

Razgradnja diklofenaka u vodi UV-A/TiO₂ procesom uz termičku regeneraciju fotokatalizatora

Božiković, Borna

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:149:743971>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Borna Božiković

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Borna Božiković

**Razgradnja diklofenaka u vodi UV-A/TiO₂ procesom uz
termičku regeneraciju fotokatalizatora**

ZAVRŠNI RAD

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

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

doc.dr.sc. Hrvoje Kušić

prof.dr.sc. Tomislav Bolanča

Zagreb, rujan 2015.

SAŽETAK

Neosporiv je pozitivan učinak farmaceutika no zbog njihovog dospijevanja u okoliš, danas se smatraju i tzv. novim onečišćivalima. Jedan od najčešće detektiranih farmaceutika u vodenom okolišu je diklofenak. Zbog potencijalnog negativnog utjecaja na okoliš i ljudsko zdravlje 3 farmaceutika, među kojima i diklofenak (DCF), uključeni su na tzv. „watch“ listu u sklopu Okvirne direktive o vodama 2013/39/EU. Stoga se nameće potreba za istraživanjem učinkovitih ali i ekološki prihvatljivih metoda obrade u svrhu uklanjanja farmaceutika i ostalih prioritetnih tvari iz voda pri čemu napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Process*) pokazuju veliki potencijal. Cilj ovog rada bi je primijeniti UV-A/TiO₂ proces za razgradnju DCF-a u vodi te ispitati mogućnost ponovnog korištenja fotokatalizatora nakon provedenog postupka termičke regeneracije. Ispitan je utjecaj parametara procesa (temperatura i vrijeme) na aktivnost fotokatalizatora. Korištenjem kombinacije punog faktorskog plana i metode odzivnih površina (RSM) utvrđeno je da se maksimalno uklanjanje DCF-a od 45,5% postiže korištenjem fotokatalizatora regeneriranog pri 200°C u trajanju od 2 sata što je u skladu s vrijednosti predviđenom RSM modelom (45,1%). Pokazano je da temperatura termičke regeneracije ima značajan utjecaj na aktivnost fotokatalizatora dok je utjecaj vremena znatno manji u ispitivanom rasponu utjecajnosti procesnih parametara.

Ključne riječi: farmaceutici, diklofenak, fotokataliza, titanijev dioksid

ABSTRACT

Positive effect of pharmaceuticals is unquestionable, but due to their frequent appearance in the environment they are considered as new pollutants. Diclofenac is one of the most commonly detected pharmaceuticals in the water environment. Due to the potential negative effect on the environment and human health three pharmaceuticals, including diclofenac (DCF) are included on so called “watch” list of EU Water framework directive 2013/39EU. Accordingly the efficient and environmental friendly methods for removal of pharmaceuticals and other priority pollutant from water are investigated, whereas Advanced Oxidation Process are found to be highly promising. The aim of this work was to apply UV-A/TiO₂ process for DCF removal from water, and to investigate photocatalyst reuse after the thermal regeneration. The effect of the process parameters (temperature and time) on the activity of the photocatalyst was investigated. Applying full factorial plan in combination with response surface methodology (RSM) the optimal process parameters are found to be $T_{reg}=200^{\circ}\text{C}$ and $t_{reg}=2\text{h}$. The maximum DCF-a removal of 45,5% is achieved which is close to the value predicted using RSM model (45,1%). Regeneration temperature is found to be the influential parameter of the regeneration process, while the regeneration time is found to be less influential within the investigated range of process parameters.

Keywords: pharmaceuticals, diclofenac, photocatalysis, titanium dioxide

SADRŽAJ:

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO..... | 2 |
| 2.1. Onečišćenje voda..... | 2 |
| 2.1.1. Mikroonečišćivała | 3 |
| 2.1.1.1. Diklofenak | 5 |
| 2.2. Metode obrade vode | 6 |
| 2.2.1. Konvencionalni procesi obrade otpadne vode..... | 6 |
| 2.2.1.1. Mehanički procesi za obradu otpadnih voda..... | 7 |
| 2.2.1.2. Fizikalni i fizikalno-kemijski procesi za obradu otpadnih voda ... | 7 |
| 2.2.1.3. Biološki procesi za obradu otpadne vode | 8 |
| 2.2.2. Napredni oksidacijski procesi..... | 9 |
| 2.2.2.1. Fotokatalitički napredni oksidacijski procesi | 11 |
| 2.2.2.2. Imobilizacija fotokatalizatora | 12 |
| 2.2.2.3. Regeneracija fotokatalizatora | 13 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 15 |
| 3.1. Kemikalije | 15 |
| 3.2. . Instrumenti i analitičke metode | 16 |
| 3.2.1. Instrumenti..... | 16 |
| 3.2.2. Analitičke metode..... | 16 |
| 3.3. Plan i provedba eksperimenta..... | 18 |
| 3.4. Dizajn eksperimenta | 22 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 23 |
| 5. ZAKLJUČAK | 30 |
| 6. LITERATURA..... | 31 |
| ŽIVOTOPIS | |

1. UVOD

Stoljećima se radi na sprječavanju i liječenju bolesti s ciljem produženja ljudskog života. U tu svrhu dizajnirani su farmaceutici koji su se pokazali vrlo uspješni u svojoj zadaći. Farmaceutska industrija svake godine bilježi rast svojih prihoda i sve više ulaže u nova istraživanja. No, ono što je godinama, smatralo se, imalo samo dobru ulogu, ispostavilo se kao jedan od najvećih problema sadašnjosti. Farmaceutici su doveli do onečišćenja tla, vode i zraka. Putem ljudskih i životinjskih izlučevina završavaju u okolišu u svom prvotnom obliku ili se razgrađuju u još opasnije metabolite.¹

Iz tog razloga zaštita okoliša se uz sve ostale kemijske tvari okrenula i farmaceuticima. EU Okvirna direktiva o vodama nakon posljednje revizije po prvi puta uključuje tri farmaceutika na tzv. „watch“ listu tvari čiji je utjecaj na okoliš potrebno detaljno istražiti.² U ove farmaceutike ubraja se i diklofenak (skraćenica DCF) koji je najpoznatiji kao aktivna supstanca lijeka Voltarena. Lijek je poznat zbog svog antipiretičkog, analgetskog i antiinflamatornog djelovanja, a zbog relativno malog broja nusprodukata ima vrlo visoku primjenu.³

Smatra se da će povećanje koncentracije diklofenaka i ostalih farmaceutski aktivnih supstanci u okolišu dovesti do narušavanja ekosustava, do gubitka staništa i bioraznolikosti te štetno djelovati na vodene organizme kao i na ljudsko zdravlje. S ciljem učinkovitije obrade otpadnih voda koje sadrže onečišćivala stalna je težnja razvoju novih, boljih i ekonomski prihvatljivih metoda. Uz fizikalne i biološke metode obrade postoje i kemijske metode obrade otpadnih voda. U kemijske metode ubrajamo napredne oksidacijske procese (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOP) koji su se pokazali učinkovitima u obradi voda koje sadrže postojana onečišćivala.⁴

U ovom radu cilj je bio provesti razgradnju DCF-a u vodi UV/TiO₂ procesom uz vodikov peroksid koji se ubraja u skupinu fotokatalitičkih naprednih oksidacijskih procesa.

2. OPĆI DIO

2.1. ONEČIŠĆENJE VODA

Onečišćenje voda je onečišćenje oceana i drugih voda na Zemlji. Prema Minnesotinom Centru za oporavak okoliša⁵, uobičajeni tipovi onečišćivala vode su živa, nitrati, fosfor, fekalne koliformne bakterije i druga bakterijska onečišćenja. Ovi i drugi tipovi onečišćivala unose se u vodoopskrbu kroz industrijske otpadne vode, postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, tovilišta, gradske i poljoprivredne otpadne vode, kanalizacijske sustave i ilegalna odlagališta otpada.⁵ U današnje vrijeme sve više zabrinjava činjenica da se niske koncentracije raznih organskih onečišćivala mogu pronaći i u izvorskim vodama što predstavlja rizik za okoliš i ljudsko zdravlje. Neki tipovi organskih onečišćenja mogu se samo djelomično ukloniti konvencionalnim načinima pročišćavanja, stoga je ključno osigurati učinkovite procese pročišćavanja kako bi se izbjeglo onečišćenje izvora pitkih voda. Jedan od pokazatelja koji se koristi za procjenu ponašanja organskih spojeva u okolišu je koeficijent razdiobe u sustavu oktanol/voda (K_{ow}). Definira se kao omjer koncentracije tvari u oktanolu i vodi kod dvofaznog oktanol/voda sustava (K_{ow} =koncentracija u oktanolu/koncentracija u vodenoj fazi)⁶, a za organske spojeve može iznositi od 10^{-3} do 10^7 , tj. log K_{ow} od -3 do 7. Utvrđeno je da je log K_{ow} vrijednost je povezana sa topivosti u vodenom sustavu, adsorpcijskim koeficijentom na tlo/sediment te biakumulacijskim faktorom kod vodenih organizama, te se koristi za procjenu istih. Tvari sa niskom log K_{ow} vrijednosti <0 smatraju se hidrofilnima te ih karakterizira visoka topljivost u vodi, nizak adsorpcijski koeficijent za tlo i sedimente te mali bioakumulacijski faktor. Tvari sa log K_{ow} vrijednosti iznad 4 smatraju se vrlo hidrofobnima. Ovisno o metodologiji utvrđivanja koeficijenta razdiobe u literaturi mogu se naći različite vrijednosti log K_{ow} za diklofenak, od 2- 4,5.⁶

2.1.1. Mikroonečišćivala

Izraz mikroonečišćivala podrazumijeva organske ili mineralne tvari, detektirane u okolišu u jako malim koncentracijama, čija toksična i bioakumulativna svojstva mogu imati negativan utjecaj na okoliš i/ili organizme.⁷ Mnogi proizvodi koje svakodnevno konzumiramo (lijekovi, kozmetika, insekticidi, itd.), u kućanstvu ili u industriji, predstavljaju izvor mikroonečišćivala u okolišu.

Glavni predstavnici mikroonečišćivala u vodama:

- metali, nemetali i radioaktivni elementi: olovo, kadmij, živa, arsen, antimon, radon, uran,
- organska mikroonečišćenja: pesticidi, ugljikovodici, deterdženti, kozmetika,
- hormoni: prirodni ili sintetski,
- farmaceutski proizvodi: beta blokera, antidepresivi, analgetici, antibiotici, proizvodi za kemoterapiju.⁷

Izvori mikroonečišćivala u prirodi

Mikroonečišćivala mogu dospjeti u okoliš putem komunalne ili industrijske otpadne vode, poljoprivrede, bolničke djelatnosti, prometa, izravne emisije i atmosferilije. Kao glavni put dospijevanja farmaceutika u okoliš identificirane su komunalne otpadne vode, zbog toga što se dio konzumiranih lijekova izlučuje iz tijela, te također dio neiskorištenih farmaceutika se nepropisno odlaže tj. baca u sustav javne odvodnje.⁷

Nakon primjene, farmaceutici se djelomično metaboliziraju u ljudskom organizmu, izlučuju i na kraju završavaju u komunalnim otpadnim vodama. Unatoč činjenici da se komunalne otpadne vode obrađuju prije ispuštanja u prirodne prijemnike, konvencionalni uređaji za obradu komunalnih otpadnih voda nisu projektirani za uklanjanje takvih specifičnih onečišćivala, stoga većina farmaceutika i njihovih metabolita prolazi kroz uređaje za obradu otpadnih voda i ulazi u ciklus vode kroz recipijente. Zbog starenja stanovništva potrošnja farmaceutika će se povećati. Dakle, može se pretpostaviti da će se unos farmaceutika u otpadne vode, stoga i u vodeni okoliš, povećati. Također, ne smiju se zaboraviti ni veterinarski lijekovi, koji u obliku gnojiva dospijevaju na polja te ispiranjem dospijevaju u površinske tokove, a procijeđivanjem i do podzemnih voda. Više od 100 farmaceutski

aktivnih spojeva otkriveno je u vodenom okolišu, ponekad čak i u ekotoksikološki relevantnim koncentracijama.⁸

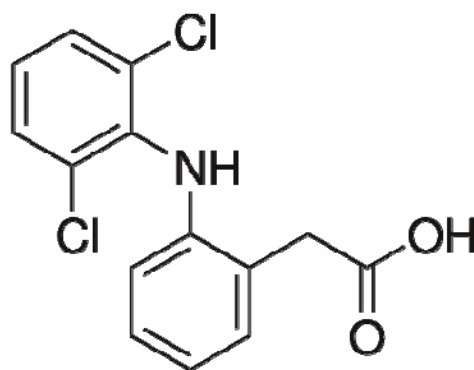
Tehnologije koje se koriste za uklanjanje mikroonečišćivala iz vode ovise o fizikalno-kemijskim svojstvima svakog spoja prisutnog u vodi. U istom uzorku mogu se naći mikroonečišćivala različitih svojstava: hidrofilna ili hidrofobna, pogodna za adsorpciju, hlapljiva ili polu-hlapljiva, biorazgradiva, velike ili male molekulske mase. Procesi obrade koji se koriste su:

- biološka razgradnja,
- adsorpcija,
- oksidacija,
- membranska filtracija.

Napredak u laboratorijskoj analizi omogućuje detektiranje nižih koncentracija onečišćivala, stoga je naglašena njihova prisutnost u vodama na ekstremno niskim koncentracijama, jedan ng po litri ili μg po litri. Unatoč vrlo niskim koncentracijama, neke od tih tvari imaju potencijalno kronične izravne ili neizravne učinke na ekosustave pa i na ljudsko zdravlje.⁷

2.1.1.1. Diklofenak

Diklofenak, 2-(2-(2,6-diklorofenilamino)fenil)octena kiselina (IUPAC) (Slika 1), je nestereoidni antireumatik sa snažnim analgetskim, protuupalnim i antipiretičkim djelovanjem. Koristi se za liječenje boli, upalnih poremećaja, dismenoreju, snižavanje tjelesne temperature, za liječenje blage do umjerene postoperativne ili posttraumatske boli, posebice kada je prisutna upala. Također je dostupan u lokalnim oblicima pod zaštićenim imenima (Iodex Ultragel, Flector, Pennsaid, Solaraze i Voltaren) za liječenje stanja kao što su osteoartritis, aktinične keratoze i akutne boli uzrokovane uganućima i kontuzijama.⁹



Slika 1. Kemijska struktura diklofenaka¹⁰

Diklofenak je jedan od najčešće detektiranih farmaceutika u vodama i komunalnim otpadnim vodama, budući da je njegova biološka razgradnja u konvencionalnim uređajima za obradu otpadnih voda ograničena. Glavni izvor diklofenaka u otpadnim vodama je terapijska primjena jer se čak do 15 % diklofenaka izlučuje nepromijenjeno nakon ljudske upotrebe.³ Koncentracija diklofenaka u otpadnim vodama u Europi varira od mjesta do mjesta i ovisi o puno faktora. Ukoliko je uzorak vode izuziman u blizini velikog grada ili bolnice očekuju se veće koncentracije (čak i preko 5 $\mu\text{g/L}$), a koncentracije na nekim udaljenijim mjestima mogu biti i izrazito male (nekoliko ng/L). Na primjer u kanalizacijama Francuske, Italije i Grčke pronađene su koncentracije između 0,25 i 5,45 $\mu\text{g/L}$, u nekoliko Švicarskih jezera nađena je koncentracija između 1 i 7 ng/L , u dva Njemačka jezera 25 ng/L , a u bunarima za opskrbu pitkom vodom u Njemačkoj nađene su koncentracije između 5 i 35 ng/L .¹¹

2.2. METODE OBRADNE VODE

2.2.1. Konvencionalni procesi obrade otpadne vode

Zavisno od svojstava otpadnih voda i potrebnog stupnja njihovog pročišćavanja razlikujemo:

- a) prethodni stupanj pročišćavanja,
- b) prvi stupanj pročišćavanja
- c) drugi stupanj pročišćavanja,
- d) treći stupanj pročišćavanja.

Prethodni, prvi i drugi stupanj pročišćavanja nazivaju se i konvencionalno pročišćavanje.

Prethodni stupanj pročišćavanja je primjena radnji i postupaka kojima se iz otpadnih voda uklanjaju krupne, raspršene i plutajuće otpadne tvari, kao i pijesak i šljunak. To se postiže upotrebom mehaničkih procesa. Prvi stupanj pročišćavanja je primjena fizikalnih i/ili kemijskih postupaka pročišćavanja otpadnih voda, kojima se iz vode uklanja najmanje 50% suspendiranih tvari, a vrijednost BPK₅ smanjuje barem 20% od koncentracije ulazne vode. Drugi stupanj pročišćavanja je primjena bioloških i/ili drugih postupaka pročišćavanja, kojima se u otpadnim vodama smanjuje koncentracija suspendirane tvari i BPK₅ ulazne vode za 70 do 90%, a koncentracija KPK za barem 75%. Treći stupanj pročišćavanja je primjena fizikalno-kemijskih, bioloških i drugih postupaka, kojima se u otpadnim vodama smanjuju koncentracije hranjivih tvari ulazne vode za najmanje 80%, odnosno uklanjaju i drugi osebujni pokazatelji otpadnih tvari, u vrijednostima koje nije moguće postići primjenom drugoga stupnja pročišćavanja.^{12,13}

2.2.1.1. Mehanički procesi za obradu otpadnih voda

Mehanička obrada podrazumijeva primjenu postupaka kojima se iz otpadnih voda uklanjaju krupnije krute netopljive tvari, npr. plivajuće tvari, šljunak, pijesak, ulja i masti. Najznačajniji mehanički postupci su hvatanje mehaničkih nečistoća i usitnjavanje.

Za hvatanje mehaničkih nečistoća (uklanjaju se krupne tvari kao što su lišće, tekstil, staklo, komadići drveta, plastike, itd.) koriste se: rešetke, sita, mreže. Učinak ovisi o slobodnom otvoru među šipkama rešetke. U kanalizacijama se uglavnom koriste grube rešetke (sa slobodnim otvorom 50 do 100 mm), srednje rešetke (sa slobodnim otvorom 10 do 25 mm) i fine rešetke (sa slobodnim otvorom 3 do 10 mm).¹⁴

Usitnjavanje otpadne tvari je proces koji ili potpuno zamjenjuje hvatanje mehaničkih nečistoća ili se primjenjuje nakon prolaska otpadne vode kroz grubu rešetku. Krupne otpadne tvari isjeku se u čestice veličine 3 do 8 mm i odvođe dalje na pročišćavanje bez opasnosti od začepljenja crpki i drugih dijelova uređaja.¹⁴

2.2.1.2. Fizikalni i fizikalno-kemijski procesi za obradu otpadnih voda

Fizikalni i fizikalno-kemijski procesi provode se nakon mehaničkih. U ove procese ubrajamo sedimentaciju, koagulaciju, flokulaciju te uklanjanje masti i ulja iz otpadne vode.

Sedimentacija (taloženje) je separacijski proces razdvajanja lebdećih krutih čestica od kapljevine (ili plina) na temelju različite gustoće, djelovanjem gravitacije ili centrifugalne sile. Obično se radi o gravitacijskom razdvajanju jer je jednostavnije i jeftinije od centrifugalnog, iako su mu učinci slabiji. Na brzinu taloženja poseban utjecaj ima promjer čestice jer se brzina povećava s kvadratom promjera. Zato se, radi ubrzavanja sedimentacije, katkad u suspenziju dodaju male količine flokulanata, koji fine čestice skupljaju u veće nakupine (flokule). Flokulacija je proces u kojem se čestice međusobno privlače slabim silama ili povezuju u flokule preko adsorbiranih molekula flokulanata makromolekulske prirode. Sedimentacija se kod primarnog pročišćavanja primjenjuje prvo za izdvajanje šljunka, pijeska i ostalih krupnih čestica mineralnog podrijetla iz otpadne vode, a nakon koagulacije za uklanjanje koaguliranih onečišćenja. Koagulacija je proces u kojem koloidne čestice otopljene u nekom kapljevitom sustavu gube svoju stabilnost i oblikuju nakupine koje sadrže više čestica. Kada nakupine dosegnu kritičnu veličinu, ne karakterizira ih više Brownovo gibanje pa se zbog djelovanja sile teže talože i izdvajaju iz disperzne faze.¹⁵

Koagulacija/flokulacija ima široku upotrebu u uklanjanju koloidnih čestica i nečistoća otopljenih u vodi, budući da je postupak jednostavan, učinkovit i jeftin. Uz to, koagulacija/flokulacija uklanja čitave molekule bojila iz otpadne vode, a ne razgrađuje ih na produkte koji često mogu biti toksičniji od samih bojila. Mana ovog postupka je što proizvodi velike količine mulja kojega je potrebno zbrinuti.¹⁵

Uklanjanje masti i ulja iz otpadnih voda provodi se u mastolovu gdje na temelju različitih gustoća dolazi do isplivavanja masti i ulja na površinu vode koja se obrađuje te se mehaničkim uređajima izdvajaju.

2.2.1.3. Biološki procesi za obradu otpadne vode

Biološki procesi koji se odvijaju u spremnicima za biološko pročišćavanje slični su procesima autopurifikacije (samočišćenja) vode, ali zahtijevaju znatno manje vremena i prostora. U biološkim procesima koriste se mikroorganizmi koji mogu biti suspendirani ili pričvršćeni na nekoj podlozi. Mikroorganizmi svojom aktivnošću razgrađuju prisutna onečišćenja pri čemu dolazi do rasta biomase. Uz to, potrebno je imati i dovoljnu količinu kisika kako bi se nesmetano mogli odvijati svi postupci oksidacije. Cilj bioloških procesa je ukloniti organski ugljik, te dušikove spojeve i fosfor. S obzirom na smještaj mikroorganizama, te način na koji oni dolaze u dodir s otpadnom vodom, razlikujemo nekoliko metoda biološkog pročišćavanja: aktivni mulj, prokapnici, biološke cjediljke, okretni biološki nosači, lagune i stabilizacijske bare te anaerobnu digestiju vode.¹⁶

2.2.2. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi su kemijski procesi obrade otpadne vode koji se mogu koristiti u trećem stupnju pročišćavanja. To su procesi koji uključuju dovođenje kemijske, električne energije ili energije zračenja pri čemu nastaju vrlo reaktivni hidroksilni radikali. To su čestice s vrlo visokim oksidacijskim potencijalom, koje brzo i neselektivno reagiraju s većinom organskih tvari. Od naprednih oksidacijskih procesa najčešći su: oksidacija vodikovim peroksidom katalizirana željezovim solima (Fentonov proces), ozonom (ozonoliza), UV - fotoliza, fotoliza uz titanov(IV) oksid, elektrokemijska oksidacija, „mokra oksidacija“, radioliza vode i visokonaponsko električno pražnjenje.¹⁷

U novije vrijeme sve se više istražuje i primjenjuje oksidacija vodikovim peroksidom i to samim ili u kombinaciji s drugim reagensima. Prednost mu je povoljna cijena u odnosu na druge oksidanse, a uz to njegovim raspadom ne nastaju neki novi štetni nusprodukti, nego samo voda i kisik. Zbog svega toga koristi se u različite svrhe kao što su:

- priprava pitke vode – zajedno s UV zračenjem ili ozonom omogućava uklanjanje organskih nečistoća i neugodnih mirisa,
- kondicioniranje vode u kanalizaciji – koristi se proces kojim se uklanjaju sulfidi do sulfata i sumpora, uz to stvaranjem ozona omogućava se aeracija u slučaju nedostatka kisika,
- obrada industrijskih otpadnih voda – koristi se za uklanjanje sintetskih bojila, cijanid i krom(III) iona, klora, nitrita i drugo,
- obrada otpadnih plinova – upotrebljava se za uklanjanje različitih neugodnih mirisa (H₂S i drugih sulfidnih organskih spojeva), uklanjanje SO₂, kao i agresivnih organskih spojeva (npr. fenol, formaldehid).

Jedan od najstarijih pronađenih naprednih oksidacijskih procesa je Fentonov proces koji se temelji na oksidaciji Fentonovim reagensom koji je zapravo oksidativna smjesa vodikovog peroksida i željezove(II) soli kao katalizatora. Reaktivnost ovakvog sustava prvi je opisao H. J. Fenton još 1894. godine.¹⁷ Osnova za primjenu Fentonovog procesa u obradi otpadnih voda je oksidacija željezovog(II) u željezov(III) ion uz prisutstvo vodikovog peroksida pri čemu nastaju hidroksilni radikali. Osnovne prednosti koje čine Fentonov proces pogodnim za široku upotrebu su sljedeće:

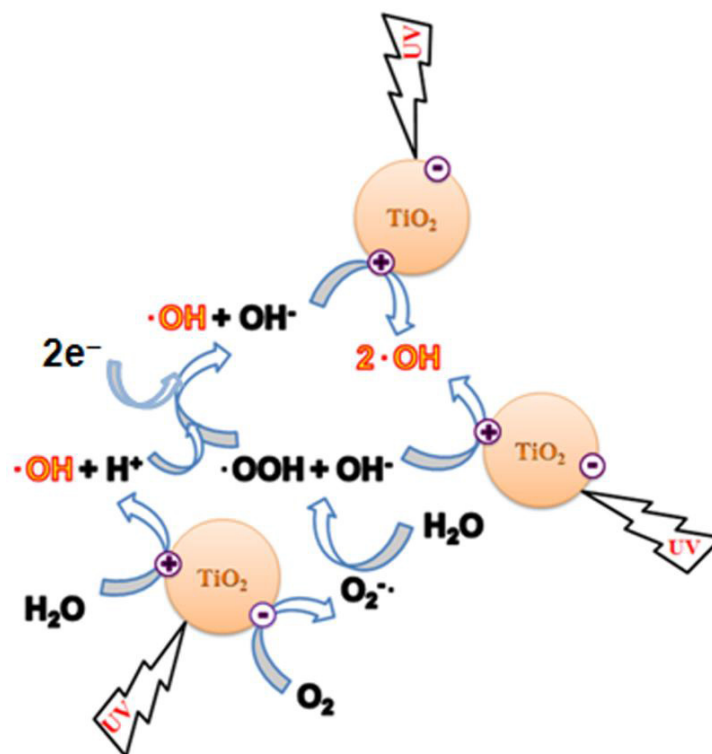
- nema nastanka kloriranih organskih nusprodukata, kao što je slučaj kod oksidacije klorom,
- oba reaktanta, željezov(II) ion i vodikov peroksid relativno se jeftini, jednostavni za uporabu i nisu toksični, te
- dizajn reaktora je mnogo jednostavniji u odnosu na mnoge druge napredne oksidacijske procese (UV zračenje ili ozonoliza).

Fentonov proces je učinkovit pri obradi biološki teško razgradljivih i toksičnih otpadnih voda pa se koristi u industrijskim postrojenjima za obradu otpadnih voda industrije bojila, plastičnih aditiva, pesticida, tekstilne i papirne industrije. Može se primjenjivati i na muljevima i onečišćenim tlima gdje omogućava razgradnju organskih onečišćivala, smanjenje toksičnosti, uklanjanje obojenosti i mirisa, smanjenje omjera kemijske i biološke potrošnje kisika (KPK/BPK₅), kao i poboljšanu biorazgradnju. Ta je metoda vrlo učinkovita za stvaranje hidroksilnih radikala i teoretski uključuje trošenje jednog željezovog(II) iona za svaki proizvedeni hidroksilni radikal.¹⁷

2.2.2.1. Fotokatalitički napredni oksidacijski procesi

Fotokataliza se definira kao promjena u brzini reakcije ili njenom iniciranju pod djelovanjem svjetlosti u prisutstvu tvari koje se nazivaju fotokatalizatori. Fotokatalizatori su tvari koje se apsorbirajući svjetlost aktiviraju i stupaju u reakciju s reaktantima.

Fotokatalitička razgradnja onečišćenja u vodenoj otopini korištenjem TiO_2 uglavnom je olakšana nizom reakcija hidrosilacije iniciranih hidroksilnim radikalima ($\cdot\text{OH}$). Mogući načini stvaranja $\cdot\text{OH}$ tijekom fotokatalize TiO_2 prikazani su na slici 2. Nakon adsorpcije UV zračenja u TiO_2 fotokatalizatoru dolazi do nastajanja parova elektron-šupljina. Šupljine su pozitivnog naboja, koji u kontaktu s molekulom vode, stvaraju $\cdot\text{OH}$ radikale i H^+ ione. Elektroni mogu reagirati s otopljenim kisikom u obliku superoksid iona ($\text{O}_2^{\cdot-}$), koji reagira s molekulom vode stvarajući hidroksilne ione (OH^-) i peroksidne radikale ($\cdot\text{OOH}$). Peroksidni radikal spaja se s H^+ ionom i tvori $\cdot\text{OH}$ i OH^- , a šupljine oksidiraju OH^- u $\cdot\text{OH}$. Dakle, sve vrste olakšavaju formiranje $\cdot\text{OH}$ radikala koji mogu reagirati s onečišćivalima prisutnim u vodi.¹⁸



Slika 2. Mehanizam nastajanja hidroksilnih radikala fotokatalitičkim procesom

TiO₂ se kao poluvodič najviše primjenjuje u svojstvu fotokatalizatora. On je kemijski i biološki inertan, fotostabilan, ali istovremeno i fotoaktivan i konačno, jeftin. Energetska razlika između njegovog valentnog i vodljivog nivoa je 3,23 eV, što odgovara energiji fotona UV svjetlosti.¹⁹ Kako sunčeva svjetlost sadrži samo malu količinu UV zračenja, 5-8 % sunčevog spektra, posljednjih godina nastoji se promijeniti prag apsorpcije TiO₂ iz UV područja prema vidljivom dijelu spektra. Ovi napori uključuju različite postupke, 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 pritom je postignut pomak apsorpcije TiO₂ u vidljivi dio spektra što je rezultiralo velikim povećanjem učinkovitosti fotokatalize sunčevim svjetlom.²⁰

2.2.2.2. Imobilizacija fotokatalizatora

Imobilizacija TiO₂ na različitim podlogama važno je područje u istraživanju fotokatalitičke primjene za obradu otpadne vode. Pritom je primarni cilj izbjeći poteškoće nakon razdvajanja povezane s praškastim oblikom TiO₂ katalizatora. Imobilizirani sustav ima i neke druge prednosti, kao što su: bolja adsorpcijska svojstva i povećanje koncentracije hidroksilnih radikala na površini te smanjenje rekombinacije naboja.¹⁸ Imobilizacija TiO₂ može se provesti na kugličastim podlogama, mekim i tankim materijalima te na krutim i debelim podlogama. Neki od primjera imobilizacije na kugličastim podlogama uključuju aktivni ugljen, vermikulit (magnezij-aluminij silikat) i vulkanski pepeo. Sedimentacija ovih sustava može biti lakša od samog sustava suspendiranih čestica TiO₂ katalizatora jer su čestice teže. Poznate su razne tehnike imobilizacije TiO₂ na mekim i tankim materijalima kao što su nanošenje tankog sloja, „slip coating“, „dip coating“, lijevanje filma, elektrospining. Imobilizacija TiO₂ na krutim podlogama uglavnom se obavlja na staklu. Glavna prednost staklene podloge je prozirnost sustava nakon imobilizacije u slučaju vrlo tankih slojeva. To omogućuje prodiranje svjetla, što može rezultirati poboljšanju fotokatalize (npr. tehnologija „uvijek čistih prozora“).¹⁸

2.2.2.3. Regeneracija fotokatalizatora

Regeneracija fotokatalizatora je proces obnavljanja fotokatalizatora, čiji je cilj učiniti ga pogodnim za višekratnu uporabu nakon što se na njegovoj površini nakupe nusprodukti reakcije.²¹ Kako bi se postigao najduži život katalizatora, katalizator mora biti regeneriran. Regeneracija vraća katalizatoru puni potencijal zbog čega se ne mora kupovati novi katalizator.

Pad aktivnosti katalizatora u nekim stalnim fotokatalitičkim sustavima potaknula je istraživače da ispituju metode vraćanja aktivnosti korištenom fotokatalizatoru. Budući se pad aktivnosti katalizatora često pripisuje akumulaciji nusprodukata na površini katalizatora, većina tehnika regeneracije fotokatalizatora usredotočena je na uklanjanje tih pretpostavljenih vrsta.

Eksperimentalno je utvrđeno da nakon učestale upotrebe TiO₂ katalizatora dolazi do djelomičnog ili potpunog pada njegove aktivnosti, tj. do njegove deaktivacije. Na deaktivaciju TiO₂ obično ukazuje i promjena boje katalitičkog sloja, od bijele do blijede žuto-smeđe. Tijekom reakcije TiO₂ može biti deaktiviran zbog vezanja određenih molekula na površini katalizatora. Te molekule mogu biti međuprodukti fotokatalitičke reakcije koji se adsorbiraju na aktivne centre. O mogućnosti reaktivacije katalitičkog sloja postoje različita mišljenja. Neki autori²² uspjeli su TiO₂-katalizator djelomično reaktivirati (70 – 75 % početne aktivnosti) izlaganjem katalizatora struji zraka (i vodene pare u trajanju od 6 sati) i UV-zračenju tijekom 16 sati. Pritom nikad nije dobivena početna bijela boja katalizatora. Nađeno je da su učinkovitiji procesi reaktivacije koji se temelje na obradi katalizatora u kapljevinama, kao što su uvođenje spreja H₂O₂ ili H₂O uz UV-zračenje, od procesa koji se provode u plinovitoj fazi, uz povećani udjel vlage ili O₂. Smatra se da različiti anioni, kao npr. sulfat ili klorid mogu usporiti deaktivaciju katalizatora. Također se dodatkom oksida, silicija ili cirkonija može poboljšati otpornost TiO₂ prema deaktivaciji i produljiti vijek njegove katalitičke aktivnosti.²²

Reaktivacija katalizatora podrazumijeva oksidaciju produkata koji blokiraju aktivne centre na površini katalizatora ili regeneraciju hidroksilnih radikala, a može se ostvariti na različite načine:

– termičkom reaktivacijom, tj. zagrijavanjem katalizatora na temperaturu nužnu za razgradnju međuprodukata,

- fotokatalitičkom reaktivacijom primjenjujući istodobno UV-zračenje i izlaganje vlažnom zraku ili čistom zraku
- strujom vlažnog zraka preko katalitičke površine (onečišćenja izazvana spojevima dušika i sumpora),
- reaktivacijom ozonom u atmosferi vodene pare,
- ispiranjem alkalnim otopinama.

U našem eksperimentu koristili smo termičku regeneraciju fotokatalizatora. Zagrijavanje korištenog fotokatalizatora na dovoljno visokoj temperaturi, u pravilu više stotina stupnjeva Celzijusa, može omogućiti desorpciju ili toplinsku oksidaciju intermedijera akumuliranog na površini. Tehnika termičke regeneracije najprikladnija je za uporabu u industrijskom okruženju, gdje su moguće visoke temperaturne operacije i poželjne visoke stope regeneracije.²³ Međutim, u drugim primjenama fotokatalize, kao što su deodoracija i održavanje kvalitete unutarnjeg zraka, takve visoke temperaturne operacije regeneracije nisu prikladne. U tim situacijama primjerenije su tehnike regeneracije fotokatalizatora koje se mogu provoditi na sobnoj temperaturi.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

Pri izvođenju eksperimenata korištene su sljedeće kemikalije:

- Onečišćivalo
Diklofenak-natrijeva sol (DCF), Sigma-Aldrich, p.a.
- Pomoćne kemikalije
sulfatna kiselina, H_2SO_4 , 96%, Kemika
natrijeva lužina, NaOH, Kemika, p.a.
metanol, CH_3OH , HPLC čistoća, J.T.Baker
demineralizirana voda, vodljivost $<0,1\mu S/cm$
fosfatna kiselina, H_3PO_4 , 85%, Fluka, p.a.
acetonitril, CH_3CN , HPLC čistoća, J.T.Baker
- Kemikalije za pripremu imobiliziranog fotokatalizatora
titanov dioksid, TiO_2 , Evonik P-25
etanol C_2H_5OH , apsolutni, 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
klorovodična kiselina, HCl, 37% p.a., Gram Mol
Levasil® 200/30, Obermeier

3.2. INSTRUMENTI I ANALITIČKE METODE

3.2.1. Instrumenti

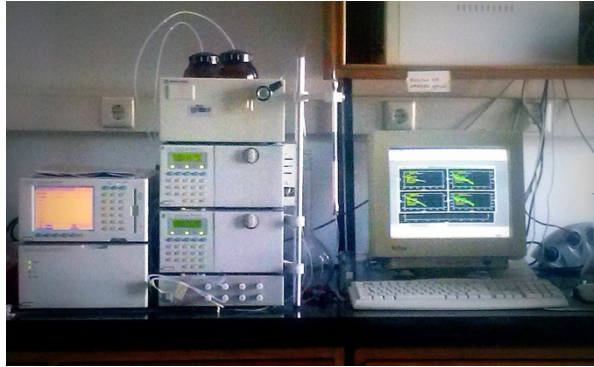
- HPLC, Serije 10
Dozimat, DGU-14A, Shimadzu
2 × pumpa, LC-10ADV, Shimadzu
UV detektor, SPD-M10AVP, Shimadzu
Kolona, Waters- Xbridge C18 5 μ m (15 cm × 4,6 mm), SAD
Software, ClassVP, SHIMADZU, Japan
- prenosivi pH-metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments GmbH
- laboratorijski uređaj za nanošenje tankog filma dubokim uranjanjem („Dip coater“),
Laboratorij za ekoinženjerstvo, FKIT

3.2.2. Analitičke metode

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti - High-Pressure Liquid Chromatography (HPLC)

Kromatografija je fizikalna metoda separacije u kojoj se komponente raspodjeljuju između dviju faza (stacionarne-kolone i mobilne-fluid) na temelju razlike u njihovoj interakciji sa stacionarnom fazom.

Princip rada HPLC-a je forsiranje prolaska analizirane tvari ili smjese kroz stupac (cijev punjenu materijalom sačinjenim od sitnih čestica, a time i velike površine) pumpanjem tekućine (mobilne faze) pod visokim tlakom kroz sam stupac. Postupak predviđa unošenje malog volumena uzorka u tok mobilne faze i na temelju specifičnih kemijskih i fizikalnih interakcija, dolazi do različitog zadržavanja komponenata smjese. Vrijeme zadržavanja ovisi o prirodi tvari koja se analizira, stacionarnoj fazi i sastavu mobilne faze. Vrijeme u kojem se tvar eluira (dođe do kraja stupca) naziva se retencijsko vrijeme i karakteristično je za određenu tvar. Korištenje visokog tlaka povećava linearnu brzinu i daje komponentama manje vremena za zadržavanje, što poboljšava rezoluciju kromatograma. Koriste se uobičajena otapala, čista ili u bilo kojoj kombinaciji (npr. voda, metanol, organska otapala).²⁴ Za praćenje promjene koncentracije diklofenaka za vrijeme procesa u ovom radu korišten je tekućinski kromatograf Shimadzu series 10 prikazan na Slici 3.



Slika 3. HPLC uređaj, Shimadzu Series 10

3.3. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENATA

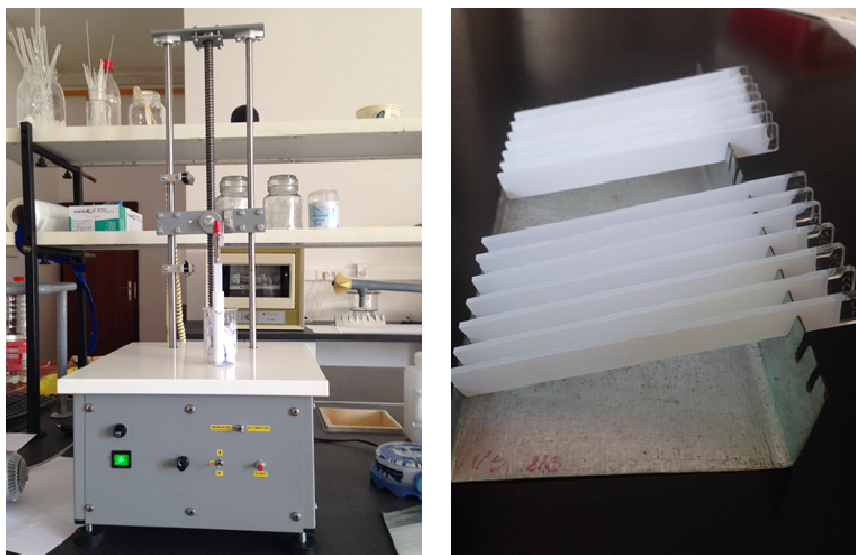
Cilj rada bio je ispitati učinkovitost termičke regeneracije imobiliziranog TiO_2 fotokatalizatora te odrediti optimalne uvjete regeneracije pri kojima se postiže najveća aktivnost fotokatalizatora. Aktivnost fotokatalizatora ispitivana je na razgradnji diklofenaka u vodenom mediju UV-A/ TiO_2 procesom uz dodatak vodikovog peroksida.

Plan rada je bio sljedeći:

- I. nanošenje tankog sloja fotokatalizatora (TiO_2) na staklene pločice tehnikom dubokog uranjanja „dip coating“
- II. provesti razgradnju DCF-a UV-A/ TiO_2 procesom uz dodatak vodikovog peroksida s imobiliziranim slojem TiO_2 fotokatalizatora
- III. provesti termičku regeneraciju fotokatalizatora prema punom faktorskom planu
- IV. testirati aktivnost regeneriranog fotokatalizatora razgradnjom DCF-a UV-A/ TiO_2 procesom uz dodatak vodikovog peroksida

I. nanošenje tankog sloja fotokatalizatora

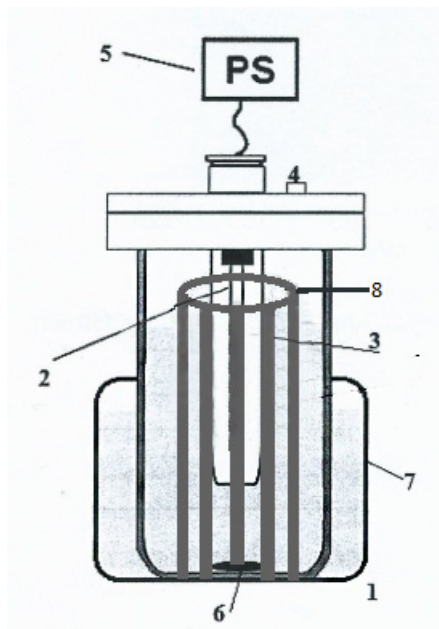
Nano TiO_2 fotokatalizator imobiliziran je na staklene nosače u obliku tankog filma. Kao nosač odabrane su staklene pločice dimenzija 93x10x1,9 mm zbog konfiguracije staklenog fotoreaktora. Postupak imobilizacije fotokatalizatora podrazumijevao je pripremu staklenih nosača (označavanje, pranje i vaganje), pripremu suspenzije odnosno sola²⁵, nanošenje sola na staklene pločice na „dip coateru“ (Slika 4.), sušenje na 200 °C u trajanju od jednog sata. Postupak je ponavljan 3 puta jer su istraživane fotokatalitičke pločice sa tri sloja katalizatora.



Slika 4. Uređaj za nanošenje tankog sloja, staklene pločice sa 3 sloja fotokatalizatora

II. razgradnja DCF-a UV-A/TiO₂ procesom uz dodatak vodikovog peroksida

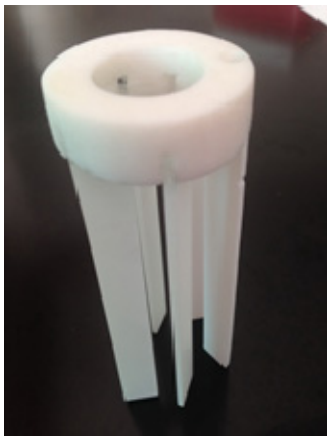
Ekperimenti su provedeni u staklenom fotoreaktoru (Slika 5.) volumena 0,10 L, a volumen ispitivane modelne otopine je iznosio 0,07 L.



Slika 5. Shema staklenog fotoreaktora s vodenim hlađenjem

Korištena aparatura sastojala se od reaktora i poklopca sa otvorom na čijoj je sredini bila okomito postavljena kvarcna kiveta u kojoj je bila smještena niskotlačna živina lampa (UV-A, 365 nm) UVP – Ultra-Violet Products, Cambridge, UK. Lampa je bila spojena na

izvor napajanja UVP – Ultra-Violet Products, Upland, CA, USA s frekvencijom 50/60 Hz, naponom $U = 230\text{ V}$ te jakosti struje $I=0,21\text{ A}$. Oko kvarcne kivete smješten je teflonski nosač katalitičkih pločica u koji se smješta 6 pločica (Slika 6.). Poklopac je sadržavao i otvor za uzimanje uzoraka iz kojeg su se uzorci vadili pomoću šprice. Kontinuirano hlađenje reakcijske smjese rashladnom vodom iz vodene kupelji omogućilo je provođenje eksperimenta pri konstantnoj temperaturi od $25,0 (+/-0,2)^\circ\text{C}$. Homogenost otopine osigurana je stalnim miješanjem pomoću magnetskog miješala.



Slika 6. Teflonski nosač sa šest pločica

Otopina DCF-a pripremana je odvagom $0,0636\text{ g}$ diklofenak-natrijeve soli. Izvagana količina je kvantitativno prenesena u odmjernu tikvicu volumena 2 L te nadopunjena destiliranom vodom. Razgradnja DCF-a UV-A/ TiO_2 procesom uz dodatak vodikovog peroksida provedena je pri pH 6 i koncentraciji oksidansa $c(\text{H}_2\text{O}_2)=2\text{ mM}$, ti reakcijski uvjeti iznađeni su kao optimalni u prethodnim istraživanjima²⁶. Nakon podešavanja pH vrijednosti, u fotoreaktor se umeću fotokatalitičke pločice na nosaču, poklopac i kvarcna kiveta. Zatim slijedi 30 min provođenja eksperimenta u „mraku“ s ciljem postizanja adsorpcijske ravnoteže. Istodobnim dodatkom H_2O_2 i uključivanjem UV-A lampe počinje fotokatalitički proces. Nakon 90 min HPLC analizom određena je koncentracija preostalog DCF-a.

III. termička regeneracija fotokatalizatora

Regeneracija fotokatalizatora provođena je termičkim postupkom. Pločice sa imobiliziranim slojem fotokatalizatora izložene su temperaturama od 200-400°C u mufolnoj peći u trajanju od 2-4 sata. Uvjeti provedbe procesa regeneracije utvrđeni su primjenom metode statističkog planiranja eksperimenata korištenjem punog faktorskog plana.

Postupak je podrazumijevao unošenje na zraku osušenih pločica sa korištenim fotokatalizatorom u mufolnu peć zagrijanu na određenu temperaturu. Nakon završetka regeneracije u slučaju 400°C regenerirane pločice su postupno hladene kako bi se spriječilo pucanje stakla i katalitičkog sloja uslijed nagle promjene temperature.

IV. testiranje aktivnosti regeneriranog fotokatalizatora razgradnjom DCF-a

Aktivnost regeneriranog fotokatalizatora ispitivana je u procesu razgradnje DCF-a u vodenom mediju UV-A/TiO₂ procesom uz dodatak vodikovog peroksida. Fotokatalitički proces provođen je prema postupku opisanom pod 3.3. II, no u ovom u slučaju koncentracija DCF-a određivana je tijekom provedbe procesa u slijedećim vremenima: -30, 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 i 90 minuta.

3.4. DIZAJN EKSPERIMENTA

Primjenom kombinacije empirijskog i statističkog pristupa provedena je procjena ključnih procesnih parametara (temperatura i vrijeme regeneracije) za regeneraciju TiO₂ fotokatalizatora korištenog za ragradnju DCF-a u UV-A/TiO₂ procesom uz dodatak vodikovog peroksida. Za razvoj eksperimentalnog plana primijenjen je puni faktorski plan eksperimenata (FFP) s dvije numeričke varijable na tri razine. Eksperimenti su uključivali kombiniranje dva numerička faktora (temperatura i vrijeme regeneracije) na tri razine vrijednosti (Tablica 1.).

Tablica 1. Puni faktorski plan eksperimenata sa dvije numeričke varijable na tri razine

| Procesni parametar | Kodirana vrijednost | Razina/raspon/vrste | | |
|--------------------|---------------------|---------------------|-----|-----|
| <i>numerički</i> | | -1 | 0 | 1 |
| temperatura (°C) | X_1 | 200 | 300 | 400 |
| vrijeme (h) | X_2 | 2 | 3 | 4 |

Za razvoj modela bilo je potrebno prirodne (nekodirane) nezavisne varijable prevesti u kodirane vrijednosti na razine odgovarajuće odabranom eksperimentalnom dizajnu, u našem slučaju tri razine (-1, 0 i 1). Odabrani utjecaji za regeneraciju fotokatalizatora koji se prate su temperatura (X_1) i vrijeme trajanja procesa (X_2) regeneracije.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj rada bio je istražiti učinkovitost termičkog procesa regeneracije imobiliziranog TiO_2 fotokatalizatora, aktivnost fotokatalizatora ispitivana je na razgradnji DCF-a vodi UV-A/ TiO_2 procesom uz dodatak vodikovog peroksida.

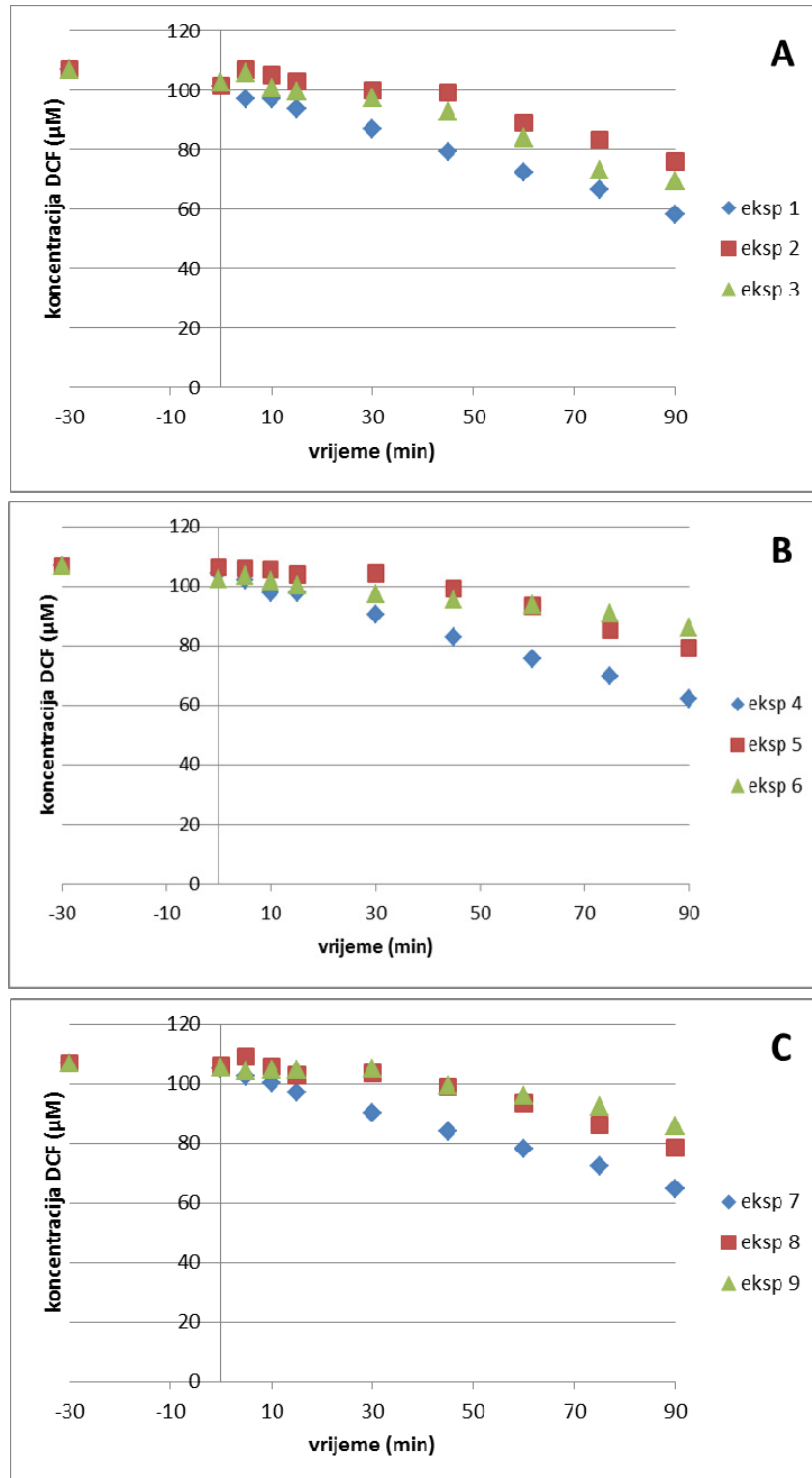
UV-A/ TiO_2 procesom uz dodatak vodikovog peroksida, nakon 90 minuta procesa postiže se uklanjanje diklofenaka od 80-90%. Zamijećena slaba ponovljivost rezultata može biti posljedica nejednoličnosti slojeva fotokatalizatora ali i mjernih pogrešaka uslijed tehničkih poteškoća s mjernim instrumentima s kojima smo se susreli tijekom provedbe eksperimentalnog rada.

Nakon provedbe fotokatalitičke razgradnje DCF-a u vodi, fotokatalizator je osušen na zraku te je provedena termička regeneracija. Matrica eksperimenata (Tablica 2) dobivena korištenjem punog faktorskog plana sa ciljem istraživanja utjecaja procesnih parametara (temperatura i vrijeme regeneracije) na aktivnost fotokatalizatora za uklanjanje DCF-a UV-A/ TiO_2 procesom uz dodatak vodikovog peroksida.

Tablica 2. Puni faktorski plan eksperimenta s dvije neovisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima za **M**, izmjerene i modelom predviđene vrijednosti odziva procesa

| eksp | Varijable | | | | Odziv, | |
|------|--------------------|--------|--------------------|-------|------------------|-------|
| | Varijabla 1, X_1 | | Varijabla 2, X_2 | | % uklanjanja DCF | |
| | kod | T (°C) | kod | t (h) | Obs | Pre |
| 1 | -1.00 | 200 | -1.00 | 2 | 45.47 | 45.09 |
| 2 | 0.00 | 300 | -1.00 | 2 | 29.07 | 32.30 |
| 3 | 1.00 | 400 | -1.00 | 2 | 35.16 | 32.32 |
| 4 | -1.00 | 200 | 0.00 | 3 | 41.85 | 39.93 |
| 5 | 0.00 | 300 | 0.00 | 3 | 25.83 | 24.75 |
| 6 | 1.00 | 400 | 0.00 | 3 | 19.37 | 22.37 |
| 7 | -1.00 | 200 | 1.00 | 4 | 39.62 | 41.92 |
| 8 | 0.00 | 300 | 1.00 | 4 | 26.47 | 24.33 |
| 9 | 1.00 | 400 | 1.00 | 4 | 19.71 | 19.55 |

Grafički prikaz rezultata dan je na Slici 7. gdje su prikazane koncentracije DCF-a za vrijeme trajanja procesa fotokatalize UV-A/TiO₂ procesom uz vodikov peroksid korištenjem regeneriranih pločica prema matrici eksperimenata.



Slika 7. Grafički prikaz uklanjanja DCF-a UV-A/TiO₂ procesom uz vodikov peroksid korištenjem regeneriranog fotokatalizatora (A: t_{reg}=2 h; B: t_{reg}=3 h; C: t_{reg}=4 h)

Provođenjem fotokatalitičke razgradnje DCF-a korištenjem regeneriranog fotokatalizatora postiže se uklanjanje DCF-a u rasponu od 19,7 – 45,5% (Tablica 2). Zamijećen je značajan pad aktivnosti regeneriranog fotokatalizatora u odnosu na svježi fotokatalizator. Iz grafičkog prikaza na Slici 7. možemo vidjeti da neovisno o trajanju procesa regeneracije (Slika 7 A, B i C) pri temperaturi regeneracije od 200°C fotokatalizator pokazuje najveću aktivnost za razgradnju DCF-a. Pločice regenerirane na 300°C pokazuju nešto slabiju aktivnost u odnosu na pločice regenerirane na 200°C. Dok su pločice tretirane na 400 °C pokazale najnižu fotokatalitičku aktivnost, što možemo pripisati i nastalim oštećenjima fotokatalitičkog sloja koja su bila zapažena prilikom vizualnog pregleda regeneriranih pločica sa fotokatalizatorom. U slučaju regeneracije pri 400°C uočene su pukotine na imobiliziranom sloju što je moglo dovesti do gubitka mase fotokatalizatora.

Kao što je i ranije navedeno aktivnost fotokatalizatora nakon procesa termičke regeneracije testirana je na uklanjanju DCF-a UV-A/TiO₂ procesom uz vodikov peroksid, stoga je % uklanjanja DCF-a odabran kao odziv istraživanog procesa. Provedena je višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odziv (Tablica 2.), što je rezultiralo polinomom (jednadžba (1)) koji predstavlja matematički model **M** za predviđanje ponašanja promatranog sustava:

$$Y=24.75 - 8.78 X_1 + 6.40 X_1^2 - 3.98 X_2 + 3.57 X_2^2 - 2.40 X_1X_2 \quad (1)$$

Provedena je analiza varijance ANOVA kao prvi test za procjenu sposobnosti razvijenog modela za opisivanje varijabilnosti podataka, odnosno njihove signifikantnosti. Rezultati analize su predstavljeni u Tablici 3. Na temelju izračunate vrijednosti Fischer *F*-testa koja za dobiveni model iznosi $p=0,0449$, možemo zaključiti da je **M** značajan, zbog navoda u literaturi koji drže da su modeli i/ili članovi modela značajni ukoliko im je vrijednost $p<0,05$.²⁷ Jedino član X_1 (temperatura regeneracije) zadovoljava taj uvjet, stoga možemo zaključiti da regeneracija fotokatalizatora značajno ovisi o temperaturi regeneracije, ali ne i o duljini trajanja regeneracije. Relativno visoki regresijski koeficijent ($R^2=0,9420$) u kombinaciji s relativno visokim korigiranim regresijskim koeficijentom ($R_{adj}^2=0,8455$) ukazuju na dobar odabir modela prilikom analize. Model opisuje 94,2% prikazanih podataka, a 5,8% može biti posljedica pogreške modela.

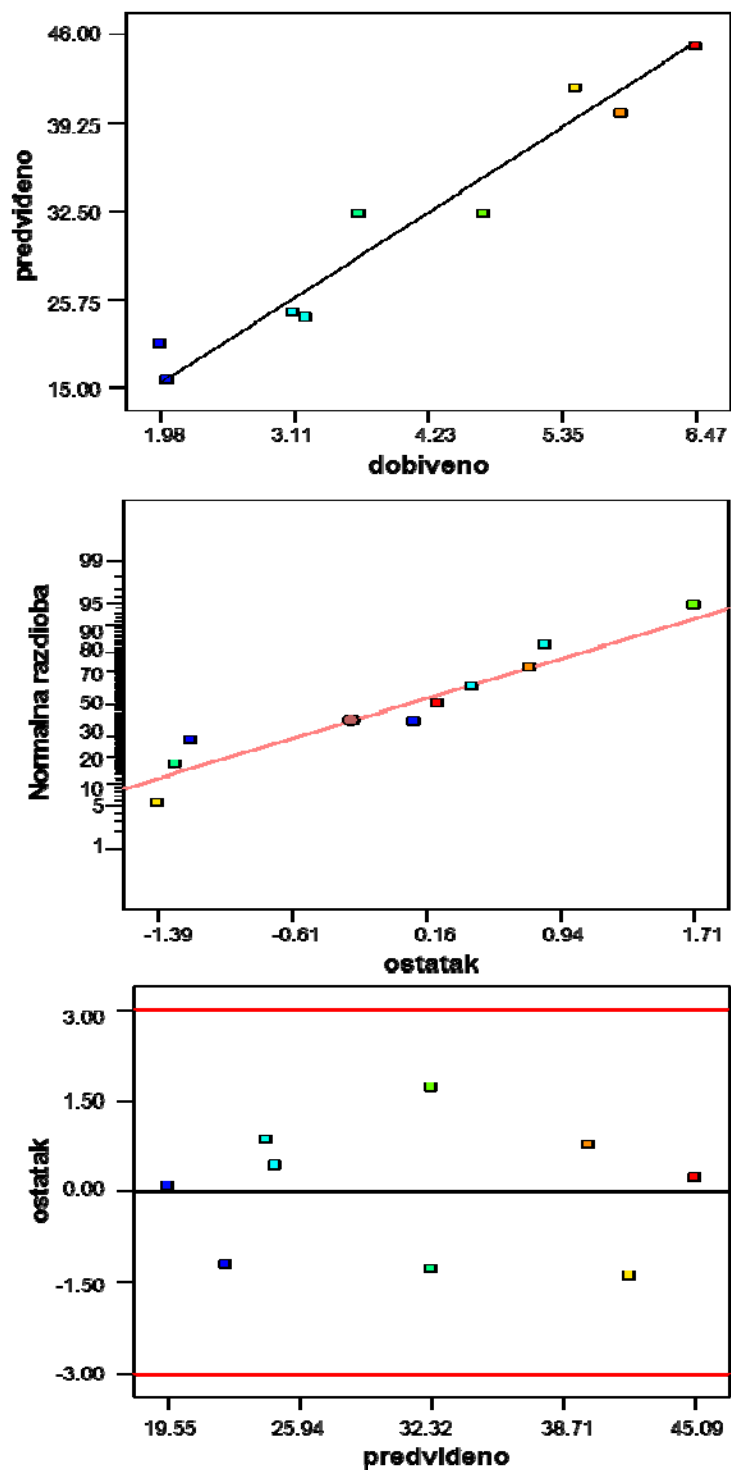
Tablica 3. Analiza varijance (ANOVA) metodom odzivnih površina za model **M** za predviđanje uklanjanja DCF-a UV-A/TiO₂ procesom nakon regeneracije TiO₂ katalizatora

| Faktori (kodirano) | Statistički podaci | | | | |
|-----------------------|--------------------|----|--------|----------|----------|
| | SS | df | MSS | <i>F</i> | <i>p</i> |
| Model | 688.63 | 5 | 137.73 | 9.75 | 0.0449* |
| X_1 | 462.94 | 1 | 462.94 | 32.78 | 0.0106* |
| X_1^2 | 82.02 | 1 | 82.02 | 5.81 | 0.0950 |
| X_2 | 95.21 | 1 | 95.21 | 6.74 | 0.0806 |
| X_2^2 | 25.47 | 1 | 25.47 | 1.80 | 0.2718 |
| $X_1 \times X_2$ | 22.98 | 1 | 22.98 | 1.63 | 0.2919 |
| Ostatak | 42.36 | 3 | 14.12 | | |
| Ukupno | 730.99 | 8 | | | |

* $p < 0.05$ se smatraju signifikantnima

Grafička procjena valjanosti modela provedena je ispitivanjem sukladnosti dobivenih i modelom predviđenih vrijednosti odziva (Slika 8. (A)). Točke su smještene blizu dijagonalne linije što upućuje na mala odstupanja. Grafički prikazi (Slika 8. (B) i (C)) ostatka u odnosu na normalnu razdiobu, te na predviđene vrijednosti, daju nam informacije o ponašanju modela. Na Slici 8. (B) vidljivo je da su točke smještene blizu dijagonalne linije što nas dovodi do zaključka da su pogreške normalno distribuirane i međusobno neovisne te da je greška varijance homogena i neovisna o ostacima.

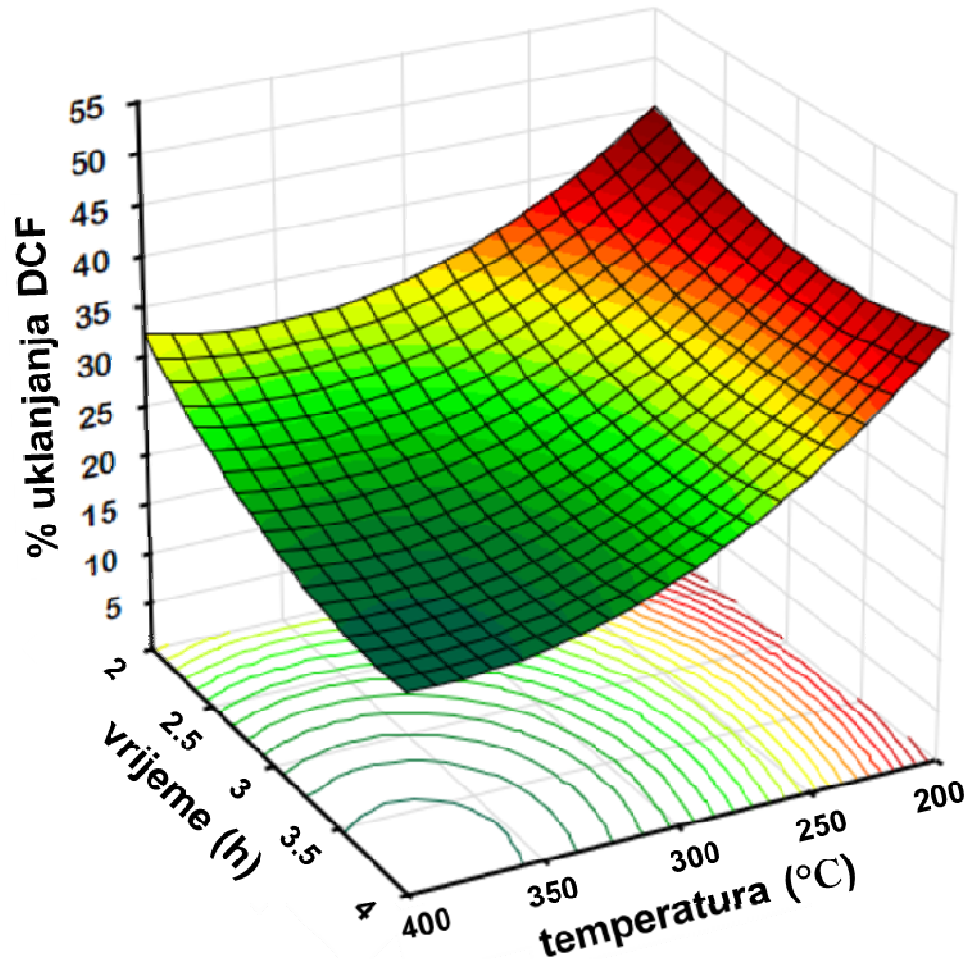
Graf na Slici 8. (C) testira pretpostavku konstante varijance. Točke su smještene unutar intervala od -1,3 do 1,7 (vrijednosti između -3 i +3 su donja i gornja granica detekcije) te nasumično razbacane što znači da nema značajnih odstupanja modela od eksperimenta.



Slika 8. Grafička procjena valjanosti modela M, 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

Trodimenzionalni (3D) prikaz odzivnih površina služi da bi se vidio kombinirani utjecaj studiranih parametara na učinkovitost procesa. Takav prikaz procesa istraživaniog u ovom radu dan je na Slici 9.



Slika 9. 3D dijagram odzivnih površina za utjecaj temperature i vremena na učinkovitost uklanjanja DCF-a nakon regeneracije TiO_2 katalizatora

Na 3D dijagramu iz oblika zakrivljene površine vidljivo je da na postotak uklanjanja DCF-a značajan utjecaj ima temperatura regeneracije, a slabije utječe vrijeme regeneracije. Pri temperaturi regeneracije od 200°C , postiže se najveći stupanj uklanjanja DCF-a, sa povišenjem temperature zamjećujemo pad učinkovitosti procesa. Vrijeme je manje utjecajan parametar procesa, u trajanju regeneracije od 2 sata primijećena je najveća učinkovitost procesa, produžetkom vremena regeneracije dolazi do laganog opadanja učinkovitosti. Možemo vidjeti da pri pojedinoj primijenjenoj temperaturi regeneracije možemo u cijelom vremenskom rasponu od 2 do 4 sata ne dolazi do značajne promjene u učinkovitosti procesa, što nam potvrđuje da je to manje utjecajan parametar procesa.

Optimalni uvjeti za postizanje maksimalne brzine razgradnje su određeni pomoću maksimuma polinoma drugog reda (jednadžba 1) korištenjem programskog paketa Mathematica 10.0. Maksimalan postotak uklanjanja DCF-a iznosi 45,08 i postiže upotrebom fotokatalitičkih pločica regeneriranih pri temperaturi od 200 °C u trajanju od 2 sata. Također usporedbom eksperimentalno određene vrijednosti uklanjanja DCF-a od 45,5% i modelom predviđene vrijednosti (45,1 %) možemo potvrditi da model **M** dobro opisuje istraživani sustav.

5. ZAKLJUČAK

Provedena je imobilizacija TiO_2 fotokatalizatora na staklene nosače tehnikom dubokog uranjanja. Imobilizirani fotokatalizator korišten je za uklanjanje DCF-a u vodi UV-A/ TiO_2 procesom uz dodatak vodikovog peroksida čime se postiže uklanjanje DCF-a od 80-90%. Provedena je termička regeneracija imobiliziranog fotokatalizatora, utjecaj parametara regeneracije (temperatura i vrijeme) istraživani su pomoću faktorskog plana FF3^2 . Aktivnost regeneriranog fotokatalizatora testirana je na uklanjanju DCF-a iz vode UV-A/ TiO_2 procesom uz dodatak vodikovog peroksida. Postignuto je uklanjanje DCF-a u rasponu od 19,7 - 45,5%. Razvijeni matematički model dobro opisuje sustav u ispitivanom području procesnih parametara, a valjanost modela potvrđena je i statističkom analizom. Pokazano je da na aktivnost fotokatalizatora temperatura ima veći utjecaj od vremena procesa regeneracije. Utvrđene su optimalne vrijednosti parametara procesa (temperatura regeneracije 200 °C i vrijeme trajanja 2 sata) pri kojima se postiže najveća učinkovitost uklanjanja DCF-a.

6. LITERATURA

1. Prašnički, S., Ekstrakcija farmaceutika iz sedimenta raspršenjem matice uzorka kroz čvrstu fazu, diplomski rad, FKIT, 2013.
2. Bujas, N., Antolić, J., Medić, Đ., Prijedlog Europskog zakonodavstva o dopuni liste prioritetnih i prioritarno opasnih tvari, Hrvatske vode, **86** (2013) 328-332
3. Rizzo, L., Meric, S., Kassinos, D., Guida, M., Russo, F., Belgiorno, V., Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays, Water Research, **43** (2009) 979-988
4. Vujević, D., Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesi, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2007
5. <http://www.livestrong.com/article/221368-types-of-environmental-pollutants/>
6. <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11270-005-3539-9>
7. <http://www.degremont.com/en/news/special-topics/what-are-micropollutants/>
8. <http://www.spurenstoffe.net/>
9. Bulat, M., Geber, J., Lacković, Z., Medicinska farmakologija, Zagreb, 1999.
10. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diclofenac.svg>
11. http://www.up.ethz.ch/education/term_paper/termpaper_hs07/JISKRA_rev_termpaper_hs07.pdf
12. Direktiva vijeća o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda (91/271/EEZ)
13. Strategija upravljanja vodama, Hrvatske vode, Zagreb, 2009
14. <http://info.grad.hr/res/odbfiles/1823/predavanja/2.6-pi.pdf>
15. Vrsaljko, D., Oprema u obradi voda, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2015.
16. <http://www.zelenaenergija.org/clanak/biolosko-prociscavanje-otpadnih-voda/410>
17. https://bib.irb.hr/datoteka/310370.KompletPhD_06_11.pdf
18. A. Lazar, M., Varghese, S., S. Nair, S., Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide, 2012., 581-582
19. Petric, D., Fotokataliza, Interna skripta, Univerzitet u Beogradu
20. Ibhaddon, A. O., Fitzpatrick, P., Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, 2013., 192.
21. <http://www2.intota.com/experts.asp?strSearchType=all&strQuery=catalyst+regenerati>
on

22. Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, FKIT, Zagreb, 2011., 394-396
23. Ramamurthy, V., S. Schanze, K., Molecular and Supramolecular Photochemistry – Semiconductor Photochemistry and Photophysics, Marcel Dekker, New York, 2003, 264
24. Settle, F.A.: Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Prentice Hall, 1997.
25. Kete, M., Pavlica, E., Fresno, F., Bratina, G., Štangar, U.L., Highly active photocatalytic coatings prepared by a low-temperature method, Environmental Science and Pollution Research, 21 (2014), 11238-11249
26. Juretić, D., Kovačić, M., Kušić, H., Lavrenčić Štangar, U., Lončarić Božić, A., Razgradnja farmaceutika u vodi UV-A/TiO₂ procesom, XXIV. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA, *Knjiga sažetaka* / Šime Ukić, Tomislav Bolanča(ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2015. 231-231 (poster,domaća recenzija,sažetak,znanstveni).
27. Myer, R.H., Montgomery D.C., Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Usign Designed Experiments, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, SAD, 2002.

ŽIVOTOPIS

Rođen 26. studenoga 1990. u Zagrebu. Maturirao 2009. godine u X. Gimnaziji „Ivan Supek“ u Zagrebu. Iste godine upisao preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva u Zagrebu. 2012. godine promijenio smjer studiranja u Ekoinženjerstvo na istome fakultetu. Stručnu praksu odradio u Dukat d.d. u Laboratoriju za kontrolu kvalitete.