regenerirati korišteni fotokatalizator  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  u formi tankog filma upotrebom ozona u vodenom mediju pri različitim uvjetima
- Istražiti učinkovitost regeneriranog fotokatalizatora  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  pod djelovanjem simuliranog sunčevog zračenja za uklanjanje diklofenaka ovisno o uvjetima regeneracije

#### 3.4.1. Imobilizacija tankih filmova $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ fotokatalizatora

Najprije je pripremljen zeolit sa izmijenjenim željezovim ionima (FeZ) uz korištenje sintetskog zeolita ZSM-5 tipa ( $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ ) i  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  prema proceduri iz literature.<sup>35</sup> Nakon toga je tako pripremljeni FeZ izmiješan sa komercijalnim P25  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatorom u ranije zadanom masenom omjeru ( $\text{TiO}_2\text{:FeZ}=74.6\text{:}25.4$ ), te je smjesa nanešena u formi tankog filma na staklene pločice „spin coating“ tehnikom (Slika 3.) prema proceduri iz literature.<sup>36</sup> Prema ranije provedenim istraživanjima koja su ukazala da je istraživani fotokatalizator najviše aktivan te najstabilniji na eroziju kada se nalazi u 4 sloja, nanešena su 4 sloja dok su se između ciklusa imobilizacije staklene pločice sa slojevima fotokatalizatora podvrgle termičkom fiksiranju slojeva na  $200\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 1 h.





Slika 3. Primjer staklene pločice sa imobiliziranim slojem TiO<sub>2</sub>-FeZ fotokatalizatora

### 3.4.2. Istraživanje aktivnosti TiO<sub>2</sub>-FeZ fotokatalizatora pod simuliranim sunčevim zračenjem

Ekperimenti su provedeni u staklenom reaktoru sa vodenim hlađenjem (Slika 4.) ukupnog volumena 0,175 L, dok je volumen ispitivane otopine DCF bio je 0,09 L.



Slika 4. Kotlasti reaktor s vodenim hlađenjem

Reaktor je bio postavljen na tresilicu kako bi se osigurala homogenost otopine tijekom eksperimenata. Na dno reaktora je bila položena staklena pločica sa nanešenim slojem TiO<sub>2</sub>-

FeZ fotokatalizatora, dok je reakcijska smjesa i imobilizirani sloj fotokatalizatora bio izložen vertikalnom zračenju simuliranog sunčevog spektra u veličini promjera reaktora. 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:  $\text{pH}_0=4$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=5$  mM, te omjeru  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  imobiliziranom u 4 sloja na staklenu pločicu u omjeru 74.6:25.4. Ovi uvjeti su bili ranije utvrđeni kao optimalni za solar/ $\text{TiO}_2\text{-FeZ}/\text{H}_2\text{O}_2$  proces za uklanjanje diklofenaka iz vode.<sup>37</sup> Valja naglasiti da su isti uvjeti korišteni prilikom prvog i drugog ciklusa (tj. nakon regeneracije) ispitivanja aktivnosti  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora. Eksperimenti su bili provedeni na sljedeći način: u reaktor je dodana otopina DCF-a (0.09 L) sa podešenim pH (4) i dodanim alikvotom  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35  $\mu\text{L}$  što odgovara koncentraciji od 5 mM) te je u reaktor dodan staklena pločica sa imobiliziranim slojem  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  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 ( $E_e(\text{UV-A}_{365})=2.05$  mW/cm<sup>2</sup>) tijekom 60 minuta. Alikvoti (1 mL) su bili 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 smjesi. Također, prije i nakon eksperimenta su bili uzeti i uzorci za određivanje vrijednosti ukupnog organskog sadržaja otopine DCF-a.

### **3.4.3. Regeneracija $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ fotokatalizatora ozonom**

Regeneracija  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora nakon prvog ciklusa, tj. nakon obrade modelne otopine DCF-a, bila je provedena putem ozonacije. U tu svrhu, prvo su pločice sa imobiliziranim slojem  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora bile sušene na zraku, te su nakon toga bile podvrgnute regeneraciji ozonom. Eksperimenti su bili 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 bila postavljena okomito s obzirom na dno posude. U reaktor je bio uveden ozon točno određen 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, OzoneLab, Kanada. Reakcija je bila vođena između 10 i 60 minuta, što je bilo definirano FFP-om. Nakon regeneracije, pločice sa imobiliziranim slojem fotokatalizatora su bile sušene na zraku te upotrebjene ponovo za

uklanjanje DCF-a solar/TiO<sub>2</sub>-FeZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom kao što je opisano u prethodnom poglavlju (ciklus II.).

### 3.5. – DIZAJN EKSPERIMENTA

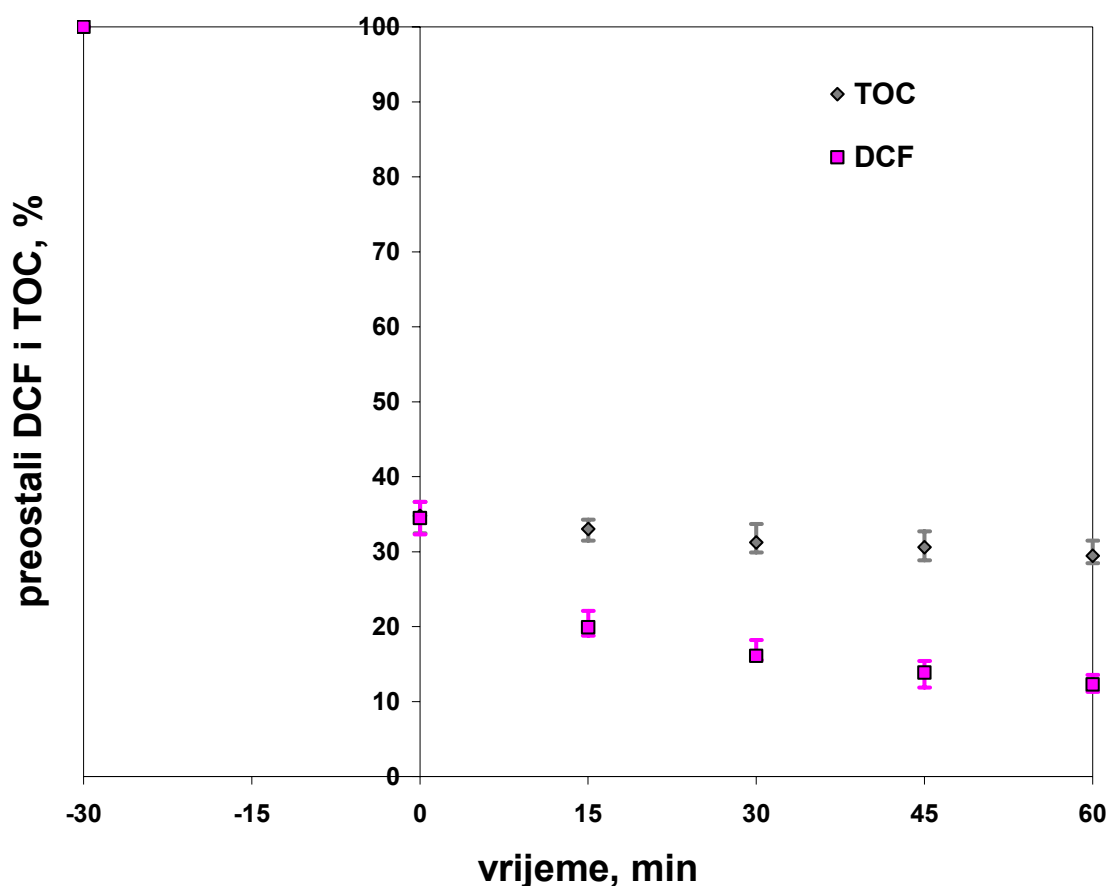
Serijom eksperimenata ispitivan je utjecaj odabranih parametara za regeneraciju TiO<sub>2</sub>-FeZ fotokatalizatora ozonom; koncentracija ozona u ulaznoj struji ( $X_1$ ) te vrijeme ozonacije ( $X_2$ ), te je nakon toga istraživana aktivnost tako regeneriranih pločica sa fotokatalizatorom pod simuliranim sunčevim zračenjem za uklanjanje DCF-a iz vode. Radi utvrđivanja optimalnih vrijednosti parametara regeneracije, pri kojima će u drugom ciklusu obrade otopine DCF-a biti postignuto najveće njegovo uklanjanje, primijenjen je puni faktorski plan (FFP) s 2 parametra na 3 razine ( $3^2$ ) u kombinaciji s metodom odzivnih površina (RSM). Parametrima su dodijeljene tri vrijednosti, najmanja, najveća i njihova aritmetička sredina (Tablica 3). Razvoj plana i statistička analiza provedeni su korištenjem programskih paketa STATISTICA 10.0, Design-Expert 7.1 te Mathematica 9.0.

Tablica 3. Eksperimentalni plan za regeneraciju TiO<sub>2</sub>-FeZ fotokatalizatora ozonom

$X_1$	[O <sub>3</sub> ] (mM min <sup>-1</sup> )	$X_2$	$t$ , min
-1	0,1	-1	10
0	0,35	0	35
1	0,6	1	60

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj rada bio je istražiti učinkovitost ozona kao metode za kemijsku regeneraciju imobiliziranog sloja  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora. U tu svrhu su vođena dva ciklusa upotrebe imobiliziranog  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora u svrhu uklanjanja diklofenaka iz vodenog medija uz simulirano sunčevo zračenje. Na slici 5. su prikazani rezultati uklanjanja DCF-a i TOC-a tijekom I ciklusa primjene  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora za obradu modelne otpadne vode DCF-a pod simuliranim sunčevim zračenjem pri pH 4,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=5$  mM,  $\text{TiO}_2\text{:FeZ}=74.6\text{:}25.6$  (4 sloja).



Slika 5. Rezultati uklanjanja DCF-a i TOC-a prilikom I. ciklusa upotrebe  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora za obradu modelne otpadne vode DCF-a pod simuliranim sunčevim zračenjem

Može se vidjeti da je  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatorom uklonjeno oko 65% DCF-a (i TOC-a) nakon 30 minuta vođenja reakcije u mraku, što se može pripisati djelovanju mehanizma adsorpcije. Nakon podvrgavanja reakcijske smjese simuliranom sunčevom zračenju nastavilo se uklanjanje DCF-a, te je postignuto uklanjanje od 87.85 ( $\pm 1.28$ ) % DCF-a nakon 60 minuta obrade. Nasuprot tome, promjena TOC vrijednost je bila znatno manja te se nakon 60 minuta

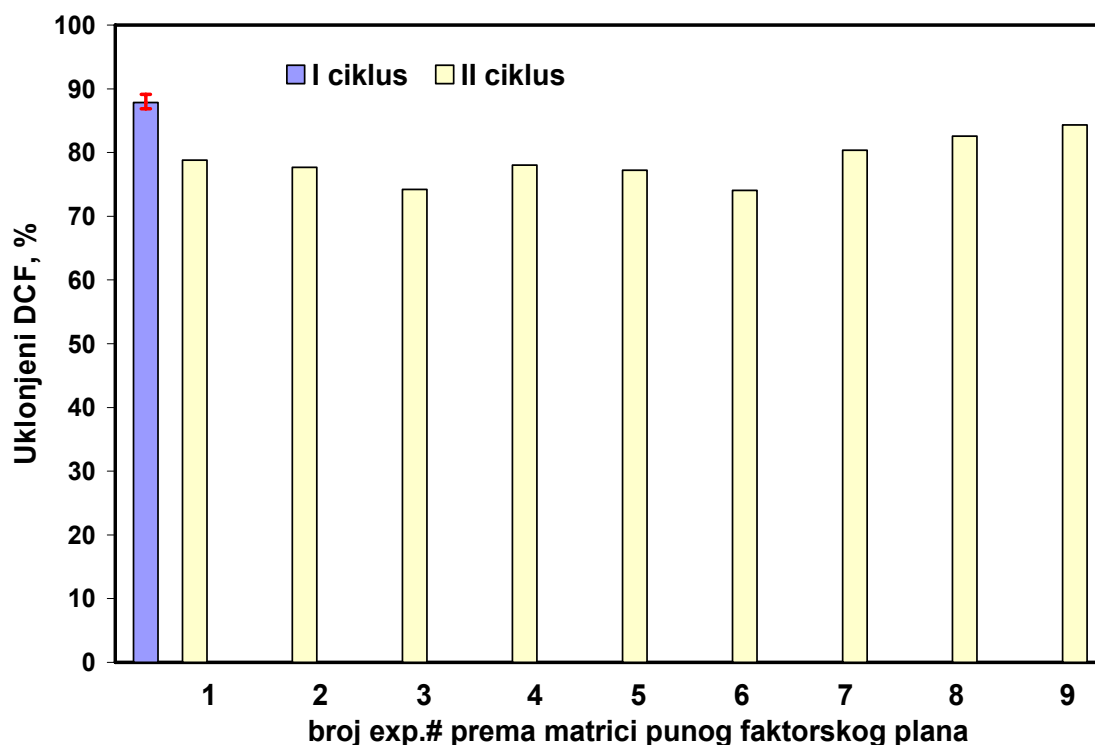
postiglo 70.5 ( $\pm 1.95$ ) % uklanjanje TOC-a (Slika 4). Sukladno tome može se zaključiti da je primarni mehanizam uklanjanja DCF-a uslijed adsorpcije na imobilizirani fotokatalizator, te da tu dolazi do razgradnje DCF-a. Tako je i potvrđeno ranijim mjerenjima da je udio preostalog DCF-a na fotokatalizatoru samo 10.7 %, te se preostali DCF razgradio na nusprodukte.<sup>37</sup> Unatoč tome, istovjetnim desorpcijskim testovima je ustanovljeno da je većina uklonjenog organskog sadržaja iz otopine DCF-a zaostala adsorbirana na imobiliziranom sloju fotokatalizatora, te da je nužna njegova regeneracija u cilju povećanja učinkovitosti u daljnjim ciklusima.

Tablica 4. Eksperimentalni rezultati uklanjanja DCF-a uz solar/TiO<sub>2</sub>-FeZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom prije i nakon regeneracije fotokatalizatora, te matrica eksperimentalnih uvjeta korištenih prilikom regeneracije fotokatalizatora

I ciklus		Regeneracija, uvjeti				II ciklus	
Eksperiment		Varijable				Eksperiment	Odziv, <i>Y</i>
		Varijabla 1, <i>X</i> <sub>1</sub>		Varijabla 2, <i>X</i> <sub>2</sub>			
Br.	Uklonjeni DCF, %	kodirano	[O <sub>3</sub> ], mM min <sup>-1</sup>	kodirano	<i>t</i> , min	Uklonjeni DCF, %	Uklonjeni DCF, %
1	87.45	-1	0.1	-1	10	78.81	79.53
2	88.83	-1	0.1	0	35	77.68	77.48
3	88.28	-1	0.1	1	60	74.22	73.70
4	86.57	0	0.35	-1	10	78.04	76.91
5	87.46	0	0.35	0	35	77.24	77.01
6	87.97	0	0.35	1	60	74.04	75.39
7	88.32	1	0.6	-1	10	80.34	80.75
8	88.29	1	0.6	0	35	82.58	83.00
9	87.49	1	0.6	1	60	84.35	83.52

U Tablici 4. su prikazani rezultati I (prije regeneracije) i II (nakon regeneracije) ciklusa obrade DCF modelne otopine solar/TiO<sub>2</sub>-FeZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom pri pH 4, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=5 mM, TiO<sub>2</sub>:FeZ=74.6:25.6 (4 sloja). Također, u istoj tablici su dani i uvjeti korišteni za regeneraciju imobiliziranog TiO<sub>2</sub>-FeZ katalizatora između dva ciklusa postavljeni prema korištenom FFP-u. Uz to prikazani su i rezultati predviđeni RSM modelom za II ciklus obrade DCF-a uz

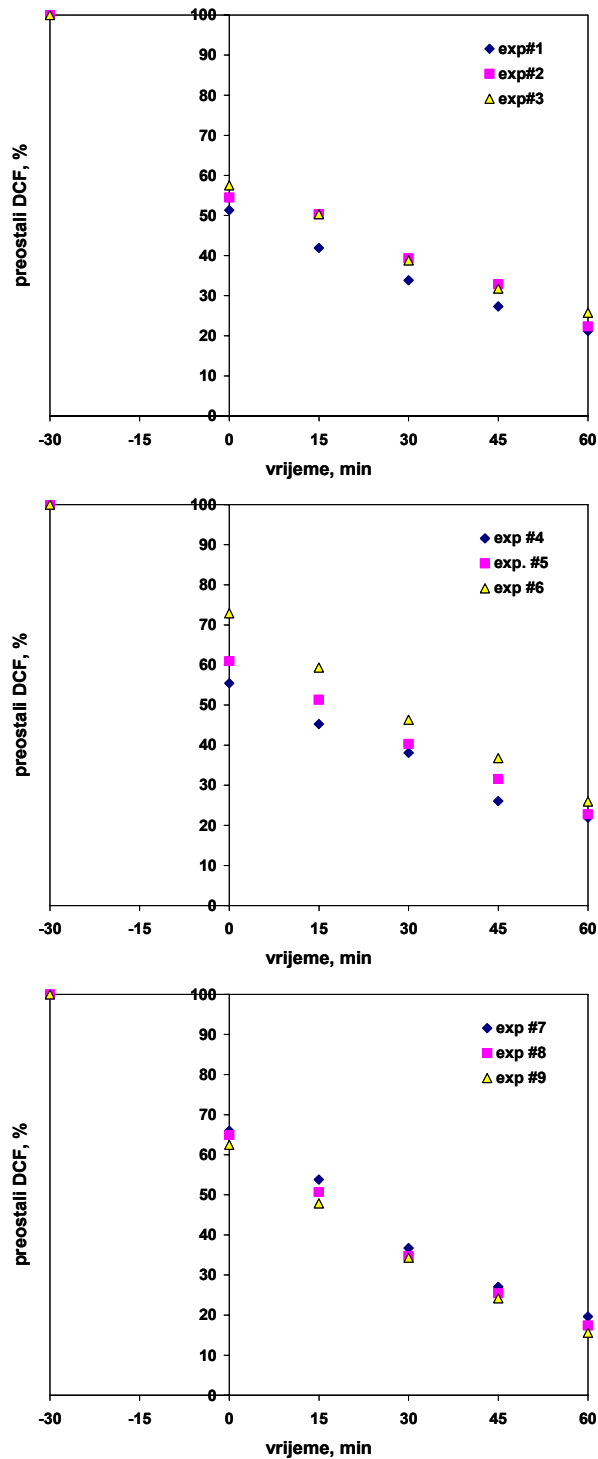
regenerirani fotokatalizator. Usporedba učinkovitosti  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora za uklanjanje DCF-a s obzirom na I i II ciklus je prikazan i grafički na Slici 6.



Slika 6. Usporedba učinkovitosti  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora za uklanjanje DCF-a s obzirom na I i II ciklus

Može se vidjeti da regenerirani  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator ima nešto manju učinkovitost za uklanjanje DCF-a (od 74.04 do 84.35 % u odnosu na 87.85 % u I ciklusu), ali se također može vidjeti da uvjeti regeneracije ozonom znatno utječu na slijednu učinkovitost u II ciklusu. Osim ove usporedbe, na Slici 7. je prikazana kinetika uklanjanja DCF-a primjenom regeneriranog  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora pod djelovanjem simuliranog sunčevog zračenja. Može se vidjeti da se rezultati značajno razlikuju, već i u prvoj mjernoj točki, tj. u 0. minuti (nakon perioda adsorpcije u mraku). To ukazuje da regeneracija znatno utječe na adsorpcijsku moć  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora u mraku. Također, usporedbom trendova uklanjanja DCF-a nakon izlaganja simuliranom sunčevom zračenju se znatno razlikuju od slučaja do slučaja (tj. primijenjenih uvjeta za regeneraciju), ali i od rezultata dobivenih u I ciklusu (Slike 5. i 7.). Tako se primjerice može uočiti da je uklanjanje u mraku manje od onog postignutog u I ciklusu

između 16 i 37 %. Usporedba trendova uklanjanja DCF-a ukazuje na različite kinetike uklanjanja DCF-a u I ciklusu (2. red) i II ciklusu (1. red).



Slika 7. Kinetika uklanjanja DCF-a solar/TiO<sub>2</sub>-FeZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom uz regenerirani fotokatalizator (II ciklus)

Dobiveni rezultati ukazuju na potrebu za istraživanjem optimalnih uvjeta regeneracije kako bi se u slijednom korištenju TiO<sub>2</sub>-FeZ fotokatalizatora postigla maksimalna učinkovitost procesa. U tu svrhu je RSM modeliranje dobivenih odziva procesa (uklanjanja DCF-a u II ciklusu) s obzirom na uvjete proveden regeneracije (koncentracija ozona u ulaznoj struji te vrijeme ozonacije; nezavisne varijable  $X_1$  i  $X_2$ ). Višeregresijska analiza (engl. Multiple linear regression analysis - MLRA) matrice dizajna uvjeta regeneracija i dobivenih vrijednosti za odgovarajući odziv  $Y$  (uklanjanje DCF-a u II ciklusu) (Tablica 4.) rezultirala je polinomom, tj. jednadžbom drugog reda (RSM model **M1**) za predviđanje ponašanja promatranog sustava (8):

$$Y = 77.01 + 2.76 * X_1 + 3.23 * X_1^2 - 0.76 * X_2 - 0.86 * X_2^2 + 2.15 * X_1 * X_2 \quad (8)$$

Analiza varijance (ANOVA) važan je test za procjenu sposobnosti razvijenog modela za opisivanje varijabilnosti podataka, odnosno njihove značajnosti (signifikantnosti). Stoga je u ovom radu provedena analiza varijance (ANOVA) kao prvi korak analize RSM modela. Rezultati ANOVA analize predstavljeni su numerički i grafički u Tablici 5. i Slici 8.

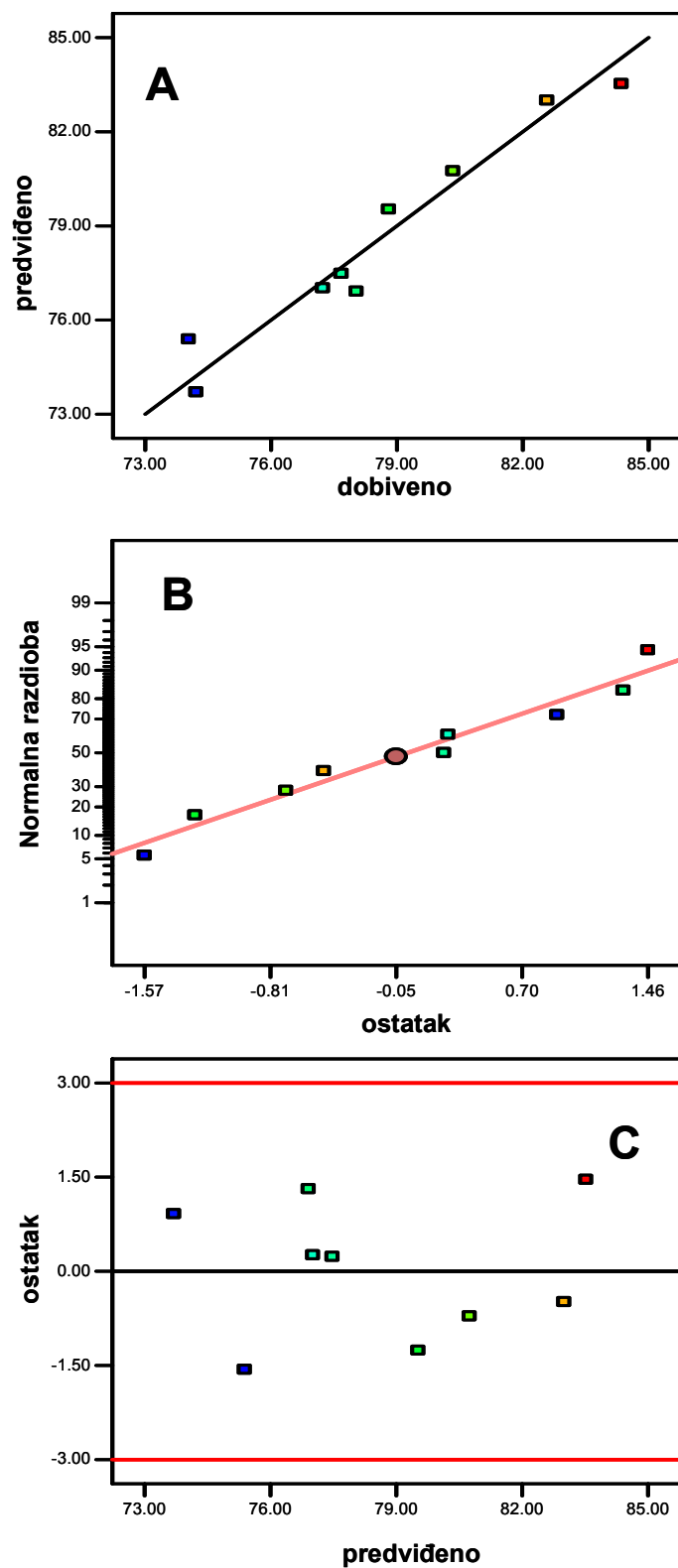
Tablica 5. Analiza varijance (ANOVA) metodom odzivnih površina za model **M1**

faktori (kodirani)	Statistička analiza				
	SS	df	MSS	<i>F</i>	<i>p</i>
Model	90.036	5	18.007	10.817	0.0390*
$X_1$	45.750	1	45.750	27.483	0.0135*
$X_1^2$	20.804	1	20.804	12.498	0.0385*
$X_2$	3.488	1	3.488	2.095	0.2436
$X_2^2$	1.495	1	1.495	0.898	0.4133
$X_1 \times X_2$	18.500	1	18.500	11.113	0.0446*
Ostatak	4.994	3	1.665		
Ukupno	95.030	8			

\* $p < 0.05$  ukazuje na signifikantnost

Na temelju izračunate vrijednosti Fisher  $F$ -testa, te vrlo niske vrijednosti vjerojatnosti ( $p_{\text{model}} = 0.0390$ ), može se zaključiti da je **M1** vrlo značajan (Tablica 5.). Naime, prema literaturi,<sup>38</sup> kad je  $p < 0,05$ , model i/ili članovi modela se mogu smatrati značajnim za opis promatranog sustava. Izračunavanjem regresijskog koeficijenta testirano je slaganje modela s empirijski dobivenim vrijednostima.





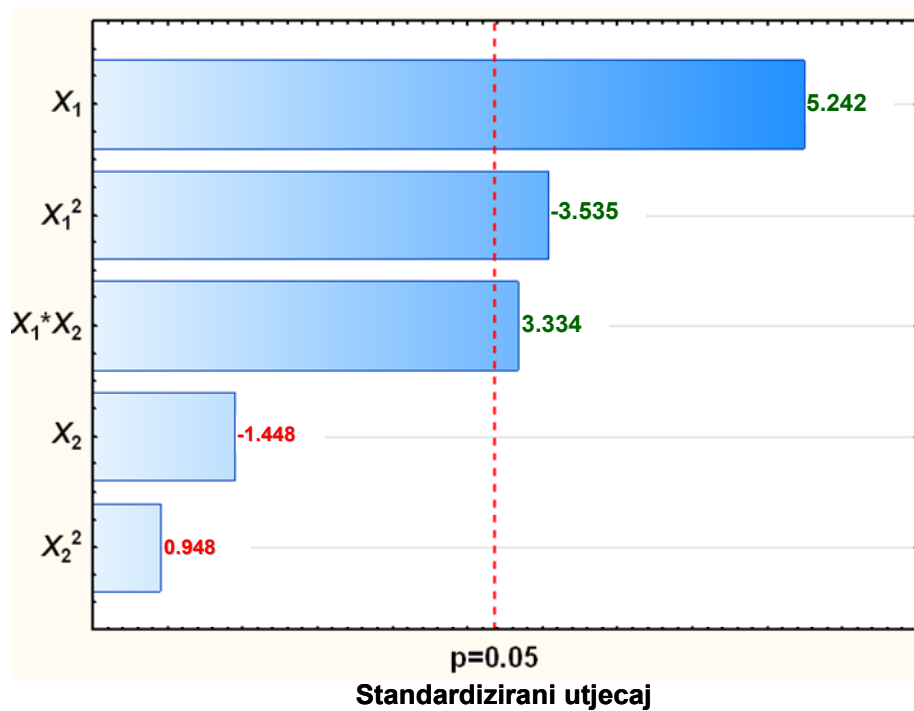
Slika 8. Grafička procjena valjanosti modela **M1**, dijagnostička analiza ostatka: (A) usporedba eksperimentalnih i modelom predviđenih vrijednosti odziva, (B) ovisnost normalne vjerojatnosti o vrijednostima ostatka, (C) ovisnost predviđenih vrijednosti odziva o vrijednostima ostatka

Razmjerno visoki regresijski koeficijent ( $R^2=0,947$ ) u kombinaciji s vrijednosti korigiranog regresijskog koeficijenta ( $R_{adj}^2=0,860$ ), koji je također vrlo blizak vrijednosti  $R^2$ , ukazuje na sposobnost razvijenog modela **M1** da valjano opiše ponašanje sustava u ispitivanom rasponu studiranih parametara. To nam govori da model opisuje 94,7 % prikazanih podataka, dok samo 5,3 % može biti posljedica pogreške modela.

Grafička procjena valjanosti modela provedena je ispitivanjem sukladnosti eksperimentalno dobivenih i modelom predviđenih vrijednosti odziva (Slika 8.(A)). Vidljivo je da su točke smještene vrlo blizu dijagonalne linije što je rezultat vrlo malih odstupanja. Važne informacije o ponašanju modela dobivamo iz ostataka; u njima su sažeta sva odstupanja modela. Grafički prikazi ostatka u odnosu na normalnu razdiobu, te na predviđene vrijednosti, prikazani su na Slikama 8.(B) i (C). Vidljivo je da su točke smještene u blizini dijagonalne linije (Slika 8.(B)), što dovodi do zaključka da su pogreške normalno distribuirane i međusobno neovisne, te da je greška varijance homogena i neovisna o ostacima. Graf na Slici 8.(C) testira pretpostavku konstantne varijance. Točke su nasumično razbacane i smještene unutar intervala od -1,567 do 1,310 (vrijednosti između -3 i +3 se smatraju gornjom i donjom granicom detekcije). To ukazuje na nepostojanje ekstremnih vrijednosti što znači da nema značajnih odstupanja modela od eksperimenta. Iz rezultata prikazanih na Slici 8. zaključeno je da model **M1** jasno opisuje korelaciju između utjecajnih parametara i odzivne veličine promatranog sustava.

Stoga se u sljedećem koraku pristupilo određivanju signifikantnosti pojedinih članova modela za vrednovanjem prema  $F$  i  $p$  vrijednostima danima u Tablici 5. za svaki od članova **M1** modela (linearni, kvadratni i interakcija). Može se vidjeti da su prema  $p$  vrijednosti sljedeći članovi modela značajni:  $X_1$ ,  $X_1^2$  i  $X_1*X_2$ . Sukladno tome može se zaključiti da je učinkovitost uklanjanja DCF-a u II ciklusu upotrebe fotokatalizatora ovisna o koncentraciji ozona za njegovu regeneraciju te interakciji koncentracije ozona i vremena trajanja ozonacije. Također, može se uočiti da vrijeme ozonacije ne utječe značajno na aktivnost fotokatalizatora u slijednom korištenju (II ciklusu). Iako se na temelju ANOVA rezultata (Tablica 5) može procijeniti značajnost pojedinog člana modela, njegov doprinos predviđenom odzivu, tj. u ovom slučaju aktivnost fotokatalizatora nakon regeneracije ozonom, može se jasno procijeniti iz Pareto dijagrama (Slika 9). Može se jasno vidjeti da ranije spomenuti članovi modela  $X_1$ ,  $X_1^2$  i  $X_1*X_2$  značajno utječu (njihovi standardizirani utjecaji prelaze iscrtanu liniju koja označava  $p<0.05$ ), te se može vidjeti veličina i priroda doprinosa odabranom odzivu; da li pozitivno ili negativno djeluju na odabrani odziv (Slika 9.). Tako linearni član modela  $X_1$  (koncentracija ozona) ima pozitivan utjecaj na uklanjanje DCF-a u II ciklusu, dok kvadratni

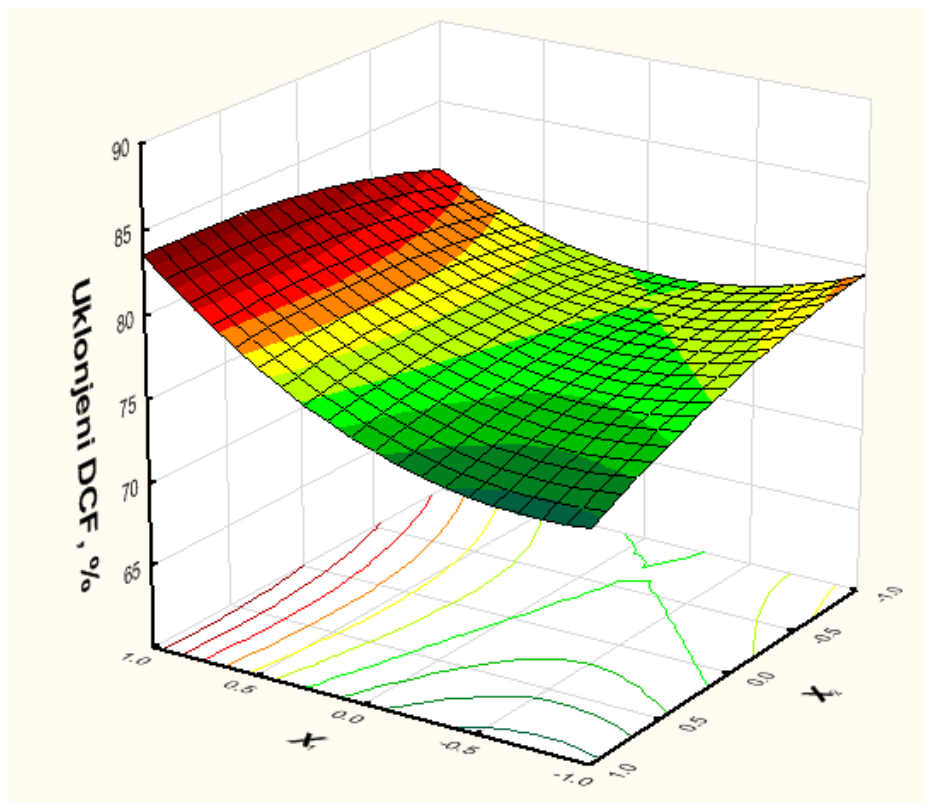
$(X_1^2)$  član modela koji odgovara istom parametru regeneracije ima negativan utjecaj na odabrani odziv. Budući da je standardizirani utjecaj linearnog člana za 1.5 puta veći od kvadratnog, može se zaključiti da koncentracija ozona djeluje na sljedeći način; njeno povećanje će uzrokovati poboljšanu reaktivaciju aktivnih mjesta na fotokatalizatoru, dovesti do uklanjanja adsorbiranih vrsta (bilo DCF-a ili njegovih nusprodukata) te na taj način pozitivno doprinijeti i povećanoj aktivnosti fotokatalizatora u II ciklusu.



Slika 9. Pareto dijagram utjecaja parametara ozonacije na aktivnost  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora za uklanjanje DCF-a u II ciklusu

Utjecaj parametara regeneracije  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora ozonom na njegovu slijednu upotrebu u II ciklusu za uklanjanje DCF-a se jasno može vidjeti i iz Slike 10.; 3D dijagrama odzivnih površina. Tako se opet može vidjeti da je koncentracija ozona znatno utjecajniji parametar regeneracije nego vrijeme ozonacije (što je ranije bilo utvrđeno ANOVA-om). Također, može se vidjeti da pri niskim koncentracijama ozona, najbolja reaktivacija fotokatalizatora je postignuta pri najmanjem vremenu ozonacije. Zanimljivo je da se sa povećanjem koncentracije ozona taj učinak bitno mijenja, te da se povećanjem vremena poboljšava i učinak regeneracije fotokatalizatora promatran kroz njegovu povećanu aktivnost u slijednoj upotrebi u II ciklusu. Takvo ponašanje sustava regeneracije je logično, jer se sa povećanom koncentracijom ozona i produljenjem obrade, tj. trajanja ozonacije, može postići veća koncentracija ozona u vodenom mediju gdje je pločica sa imobiliziranim slojem

fotokatalizatora bila uronjena. Na taj način dolazi do boljeg kontakta otopljenog ozona sa površinom fotokatalizatora te reakcije između molekularnog ozona i adsorbiranog organskog sadržaja, bilo DCF-a ili njegovih nusprodukata. Taj učinak je bio posebice vidljiv kod eksperimenata #7, #8 i #9 (Slika 7) gdje su postignuti najbolji rezultati s obzirom na uklanjanje DCF-a nakon 60 min. Također, u ovim eksperimentima slijedne upotrebe regeneriranog  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora zabilježene su i najveće brzine uklanjanja DCF-a. Pseudo-linearan trend, koji se znatno razlikuje od onog postignutog u I ciklusu ukazuje na činjenicu da je moglo doći do penetracije ozona u pore katalizatora te njegovog daljnjeg otapanja tijekom slijednog korištenja u II ciklusu i na taj način povećanja oksidacijske moći samog procesa. Također, sa Slike 10. vidljivo je da je optimalno područje regeneracije na najvišoj koncentraciji ozona te najduljem trajanja ozonacije.



Slika 10. 3D dijagram odzivnih površina za utjecaj koncentracije ozona i vremena ozonacije tijekom regeneracije fotokatalizatora na njegovu aktivnost u II ciklusu upotrebe za uklanjanje DCF-a

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu je istraživana primjena ozonacije za regeneraciju  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora između dva ciklusa upotrebe za uklanjanje diklofenaka iz vode solar/ $\text{TiO}_2\text{-FeZ}/\text{H}_2\text{O}_2$  procesom. Ustanovljeno je da se nakon regeneracije postiže nešto niža aktivnost fotokatalizatora za uklanjanje DCF-a; 87.85 % u I ciklusu > 74.04-84.35 % u II ciklusu. Veliki raspon učinkovitosti procesa uz regenerirani fotokatalizator pri različitim uvjetima regeneracije ukazuje da su istraživani parametri regeneracije vrlo bitni na njenu učinkovitost. Stoga su i istraživani utjecaji parametara regeneracije: koncentracija ozona te vrijeme ozonacije uz pomoć RSM modeliranja. Ustanovljeno je da koncentracija ozona znatno utječe na aktivnost fotokatalizatora u slijednoj upotrebi, dok samo vrijeme ozonacije ne utječe značajno. Također, ustanovljeni su i optimalni uvjeti za regeneraciju ozonom: pri najvećoj istraživanoj koncentraciji ( $0,6 \text{ mM min}^{-1}$ ) te najduljem vremenu (60 min) postignuto je uklanjanje DCF-a od 84.35 % u slijednoj upotrebi regeneriranog  $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$  fotokatalizatora.

## 6. LITERATURA

1. Goel, P. K., Water Pollution: Causes, Effects and Control, New Age International Publishers, New Delhi, 2011., str. 1-9.
2. [http://history-world.org/rise\\_of\\_civilization\\_in\\_the\\_midd.htm](http://history-world.org/rise_of_civilization_in_the_midd.htm) (pristup 8. rujna 2015.)
3. <http://www.eoearth.org/view/article/156920/> (pristup 26. srpnja 2015.)
4. Holdren, J. P., Ehrlich, P. R., Human population and the global environment: population Growth, rising per capita material consumption, and disruptive technologies have made civilization a global ecological force, *American Scientist*, **62**(3) (1974) 282-292.
5. Gleick, P. H., Water in Crisis: A Guide to the World's Freshwater Resources, Oxford University Press, Oxford, 1993.
6. Khan, M. A., Ghouri, A. M., Environmental pollution: it's effects on life and it's remedies, *Journal of Arts, Science and Commerce* **2**(2) (2011) 276-285.
7. <http://www.britannica.com/science/water-pollution> (pristup 25. srpnja 2015)
8. James, E. A. J., Thermal pollution: a potential threat to our aquatic environment, *Boston College Environmental Affairs Law Review*, **287** (1971) 287-298.
9. Varma R. S., Jegatheesan V., Virkutyte J., Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater, IWA Publishing, London, New York, 2010., str. 1-21
10. <http://www.alsglobal.eu/other-segments/water-frame-directive/all-45-wfd-priority-substances> (pristup 26. srpnja 2015)
11. <http://www.euractiv.com/health/new-chemicals-pharmaceuticals-ad-news-529073> (pristup 25. srpnja 2015)
12. 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.
13. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/6772422> (pristup 28. srpnja 2015.)
14. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3033?from=summary#section=Top> (pristup 28.srpnja 2015.)
15. 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**(1) (2011) 411-418.
16. Swan, G. E., Cuthbert, R., Quevedo, M., Green, R. E., Pain, D. J., Bartels, P., Cunningham, A. A., Duncan, N., Meharg, A. A., Oaks, J. L., Parry-Jones, J., Shultz, S., Taggart, M. A., Verdoorn, G., Wolter, K., Toxicity of diclofenac to *Gyps vultures*, *Biology Letters* **2**(2) (2006) 279–282.

17. Droste, R. L., Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment, John Wiley and Sons, New York, 1997.
18. Tang, W. Z., Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes, CRC Press, Lewis Publisher, Boca Raton, USA, 2004.
19. <http://www.fao.org/docrep/t0551e/t0551e05.htm> (pristup 28. srpnja 2015.)
20. Gilmour, C. R., Water treatment using advanced oxidation processes: application perspectives, *Electronic Thesis and Dissertation Repository*, **836** (2012) 5-10.
21. Gottschalk, C., Libra, J. A., Saupe, A., Ozonation of Water and Waste Water, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
22. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M., Photochemical processes for water treatment, *Chemical Review*, **93**(2) (1993) 671-698.
23. Strickland, A. F., Perkins, W. S., Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation, *Textile Chemist and Colorist*, **27** (1995) 11-15
24. Parsons, S., Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, 2004.
25. Tarr, M. A., Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003., str. 201-229
26. Spessard, G. O., Miessler, G. I., Organometallic Chemistry, Prentice Hall, New Jersey, 1997.
27. Gaya, U. I., Abdullah, A. H., Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **9** (2008) 1-12.
28. Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A., TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects, *Japanese Journal of Applied Physics* **44**(12) (2005) 4-15.
29. Ibhaddon, A. O., Fitzpatrick, P., Heterogenous photocatalysis: recent advances and applications, *Catalysts*, **3**(1) (2013) 189-217.
30. Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* **60**(7-8) (2011) 387-403.
31. Miranda-García, N., Suárez, S., Ignacio Maldonado, M., Malato, S., Sánchez, B., Regeneration approaches for TiO<sub>2</sub> used in the elimination of emerging contaminants in water, *Catalysis Today*, **230** (2014) 27-34.

32. Box, J. F., R. A. Fisher and the design of experiments, *The American Statistician*, **34**(1) (1980) 1922-1926.
33. Montgomery, D. C., *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley and Sons, New York, 2005.
34. Box, G. E. P., Wilson, K. B., On the experimental attainment of optimum conditions, *Journal of the Royal Statistical Society, Series B*, **13**(1) (1951) 1-45.
35. Rauscher, M., Kesore, K., Mönning, R., Schwieger, W., Tissler A., T. Turek, Preparation of a highly reactive FeZSM5 catalyst through solid-state ion exchange for the catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O, *Applied Catalysis A: General* **184** (1999) 249-256.
36. Kete, M., Pavlica, E., Fresno, F., Bratina, G., Lavrenčić Štangar, U., Highly active photocatalytic coatings prepared by a low-temperature method, *Environmental Science and Pollution Research* **21** (2014) 11238-11249.
37. Kovačić, M., Salaeh, S., Juretić, D., Kušić, H., Lavrenčić Štangar, U., Lončarić Božić, A, Primjena naprednih oksidacijskih procesa uz nanočestice za razgradnju diklofenaka u vodenom mediju, Knjiga sažetaka 24. Hrvatskog skupa kemičara i kemijskih inženjera, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2015, str. 165.
38. Myer R. H., Montgomery D. C., *Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiment*, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, USA, 2002.



# ŽIVOTOPIS

## Osobni podaci

Ime i prezime: Dominik Kosir

Datum rođenja: 21.03.1992.

Adresa: Uzarići b.b., 88220 Široki Brijeg

Telefon: 099/837-69-70

E-mail: [dominikkosir21@gmail.com](mailto:dominikkosir21@gmail.com)

## Obrazovanje

- II. Osnovna škola, Široki Brijeg
- Gimnazija fra. Dominika Mandića, Široki Brijeg
- Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

## Poznavanje jezika

- Engleski
- Njemački

## Rad na računalu

- MS Office, Word, Excel, Power Point