

Utjecaj termičke regeneracije fotokatalizatora na razgradnju diklofenaka u vodi TiO₂/FeZSM5 procesom uz simulirano sunčevo zračenje

Markus Marinić, Matea

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:934043>

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

Matea Markus Marinić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Matea Markus Marinić

Utjecaj termičke regeneracije fotokatalizatora na razgradnju diklofenaka u vodi
TiO₂/FeZSM5 procesom uz simulirano sunčevo zračenje

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

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

izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

doc. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Kušiću na velikoj pomoći i stručnim savjetima prilikom izrade ovog rada.

Hvala i dr. sc. Subhanu Salaehu na pomoći prilikom rada na eksperimentalnom dijelu.

Zahvaljujem se svojim kolegicama Tanji, Martini i Renati na pomoći tijekom studiranja.

Iskrenu zahvalu uputila bih svojim roditeljima i sestri na razumijevanju i velikoj podršci koju su mi pružili tijekom studiranja.

Hvala Suzani i Višeboru na pruženoj pomoći.

Na kraju, zahvaljujem se svojoj kćeri Rei na strpljenju i svom suprugu Dini na velikoj potpori i svim trenucima u kojima je bio uz nju kad ja nisam mogla.

SAŽETAK

Povećanjem broja stanovnika razvija se industrija, što uzrokuje nastajanje sve veće količine otpada koji može narušiti biološku ravnotežu ekosustava. Poseban problem predstavljaju industrijske otpadne vode zbog toga što sadrže teške metale i teško razgradive toksične organske spojeve uključujući i farmaceutike. Farmaceutici su dizajnirani s ciljem specifičnog djelovanja u biološkim ekosustavima te ukoliko dospiju u okoliš, predstavljaju problem zbog mogućeg štetnog djelovanja. Glavna prednost farmaceutskih otpadnih voda je poznati sastav, zbog kojeg je omogućena ciljana obrada takve vode te uklanjanje njezinih karakterističnih onečišćivala. Kao najbolje metode pokazale su kemijske metode u koje se ubrajaju napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOP). Ti procesi se ubrajaju grupu niskootpadnih ili bezotpadnih tehnologija obrade otpadnih voda pa se njihovom primjenom smanjuje potreba za sekundarnom obradom. U napredne oksidacijske procese ubraja se fotokataliza.

U ovom radu ispitan je utjecaj termičke reaktivacije $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ fotokatalizatora na razgradnju diklofenaka u vodenom mediju pod simuliranim sunčevim zračenjem. Diklofenak se uklanjao u dva ciklusa: prije i nakon termičke reaktivacije te su uspoređivani rezultati oba ciklusa. U eksperimentima provedenim s fotokatalizatorom termički reaktiviranim na $300\text{ }^\circ\text{C}$, uklanjanje DCF-a nakon fotokatalitičkog postupka veće je od onog dobivenog korištenjem fotokatalizatora prije reaktivacije, bez obzira na trajanje termičke reaktivacije. Može se pretpostaviti da se termičkom obradom pri $300\text{ }^\circ\text{C}$ poboljšala aktivnost tankih slojeva $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ povećavajući kristalnost amornog TiO_2 kao vezivne komponente. Potom su utvrđene vrijednosti parametara termičke reaktivacije kojima se dobiva najveća aktivnost $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ u ciklusu ponovnog korištenja. U tu svrhu su provedeni eksperimenti reaktivacije pri različitim uvjetima odnosno pri različitim temperaturama i u različitom trajanju. Izračunom je dobiveno da su $T=280\text{ }^\circ\text{C}$ i $t=220\text{ min}$ optimalne vrijednosti za uklanjanje najviše diklofenaka u drugom ciklusu.

Ključne riječi: obrada voda, fotokataliza, termička reaktivacija fotokatalizatora

SUMMARY

Growing population and industry development increase production of waste that can disrupt the biological balance of the ecosystem. A special problem is industrial wastewater because it contains heavy metals and hardly degradable toxic organic compounds, including pharmaceuticals. Pharmaceuticals are designed to have a specific activity in biological ecosystems and if they get into the environment, they represent an issue due to their possible harmful effects. The main advantage of pharmaceutical wastewater is its known composition, which provides targeted treatment of such water and removal of its characteristic pollutants. The best methods for pharmaceutical removal are chemical methods which include advanced oxidation processes, AOP. These processes are among a group of low-waste and wasteless technologies for wastewater treatment. Their use reduces the need for secondary treatment. Photocatalysis is one of the advanced oxidation processes.

In this paper, the influence of thermal reactivation of $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ photocatalyst on the degradation of diclofenac in aqueous media, under simulated solar radiation, was studied. Diclofenac removal was conducted in two cycles: using fresh immobilized $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ and thermally reactivated. The results of both cycles were compared. In experiments performed with a photocatalyst thermally reactivated at 300 °C, DCF removal after photocatalytic process was higher in comparison to fresh photocatalyst, regardless of the duration of thermal reactivation. It can be assumed that thermal treatment at 300 °C improved the activity of $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ thin films by enhancing the crystallinity of amorphous TiO_2 as a binder component. Further, values of thermal reactivation parameters which provide the largest activity of $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ in reuse cycle were determined. For this purpose, experiments of reactivation were conducted under different conditions (at different temperature and for different duration). The calculation yielded $T=280$ °C and $t=220$ min as optimal DCF removal conditions in reuse cycle.

Keywords: water treatment, photocatalysis, thermal reactivation of photocatalyst

SADRŽAJ

| | |
|---|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. ONEČIŠĆENJE VODA | 2 |
| 2.1.1. Prioritetne tvari..... | 2 |
| 2.1.2. Otpadne vode onečišćene farmaceuticima | 4 |
| 2.1.3. Diklofenak..... | 5 |
| 2.2. OBRADA OTPADNIH VODA..... | 7 |
| 2.3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI..... | 9 |
| 2.3.1. Fotokataliza | 13 |
| 2.3.1.1. TiO_2 -FeZ fotokatalizator..... | 17 |
| 2.3.1.2. Reaktivacija fotokatalizatora..... | 22 |
| 2.4. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA | 24 |
| 2.4.1. Metoda odzivnih površina | 24 |
| 2.4.2. Eksperimentalni plan..... | 26 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 27 |
| 3.1. KEMIKALIJE | 27 |
| 3.2. INSTRUMENTI..... | 27 |
| 3.3. ANALITIČKE METODE..... | 28 |
| 3.3.1. Visokoučinkovita tekućinska kromatografija (HPLC analiza) | 28 |
| 3.3.2. Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC analiza) | 28 |
| 3.4. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA | 30 |
| 3.4.1. Imobilizacija tankih filmova TiO_2 -FeZ fotokatalizatora | 30 |
| 3.4.2. Istraživanje aktivnosti TiO_2 -FeZ fotokatalizatora pod simuliranim sunčevim zračenjem | 32 |
| 3.4.3. Termička reaktivacija TiO_2 -FeZ fotokatalizatora..... | 33 |
| 3.5. DIZAJN EKSPERIMENTA..... | 34 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 35 |
| 5. ZAKLJUČAK | 48 |

1. UVOD

Povećanjem broja stanovnika razvija se industrija, što uzrokuje nastajanje sve veće količine otpada koji može narušiti biološku ravnotežu ekosustava i dovesti u pitanje njihov opstanak. Poseban problem predstavljaju industrijske otpadne vode zbog toga što sadrže teške metale i teško razgradive toksične organske spojeve. Ispuste li se takve otpadne vode bez prethodne obrade u prirodne prijamnike, kao što su rijeke, jezera i mora, mogu ugroziti prirodne procese samopročišćavanja i negativno utjecati na zdravlje ljudi, biljni i životinjski svijet te njihova staništa. Prije nego li se otpadne vode ispuste u okoliš, potrebno ih je obraditi na odgovarajući način kako bi se zadovoljili zakonom propisani uvjeti i vrijednosti graničnih emisija. Zbog toga je pročišćavanje industrijskih otpadnih voda potreba koja daje poticaj razvoju novih tehnologija obrade.

Usprkos pozitivnoj namjeni farmaceutika, za liječenje i sprječavanje bolesti, danas se, zbog zakonski nereguliranih graničnih vrijednosti emisija i nedovoljno poznatog utjecaja na okoliš i ljudsko zdravlje, svrstavaju u skupinu tzv. „novih onečišćujućih tvari“. Dizajnirani su s ciljem specifičnog djelovanja u biološkim ekosustavima te ukoliko dospiju u okoliš, predstavljaju problem zbog mogućeg štetnog djelovanja. Glavnina onečišćujućih tvari ispušta se u okoliš iz industrijskih postrojenja za farmaceutsku proizvodnju. Glavna prednost farmaceutskih otpadnih voda je poznati sastav, zbog kojeg je omogućena ciljana obrada takve vode te uklanjanje njezinih karakterističnih onečišćivala. Obrada farmaceutskih otpadnih voda provodi se fizikalno–kemijskim, elektrokemijskim ili biološkim postupcima. Kao najbolje metode pokazale su kemijske metode u koje se ubrajaju napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOP) koji uključuju kemijske, fotokemijske, katalitičke, fotokatalitičke i procese s visoko naponskim električkim pražnjenjem. Ti procesi se ubrajaju grupu niskootpadnih ili bezotpadnih tehnologija obrade otpadnih voda pa se njihovom primjenom smanjuje potreba za sekundarnom obradom. Primjena naprednih oksidacijskih tehnologija za rješavanje problematike otpadnih voda u skladu je s načelima održivog razvitka.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ONEČIŠĆENJE VODA

Onečišćenje vodenog okoliša predstavlja jedan od najvećih negativnih utjecaja čovječanstva na okoliš. Porast broja stanovnika, urbanizacija, pojačan industrijski razvoj i razvoj poljoprivrede neki su od uzroka koji su doveli do povećanog odlaganja teških metala, radioaktivnih elemenata, organskih toksičnih spojeva i lijekova u okoliš.¹

Postoji više vrsta onečišćenja voda. Svako od tih onečišćenja ima različiti utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi. Neke vrste onečišćivala su:

- hranjiva (spojevi dušika i fosfora) i organske tvari koje uzrokuju pojačani rast aerobnih algi
- mineralne soli (kloridi, sulfati) i otrovi
- organska onečišćivala
- mikroorganizmi iz otpada
- radioaktivne tvari
- suspendirane čestice
- fizikalno–kemijske promjene, npr. toplinsko onečišćenje, promjena kiselosti ili boje vode²

2.1.1. Prioritetne tvari

Postupkom prioritizacije pojedine tvari se svrstavaju na popise prema opasnosti koju predstavljaju za vodeni okoliš i prema njihovom utvrđenom prisustvu u vodama. Navedeni postupak uključuje usporedbu fizikalno–kemijskih, ekotoksikoloških i PBT (postojanost u okolišu–nerazgradljivost, bioakumulacija i toksičnost) svojstava tvari, posebice uzimajući u obzir utjecaj na ljudsko zdravlje. U prioritetne tvari ubrajaju se industrijske kemikalije: perfluorooktansulfonska kiselina (PFOS), heksabromociklododekan (HBCDD); aktivne tvari sredstava za zaštitu bilja: aklonifen, bifenoks, cipermetrin, dikofol, heptaklor, kinoksifen; aktivne tvari biocida: cibutrin, diklorvos, terbutrin; sredstva za osobnu higijenu; teški metali i nus–produkti sagorijevanja: dioksini, poliklorirani bifenili (PCB). Definirane su u Direktivi 2013/39/EU.

Tablica 1. Popis prioritetnih tvari, Direktiva 2013/39/EU

| Br. | CAS broj | Naziv prioritetne tvari |
|-----|--------------------|--|
| 1 | 15972-60-8 | Alaklor |
| 2 | 120-12-7 | Antracen |
| 3 | 1912-24-9 | Atrazin |
| 4 | 71-43-2 | Benzen |
| 5 | ne primjenjuje se | Bromirani difenileteri |
| 6 | 7440-43-9 | Kadmij i spojevi kadmija |
| 7 | 85535-84-8 | C10–13 Kloralkani |
| 8 | 470-90-6 | Klorfeninfos |
| 9 | 2921-88-2 | Klorpirifos (klorpirifos–etil) |
| 10 | 107-06-2 | 1,2–dikloreten |
| 11 | 75-09-2 | Diklorometan |
| 12 | 117-81-7 | Di(2–etilheksil)–ftalat (DEHP) |
| 13 | 330-54-1 | Diuron |
| 14 | 115-29-7 | Endosulfan |
| 15 | 206-44-0 | Fluoranten |
| 16 | 118-74-1 | Heksaklorbenzen |
| 17 | 87-68-3 | Heksaklorbutadien |
| 18 | 608-73-1 | Heksaklorcikloheksan |
| 19 | 34123-59-6 | Izoproturon |
| 20 | 7439-92-1 | Olovo i spojevi olova |
| 21 | 7439-97-6 | Živa i spojevi žive |
| 22 | 91-20-3 | Naftalen |
| 23 | 7440-02-0 | Nikal i spojevi nikla |
| 24 | ne primjenjuje se | Nonilfenol |
| 25 | 140-66-9 | Oktilfenol |
| 26 | 608-93-5 | Pentaklorbenzen |
| 27 | 87-86-5 | Pentaklorfenol |
| 28 | ne primjenjuje se | Poliaromatski ugljikovodici (PAH) |
| 29 | 122-34-9 | Simazin |
| 30 | ne primjenjuje se | Tributilkositrovi spojevi |
| 31 | 12002-48-1 | Triklorbenzeni |
| 32 | 67-66-3 | Triklormetan |
| 33 | 1582-09-8 | Trifluralin |
| 34 | 115-32-2 | Dikofol |
| 35 | 1763-23-1 | Perfluorooktansulfonska kiselina i njezini derivati (PFOS) |
| 36 | 124495-18-7 | Kinoksifen |
| 37 | ne primjenjuje se | Dioksini i spojevi poput dioksina |
| 38 | 74070-46-5 | Aklonifen |
| 39 | 42576-02-3 | Bifenoks |
| 40 | 28159-98-0 | Cibutrin |
| 41 | 5315-07-8 | Cipermetrin |
| 42 | 62-73-7 | Diklorvos |
| 43 | ne primjenjuje se | Heksabromociklododekan (HBCDD) |
| 44 | 76-44-87/1024-57-3 | Heptaklor i heptaklor epoksid |
| 45 | 886-50-0 | Terbutrin |

Kako je onečišćenje vode i tla ostacima i produktima razgradnje farmaceutskih spojeva rastući problem okoliša i utjecaja na zdravlje ljudi, prvenstveno zbog njihovih svojstava i kontinuiranog unošenja u okoliš, tijekom postupka prioritizacije, na listi su se našla sljedeća tri farmaceutika: diklofenak (CAS 15307-79-6), 17- β estradiol (E2) (CAS 50-28-2) i 17- α etinilestradiol (EE2) (CAS 57-63-6). Prilikom procedure donošenja nove direktive o prioritetnim tvarima navedeni su spojevi ispušteni s popisa, ali je određeno da će se naći na prvom popisu praćenja (watch list) tvari koje će se pratiti u svim državama članicama EU. Tako će se prikupiti podatci kojima bi se učinkovitije mogli odrediti učinci lijekova na okoliš.^{3,4,5}

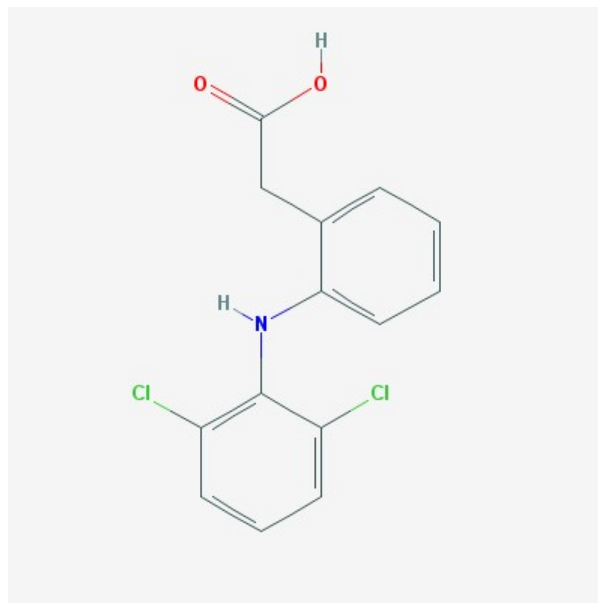
2.1.2. Otpadne vode onečišćene farmaceuticima

Ulazak farmaceutika u okoliš moguć je iz više izvora, pri čemu se većina onečišćujućih tvari ispušta iz industrijskih postrojenja za farmaceutsku proizvodnju, postrojenja za obradu komunalnih otpadnih voda, bolnica, životinjskih farmi i odlagališta. Farmaceutici koji se pojavljuju u okolišu su nesteroidni i protuupalni lijekovi, antibiotici, antikonvulzivi i drugi. Procesne otpadne vode farmaceutске industrije složenog su sastava, opterećene su visokim sadržajem organske i anorganske tvari te ih karakteriziraju visoke vrijednosti ukupno otopljenog ugljika (UOU), KPK (kemijska potrošnja kisika) i BPK (biokemijska potrošnja kisika), vodljivosti, a često i toksičnosti. Njihov sastav ovisi o polaznoj sirovini, tehnološkim postupcima i procesima te otpadnim produktima. Specifična onečišćivala koja mogu dospjeti u otpadne vode iz farmaceutске proizvodnje su organska otapala, katalizatori, aditivi, neizreagirani reaktanti, međuprodukti te ostaci aktivnih farmaceutskih tvari. Zbrinjavanje takvih voda vrlo je specifično i složeno te redovito zahtijeva kombinaciju fizikalno-kemijskih, kemijskih kao i bioloških postupaka.^{6,7}

U površinske i podzemne vode farmaceutici dopijevaju putem kanalizacijskog sustava zbog toga što klasične metode i korišteni uređaji za obradu otpadnih voda nisu učinkoviti za njihovo uklanjanje.

2.1.3. Diklofenak

Diklofenak (DFC), po IUPAC-u 2-[(2,6-diklorfenil)amino]feniloctena kiselina, je derivat feniloctene kiseline čija je struktura prikazana na Slici 1. To je djelatna tvar mnogih pripravaka koja pripada skupini tzv. nesteroidnih protuupalnih lijekova. Djeluje protiv boli (analgetski), protiv upale (protuupalno) i snižava povišenu tjelesnu temperaturu (antipiretski učinak). Namijenjen je za liječenje svih oblika reumatskih bolesti i olakšavanje različitih bolova. Dostupan je u različitim oblicima, kao sastavni dio komercijalnih pripravaka, npr. Voltaren, Allvoran, Diclo-Phlogont, Monoflam, Naklofen i drugi.



Slika 1. Strukturna formula diklofenaka

Tablica 2. Svojstva diklofenaka

| | |
|-----------------------------|----------------------------|
| empirijska formula | $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ |
| molarna masa | 296,1519 g/mol |
| pKa, konstanta disocijacije | 4,15 |
| log Kow | 4,51 |
| topljivost (25 °C) | 2,37 mg/l |
| tlak pare (25 °C) | $6,14 \cdot 10^{-8}$ mm Hg |
| temperatura tališta | 156–158 °C |

Zbog sigurnosti i visoke učinkovitosti, diklofenak se često upotrebljava te je zbog toga jedan od najčešće detektiranih farmaceutika u okolišu. U prirodne vode najvećom mjerom dopijeva putem kanalizacijskog sustava jer uobičajeni uređaji za obradu otpadnih voda nisu učinkoviti za uklanjanje farmaceutika, pa tako i diklofenaka. Diklofenak se pokazao kao nepostojan i brzo razgradiv u rijekama i jezerima, ali zbog konstantnog dotoka u vodni okoliš, smatra se stalno prisutnim. Kada diklofenak dopije u vodni okoliš, dolazi do mnogih reakcija i transformacijskih procesa koji smanjuju njegovu koncentraciju, kao što su: biorazgradnja, bioakumulacija, biomagnifikacija, kemijska degradacija, fotodegradacija, adsorpcija na čestice i sediment, taloženje, isparavanje i drugi.

Za polarne farmaceutike s vrijednosti koeficijenta raspodjele oktanol–voda ($\log K_{ow}$) ispod 4,5 bioakumulacija je nevažan proces. Kako diklofenak ispunjava samo taj uvjet (Tablica 2.), značajnost procesa bioakumulacije i biomagnifikacije je upitna. Diklofenak je kiselina koja se u vodnom okolišu pojavljuje u ioniziranom stanju, kao anion, što objašnjava visoku topljivost i nisku hlapljivost. S obzirom da je diklofenak dizajniran za oralnu primjenu, u strukturi ne posjeduje funkcionalne skupine koje su osjetljive na kemijske reakcije kao što je hidroliza. Zbog toga se ne očekuju kemijske reakcije u vodnom okolišu. Kako diklofenak nije pronađen u sedimentima u jezerima, pokazalo se da je sedimentacija nevažna za uklanjanje diklofenaka. S obzirom na navedena svojstva, najučinkovitiji procesi uklanjanja diklofenaka iz prirodnih voda su biodegradacija i fotodegradacija.⁸

2.2. OBRADA OTPADNIH VODA

Izbor postupaka pročišćavanja kojima će se obraditi otpadna voda prije ispuštanja u prirodni prijemnik ovisi o vrsti otpadne vode i potrebnoj kakvoći vode na mjestu ispuštanja. U većini slučajeva riječ je o kombinaciji više postupaka kako bi krajnji rezultati bili što bolji.

Postupci kojima se obrađuje otpadna voda su:

- fizikalni i fizikalno–kemijski
- biološki
- kemijski

Mehanička obrada je oblik fizikalnih postupaka koja obuhvaća uklanjanje plivajućih krupnih predmeta koji se zadržavaju na rešetkama ili na situ. Daljnji postupak obuhvaća taloženje šljunka i pijeska i odvajanje lakih čestica flotacijom odnosno isplivavanjem. Navedena dva postupka mogu se odvijati istodobno u pjeskolovu–mastolovu ili odvojeno. Svrha provedbe ovih postupaka, koji se još nazivaju prethodni postupci pročišćavanja, je priprema za sljedeći stupanj obrade.

Ostali fizikalni i fizikalno–kemijski postupci nazivaju se još i primarnim postupcima pročišćavanja. U njih se ubrajaju:

- filtriranje, propuštanje kroz poroznu sredinu u kojoj se zadržavaju krute čestice i mikroorganizmi
- adsorpcija na čvrsti adsorbens (aktivni ugljen)
- aeracija, provođenje plina iz plinovite faze u tekuću i obrnuto
- inverzna osmoza, izdvajanje otopina (desalinizacija vode)
- destilacija
- neutralizacija, promjena pH vrijednosti (dodavanjem kiselina ili lužina)
- flokulacija (pahuljičenje), spajanje raspršenih čestica u veće, taložive pahulje dodatkom flokulanata
- koagulacija (zgrušavanje), dodavanje kemijskih tvari da bi se ubrzalo taloženje
- kemijska precipitacija, uklanjanje otopljenih sastojaka dodatkom drugih otopina uslijed čega dolazi do reakcije i taloženja
- ionska izmjena, postupak zamjene iona između ionskog izmjenjivača i otopine elektrolita

Za biološko pročišćavanje vode upotrebljava se aktivnost mikroorganizama, najčešće bakterija. U uređaju za biološko pročišćavanje stvara se ekosustav koji se sastoji od više grupa organizama u različitoj fazi razvoja što ovisi o sadržaju i koncentraciji hrane (supstrata) te o koncentraciji i starosti mulja (biomase). Najčešće upotrebljavani postupci biološkog pročišćavanja su:

- uređaji s aktivnim muljem—sastoje se od biološkog bazena s aktivnim muljem u lebdećoj fazi te taložnika za odvajanje mulja prije ispuštanja vode u prirodni prijemnik
- biološki filtri (prokapnici)—sastoje se od spremnika s ispunom (aktivni ugljen, kamen, drozga, sintetska ispuna) uz biološki sloj na površini ispune; u ovoj izvedbi nužni su prethodni taložnik za zahvaćanje suspendiranih tvari i naknadni taložnik za odvajanje mulja iz vode prije njezina ispuštanja u prirodni prijemnik
- lagune—bazeni u zemlji s namjenom pročišćavanja vode u kojima se uz biološke odvijaju i fizikalni procesi taloženja i isplivavanja; lagune mogu biti aerobne, anaerobne, fakultativne i ozračene; otpadne vode iz laguna mogu se upotrijebiti za navodnjavanje polja, livada i šumskih površina ili preko filtarskih polja ispustiti u tlo

Ovi postupci ubrajaju se u sekundarnu obradu.

U kemijske postupcima obrade voda dolazi do promjene kemijskog sastava. Tu se ubraja:

- oksidacija, uklanjanje sastojaka iz vode oksidansima (klor, klorov dioksid, ozon, vodikov peroksid)^{9,10}

2.3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Napredni oksidacijski procesi su procesi koji uključuju dovođenje kemijske, električne ili energije zračenja u kemijske reakcijske sustave pri čemu nastaju reaktivni hidroksilni radikali ($\bullet\text{OH}$) i druge reaktivne vrste ($\text{H}\bullet$, $\text{HO}_2\bullet$, $\text{O}\bullet^-$, $\text{O}_2\bullet^-$). To su čestice s visokim oksidacijskim potencijalom koje brzo i neselektivno reagiraju s većinom organskih tvari pri uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. Zbog vrlo visokog oksidacijskog potencijala koji posjeduju, $\bullet\text{OH}$ radikali su primarni oksidansi i najčešće se primjenjuju. Njihove reakcije najčešće uključuju adiciju, transfer elektrona i oduzimanje vodikovog atoma. Napredni oksidacijski procesi često uključuju kombinaciju jakog oksidansa, kao na primjer O_3 i H_2O_2 , katalizatora (prijelazni metalni ioni) te UV zračenja ili ultrazvuka, ili kombinaciju UV zračenja i (foto)katalizatora.

S obzirom na nastajanje $\bullet\text{OH}$ radikala (pod utjecajem kemijske, električne, mehaničke ili energije zračenja) napredni oksidacijski procesi mogu se podijeliti u nekoliko skupina:

- kemijski procesi—uključuju Fentonove (oksidacija s vodikovim peroksidom katalizirana željezovim solima, $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$) i Fentonu slične procese ($\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe(0)/H}_2\text{O}_2$) te procese koji se zasnivaju na primjeni ozona, O_3 (ozonoliza)
- fotooksidacijski i fotokatalitički procesi—proces koji se provode uz UV zračenje (ili sunčevo zračenje) i prisutnost jakih oksidansa (H_2O_2 , O_3) i fotokatalizatora (TiO_2 , ZnO , Fe(III))
- električni procesi—proces koji gdje $\bullet\text{OH}$ radikali nastaju in-situ pod djelovanjem električne energije (visokonaponsko električno pražnjenje)
- mehanički procesi—proces koji gdje $\bullet\text{OH}$ radikali nastaju in-situ pod djelovanjem mehaničke energije (ultrazvuk)

Od naprednih oksidacijskih procesa najčešći su: oksidacija vodikovim peroksidom katalizirana željezovim solima (Fentonov proces), ozonom (ozonoliza), fotokataliza uz titanov (IV) oksid, elektrokemijska oksidacija, "mokra" oksidacija, radioliza vode i visokonaponsko električno pražnjenje.

Fentonov proces temelji se na oksidaciji Fentonovim reagensom (oksidativna smjesa vodikovog peroksida i neke željezove (II) soli kao katalizatora). Osnova za primjenu ovog procesa u obradi otpadnih voda je oksidacija željezovog (II) u željezov (III) ion uz prisustvo vodikovog peroksida pri čemu nastaju hidroksilni radikali koji razgrađuju organsku tvar.

Oksidacijska jakost sustava Fentonovog tipa može se znatno poboljšati ozračivanjem s UV ili UV/VIS svjetlošću (foto-Fentonov proces). Ovim procesom povećava se količina nastalih hidroksilnih radikala.

Oksidacija ozonom primjenjuje se dugi niz godina, osobito za pripremu pitke vode. No, taj se proces sam po sebi ne ubraja u AOP-e, već se razgradnja onečišćivala provodi molekularnim ozonom. Dodatak vodikovog peroksida ili UV zračenje u značajnijoj mjeri ubrzavaju raspad ozona i nastaju hidroksilni radikali.

UV zračenje je osnova nekoliko kemijskih oksidacijskih procesa u kojima pod djelovanjem ultraljubičastih zraka nastaju slobodni radikali, koji u procesu omogućavaju visok stupanj razgradnje onečišćivala. UV zračenje se najčešće upotrebljava za dezinfekciju vode. Njegova upotreba za izravnu fotooksidaciju organskih tvari u vodenim otopinama vrlo je ograničena jer organske tvari moraju učinkovito apsorbirati svjetlo potrebno za fotodisocijaciju. UV fotoliza onečišćivala važna je u slučajevima gdje su reakcije hidroksilnih radikala spore, npr. visoko fluorirani ili klorirani zasićeni spojevi mogu biti djelotvorno uklonjeni nakon homolitičkog cijepanja veze ugljik-halogen.

Hidroksilni radikal može najjednostavnije nastati iz vodikovog peroksida direktnim fotokemijskim procesom. Hidroksilni radikal dobiven na taj način reagira sa supstratom.

Mehanizam elektrokemijskog procesa obrade može se prikazati kao anodna oksidacija organskog spoja koja uključuje izravno premještanje jednog elektrona iz organske molekule do elektrode čime nastaje radikal-kation, koji uz gubitak protona daje radikal.

Za oksidaciju određene komponente primjenom "mokre" oksidacije koriste se voda s otopljenim kisikom na povišenim temperaturama i tlakovima te zrak u heterogenom plinsko-kapljevitom sustavu. Korištenjem zraka za oksidaciju, veća je brzina reakcije između otopljenog kisika i organske tvari u vodi. Kao katalizatori koriste se ioni metala jer omogućuju rad na nižim temperaturama i tlakovima. Povišena temperatura dovodi do nastajanja hidroksilnih i vodikovih radikala pri disocijaciji vode i atomarnog kisika iz disociranog otopljenog kisika, koji može reagirati s vodom i kisikom dajući vodikov peroksid i ozon.

Djelovanjem ultrazvučnih valova na vodenu otopinu nastaju slobodni radikali kao što su atomarni vodik i hidroksilni radikali. Ozračivanjem vode visokom energijom ionizirajućeg zračenja također nastaju radikali i različite molekulske vrste.

Visokonaponsko električno pražnjenje učinkovito je za uklanjanje i razgradnju mnogobrojnih organskih onečišćivala. Ovaj postupak koristi visoki napon za proizvodnju električnog pulsa u vodi između elektrode oblika igle i ravne pločaste elektrode–uzemljenja. Kada se postigne kritična vrijednost napona nastaje "corona" ili pražnjenje poput iskre zbog čega u vodi nastaju radikalske i ionske čestice.

Prednost AOP–a u usporedbi s klasičnim procesima obrade voda je to da se tim procesima može postići mineralizacija organskih onečišćivala u otpadnim vodama uz malo ili gotovo nikakvo nastajanje sekundarnog otpada. Također, prednost AOP–a je vrlo visok redoks potencijal hidroksilnih radikala (Tablica 3.) kao i njihova neselektivnost naspram organskih onečišćivala (Tablica 4.).

Tablica 3. Oksidacijski potencijali oksidacijskih sredstava

| OKSIDANS | STANDARDNI OKSIDACIJSKI POTENCIJAL (V) |
|--|--|
| fluor, F ₂ | 3,0 |
| hidroksilni radikal, •OH | 2,8 |
| sulfatni radikal, SO ₄ • ⁻ | 2,6 |
| ozon, O ₃ | 2,1 |
| persulfat, S ₂ O ₈ ²⁻ | 2,0 |
| vodikov peroksid, H ₂ O ₂ | 1,8 |
| klor, Cl ₂ | 1,4 |
| kisik, O ₂ | 1,2 |

Tablica 4 . Tvari koje se mogu oksidirati hidroksilnim radikalima

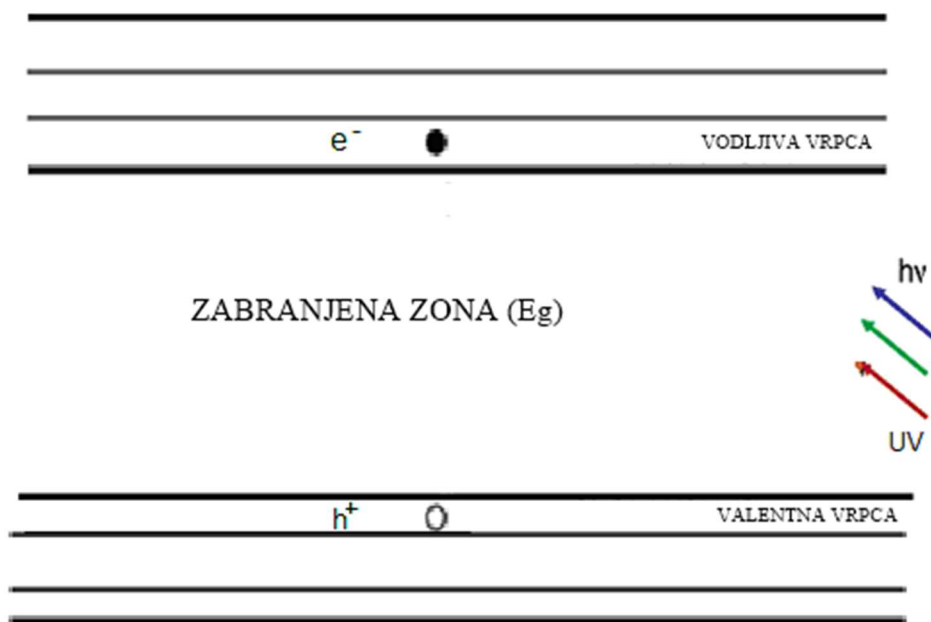
| | |
|----------|---|
| KISELINE | mravlja, glukonska, propionska, vinska, mliječna |
| ALKOHOLI | benzil, terc-butil, etanol, etilenglikol, glicerol, izopropanol, metanol, propendiol |
| ALDEHIDI | acetaldehid, benzaldehid, formaldehid, izobutiraldehid, trikloracetaldehid |
| AROMATI | benzen, klorbenzen, klorfenol, diklorfenol, hidrokinon, <i>p</i> -nitrofenol, fenol, toluen, triklorfenol, ksilen, trinitrotoluen |
| AMINI | anilin, ciklički amini, dietilamin, dimetilformamid, EDTA, propandiamin, <i>n</i> -propilamin |
| BOJILA | antrakinonska, diazo, monoazo |
| ETERI | tetrahidrofuran |
| KETONI | dihidroksiacetone, metiletilketon |

Glavni nedostaci AOP-a su visoka cijena i specijalni zahtjevi vezani uz sigurnost zbog korištenja reaktivnih kemikalija i jakih izvora energije. Kako su ti procesi slabo učinkoviti pri obradi jako onečišćenih otpadnih voda, imaju veću važnost kao metode za pročišćavanje onečišćenih prirodnih voda, nego kao tehnologije za obradu industrijskih otpadnih voda koje su jako opterećene.^{11,12}

2.3.1. Fotokataliza

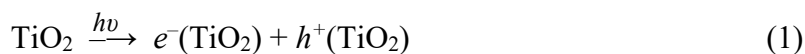
Jedan od uspješnijih naprednih oksidacijskih procesa koji se koriste za uklanjanje organskih onečišćivala iz vode i zraka je fotokataliza, odnosno heterogena fotokatalitička razgradnja sa ili bez dodatka oksidacijskih sredstava (npr. O_2 , H_2O_2 , O_3). Fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla tj. zračenja određene energije u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori na kojima su adsorbirana organska onečišćivala. Osvjetljavanjem se pobuđuje poluvodič, generira elektronski par i inicira reakcija oksidacije adsorbiranih organskih molekula. Proces uzrokuje potpunu mineralizaciju organskih onečišćivala do CO_2 i H_2O , bez nastanka opasnih međuprodukata. U heterogenoj fotokatalitičkoj razgradnji najčešće nastaje hidroksilni radikal, oksidacijskog potencijala 2,8 V.^{13,14}

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca i prazna vodljiva vrpca koje su odijeljene tzv. zabranjenom zonom, E_g . Zabranjena zona je energijsko područje koje ne sadrži za elektrone dopuštene energijske nivoe. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Neki poluvodički materijali, kao što su poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala, imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije.

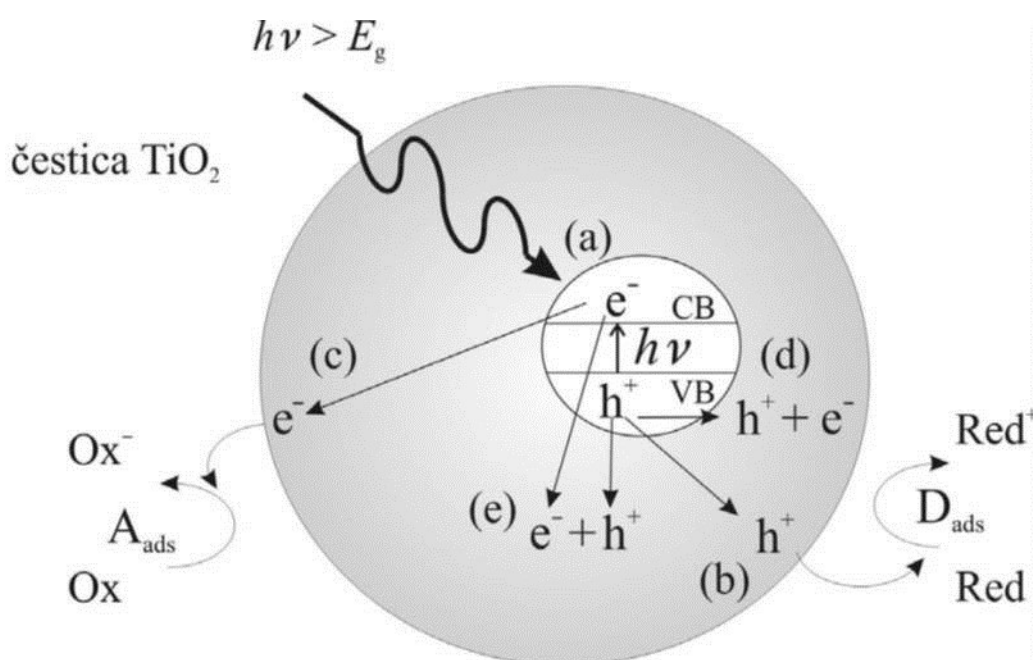


Slika 2. Elektronska struktura poluvodiča

Kada se poluvodički materijal, npr. TiO_2 , izloži djelovanju fotona energije $h\nu$, koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča, elektron e^- se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina, h^+ :



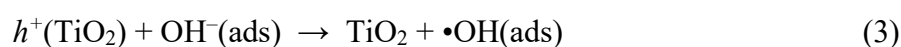
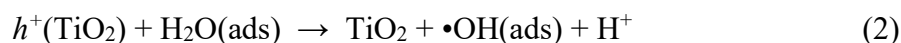
Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpici i zaostale šupljine u valentnoj vrpici mogu reagirati s elektron–donorima i elektron–akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje apsorbiranog zračenja u obliku topline. Na Slici 3. shematski je prikazan fotokatalitički proces na TiO_2 katalizatoru.



Slika 3. Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO_2

Kada dođe do fotoekscitacije elektrona (Slika 3. (a)), nastali par h^+/e^- može reagirati na razne načine. Može sudjelovati u prijenosu naboja na specije adsorbirane na međupovršini poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ako je poluvodič kemijski neaktivan, a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule, dolazi do egzotermnog procesa koji nazivamo heterogenim fotokatalitičkim procesom. Prvi korak u heterogenoj fotokatalizi na poluvodičima je nastajanje parova elektron–šupljina unutar poluvodiča. Elektron i šupljina mogu nakon ekscitacije reagirati na nekoliko načina. Rekombinacija se može dogoditi na površini poluvodiča (Slika 3. (d)), unutar poluvodiča (Slika 3. (e)) ili do nje može doći

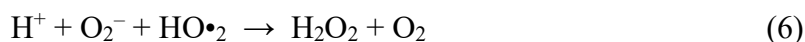
oslobađanjem topline. Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča. Na površini elektron može reducirati elektron–akceptore (kisik ili voda) (Slika 3. (c)), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda) (Slika 3. (b)). Proces prijenosa elektrona je učinkovitiji ako su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča. Vjerojatnost i brzina prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce te o redoks–potencijalu adsorbirane molekule. Dva su osnovna načina na koja mogu nastati hidroksilni radikali: reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini TiO₂:



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



Nastali superoksid radikal može biti uključen u sljedeću reakciju:



Navode se dva osnovna mehanizma fotokatalitičkih reakcija. Prema jednom mehanizmu, šupljine valentne vrpce poluvodičkog katalizatora izravno reagiraju s organskim spojevima, a prema drugom mehanizmu hlapljive organske spojeve oksidiraju hidroksilni radikali vezani na površini. Prema nekim tumačenjima do fotokatalitičke oksidacije dolazi na površini poluvodiča (Langmuir–Hinshelwoodovi mehanistički modeli), a prema drugim se pretpostavlja se da hidroksilni radikali difundiraju u masu fluida, gdje reagiraju sa spojevima koji se razgrađuju (Eley–Ridealovovi mehanistički modeli).

Pri proučavanju kinetike u heterogenim fotokatalitičkim sustavima primjenjuju se osnovna razmatranja koja vrijede i za uobičajene reakcijske sustave sa čvrstim katalizatorima uz uvažavanje određenih specifičnosti fotokatalitičkih sustava. Prema tome, polazi se od činjenice da se čvrsti katalizator (tj. fotokatalizator) praktički ne mijenja tijekom reakcije, a pojava adsorpcije odnosno kemisorpcije je nužan proces na reakcijskom putu fotokatalitičke reakcije. Iz toga slijedi da eksperimentalno istraživanje kinetike takvih reakcija uključuje određivanje reakcijskog područja, brzine reakcije na površini fotokatalizatora te ukupne

brzine kao rezultante svih sudjelujućih procesa, što podrazumijeva reakciju na površini fotokatalizatora i odgovarajuće fizičke procese prijenosa. Prijenos tvari, bez obzira radi li se o međufaznom (prijenos iz mase fluida do površine fotokatalizatora) ili unutarfaznom prijenosu tvari (prijenos kroz pore fotokatalizatora), može u osnovi određivati ukupnu brzinu razgradnje onečišćivala.

Heterogena fotokataliza uključuje fotoaktivaciju poluvodičkog katalizatora, a primjena odgovarajućeg izvora svjetlosti omogućava nastajanje parova elektron–šupljina, koji imaju ključnu ulogu u mehanizmu fotokatalitičke reakcije.

Heterogeni fotokatalitički sustav odvija se u sljedećim stupnjevima:

- prijenos reaktanata iz mase fluida međufaznom difuzijom do površine katalizatora: između mase fluida i međufazne površine javlja se gradijent koncentracije zbog trošenja reaktanata i nastajanja produkata na površini katalizatora
- apsorpcija UV zračenja na površini fotokatalizatora i nastajanje parova elektron–šupljina
- adsorpcija barem jednog reaktanta na aktivnom centru pri čemu se kidaju međumolekulske veze i stvaraju veze s aktivnim centrom na površini katalizatora
- reakcija na površini fotokatalizatora: složeni mehanizam reakcije u kojoj nastaju prijelazni kompleksi i konačni produkti
- desorpcija produkata s površine katalizatora: da bi se mogao obnoviti ciklus djelovanja katalizatora, potrebno je da se nastali produkti desorbiraju s površine i tako aktivne centre na površini učine dostupnima za adsorpciju molekula reaktanata
- prijenos produkata s površine katalizatora u masu fluida međufaznom difuzijom^[15]

Primjena fotokatalize u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda ima nekoliko prednosti:

- fotokatalitičke reakcije se odvijaju na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku
- primjenom fotokatalize najčešće dolazi do potpune mineralizacije onečišćujućih tvari
- kisik, potreban za reakciju, koristi se direktno iz atmosfere
- kao izvor zračenja može se upotrijebiti sunčeva svjetlost

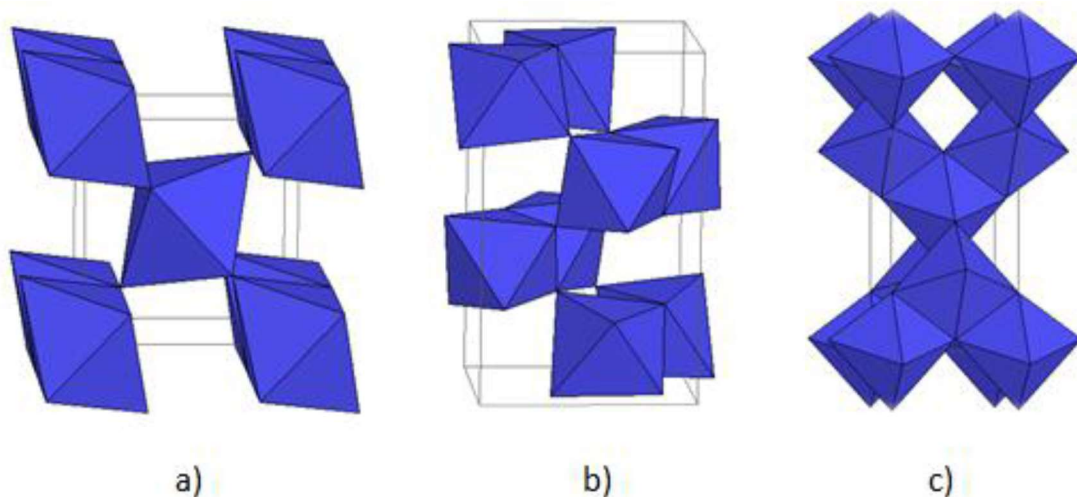
Iako postoje mnogi poluvodički materijali koji se proučavaju kao potencijalni fotokatalizatori, heterogena poluvodička kataliza uglavnom se zasniva na TiO_2 .^{14,16}

2.3.1.1. TiO_2 –FeZ fotokatalizator

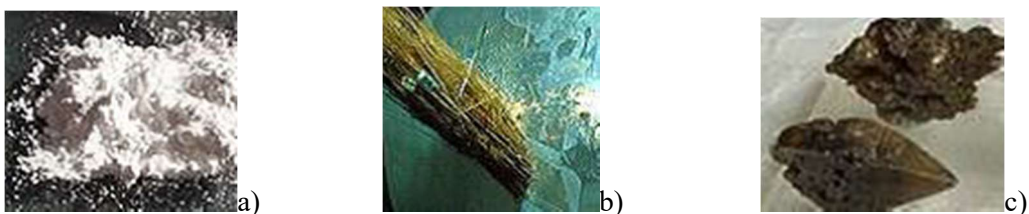
Pojam fotokatalizator označava tvar koja, nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti.¹⁴

Titan(IV)–oksid je najčešće ispitivan i upotrebljavan katalizator zbog svoje izvrsne kemijske stabilnosti, otpornosti pri povišenim temperaturama, netoksičnosti, niske cijene i dostupnosti. Slabo provodi elektrone što ga čini otpornim na koroziju i posjeduje izuzetnu fotokatalitičku aktivnost.¹⁷

TiO_2 se pojavljuje u tri kristalne modifikacije: tetragonskoj (mineral rutil), romboedarskoj (mineral brukit) i drugoj tetragonskoj (mineral anatas), (Slika 4., Slika 5.). Zbog dobrih termodinamičkih i fizikalnih osobina, anatas i rutil imaju široku tehnološku primjenu.^{18,19}

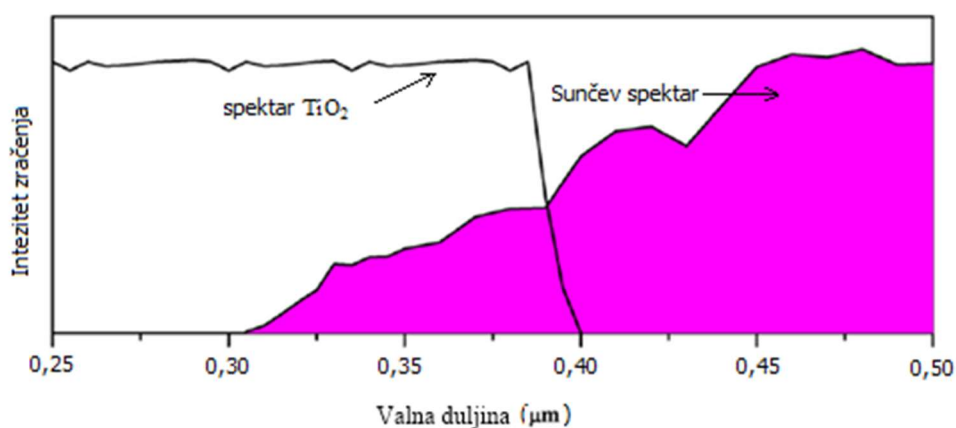


Slika 4. Kristalne modifikacije TiO_2 : a) rutil, b) brukit, c) anatas



Slika 5. TiO_2 (a) i kristalne modifikacije rutil (b) i anatas (c)

Energija zabranjene zone anatas–oblika je 3,2 eV, dok je rutil–oblika 3,0 eV te zbog toga rutil u većoj mjeri apsorbira u bliskom UV području (350–400 nm) u odnosu na anatas (Slika 6.). Kako rutil može apsorbirati svjetlost veće valne duljine, moglo bi se pretpostaviti da je pogodniji kao fotokatalizator. Međutim, pokazalo se da anatas ima veću fotokatalitičku aktivnost. Jedan od razloga je razlika u energiji struktura između ova dva oblika. U oba slučaja položaj energijskog nivoa valentne vrpce je širok i nastale pozitivne šupljine pokazuju dovoljno veliku oksidacijsku moć. No, vodljiva vrpca se nalazi u blizini oksidacijsko–redukcijskog potencijala vodika, što upućuje na to da su oba oblika slaba redukcijska sredstva. Poznato je da energijski položaj vodljive vrpce anatas–oblika ima negativniju vrijednost nego što je to slučaj kod rutil–oblika. Stoga je anatas–oblik jače redukcijsko sredstvo u odnosu na rutil–oblik. Za fotorazgradnju organskih onečišćivala koriste se različiti komercijalni tipovi TiO_2 koji se međusobno razlikuju po kristalnom sastavu, specifičnoj površini i veličini čestica.^{17,20,21}



Slika 6. Spektar sunčeve svjetlosti i apsorpcijski spektar TiO_2

TiO_2 se može sintetizirati u obliku praha, kristala ili tankog filma. Posljednjih godina velika pažnja se posvećuje sintezi čestica TiO_2 nano–dimenzija. Na osnovu dosadašnjih istraživanja pokazalo se da takve čestice TiO_2 imaju bolje fizičke i kemijske osobine u usporedbi s drugim oblicima TiO_2 , prvenstveno zbog veće specifične površine.¹⁷

Uz navedene prednosti, TiO_2 ima nedostatak vezan uz njegovu primjenu. Zbog velike vrijednosti energije zabranjene vrpce od 3,2 eV (anatas–oblik), odnosno 3,0 eV (rutil–oblik), vrlo mali udio zraka iz UV područja sunčeve svjetlosti, oko 3–4 %, može biti iskorišteno u procesu fotokatalitičke razgradnje. Još jedan problem pri korištenju TiO_2 kao fotokatalizatora

je nepoželjna rekombinacija parova h^+/e^- , koja je posebno izražena u odsustvu odgovarajućih elektron–akceptora ili elektron–donora. Zbog toga se javlja potreba za poboljšanjem učinkovitosti TiO_2 . To se može postići dodatkom elektron–akceptora, formiranjem nanokompozita, modificiranjem površine fotokatalizatora ionima, dopiranjem katalizatora ionima i kombinacijom fotokatalize s drugim AOP–metodama.^{16,17}

Dodatkom elektron–akceptora povećava se učinkovitost fotokatalize TiO_2 : povećanjem broja „uhvaćenih“ elektrona u vodljivoj vrpici što smanjuje pojavu rekombinacije, ubrzanjem oksidacije intermedijera, otklanjanjem problema uzrokovanog niskom koncentracijom kisika i generiranjem više radikala i drugih oksidacijskih vrsta. Kao elektron–akceptor najčešće se koristi molekularni kisik, ali i H_2O_2 , $KBrO_3$ i $(NH_4)_2S_2O_8$ u čijem prisustvu nastaju hidroksilni ili drugi oksidirajući radikali.

Dopiranje katalizatora anionom doprinosi njegovoj većoj fotoaktivnosti u vidljivom području spektra. Jedna od prednosti korištenja nemetalnih iona (N, F, C i S) je znatno manja mogućnost rekombinacije jer anioni u manje slučajeva predstavljaju centre za rekombinaciju nego metalni ioni.

Jedan od načina da se poveća fotokatalitička aktivnost katalizatora je formiranje nanokompozita TiO_2 s drugim poluvodičima koji imaju manju zabranjenu zonu i čiji je potencijal vodljive vrpce negativniji. U prisustvu vidljivog zračenja dolazi do prijelaza elektrona s poluvodiča koji ima manju zabranjenu zonu na drugi poluvodič s većom zabranjenom zonom. Poluvodiči kao CdS , $CdSe$, PbS i dr. koji apsorbiraju svjetlost u vidljivom području spektra mogu poslužiti za fotosenzitizaciju TiO_2 . Nanokompozit CdS – TiO_2 apsorbira foton energije u vidljivom području spektra valne duljine $\lambda=520$ nm za razliku od samog TiO_2 koji apsorbira svjetlost u intervalu od 300 do 390 nm.

Cilj modificiranja površine TiO_2 s metalima kao što su Ag, Pt, Ni, Cu je smanjenje rekombinacije parova h^+/e^- , a samim tim i poboljšanje učinkovitosti fotokatalize. Fermijeva energetska razina metala niža je nego od TiO_2 , pa fotogenerirani elektron iz vodljive vrpce poluvodiča prelazi na česticu metala naneseu na površinu katalizatora. Nanošenje metala na površinu katalizatora postiže se impregnacijom, fotodepozicijom i precipitacijom.

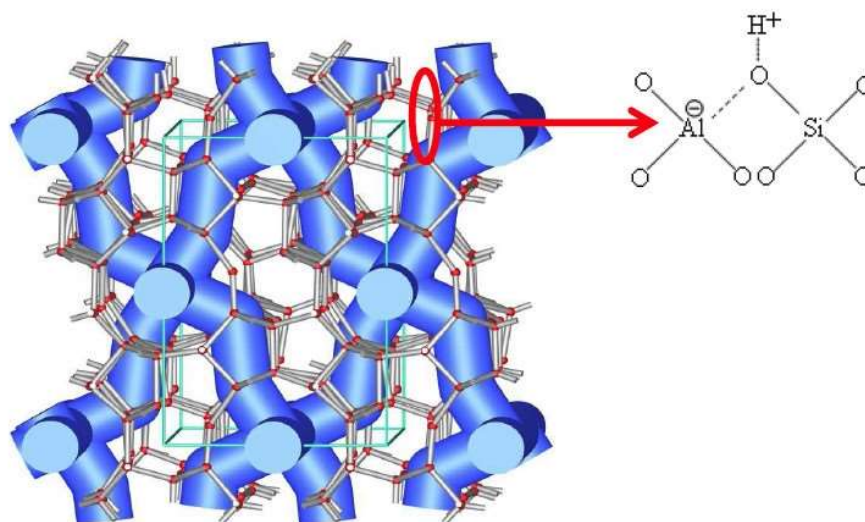
Dopiranjem poluvodiča odgovarajućim ionima smanjuje se zabranjena zona katalizatora. Dopiranjem katalizatora metalnim ionima (Fe, Mo, V, Ru, Rh, Mn, Cu, Os i dr.) sprječava se rekombinacija parova h^+/e^- , tako što metalni ioni hvataju fotogenerirane

elektrone i šupljine. Fotokatalitička aktivnost TiO_2 dopiranog metalnim ionom u velikoj mjeri ovisi o koncentraciji metalnog iona jer iznad optimalne koncentracije metalni ioni postaju centri za rekombinaciju fotogeneriranih elektrona i šupljina što dovodi do smanjenja aktivnosti katalizatora. Svi metali koji se ugrađuju u fotokatalizator nemaju isti efekt kada je u pitanju fotokatalitička učinkovitost poluvodiča. To se odnosi na sposobnost iona da hvataju, odnosno zarobljavaju i prenose elektrone i šupljine na površinu katalizatora. Tako na primjer metali Mo, V, Ru, Rh, Re i Os povećavaju aktivnost TiO_2 , dok Al ima negativan utjecaj. Također, prijelazni metali kao što su Cu, Mn i Fe mogu poslužiti kao hvatači fotogeneriranih elektrona i šupljina, dok Cr, Co i Ni mogu biti hvatači samo elektrona, odnosno samo šupljina. Ugradnja metalnih iona u TiO_2 može se postići fizičkom implantacijom–dopiranjem fotokatalizatora snopom metalnog iona visoke energije i kemijskim dopiranjem metodom impregnacije. Kod fizičke implantacije metalnim ionom, električne osobine TiO_2 se modificiraju tako što dolazi do pomicanja apsorpcijskog spektra katalizatora prema većim valnim duljinama do 600 nm. Dopiranje TiO_2 sa metalnim ionima iz skupine prijelaznih metala kao što su Cr, V, Fe, Ni i itd. dovodi do smanjenja zabranjene zone katalizatora, što omogućuje apsorpciju elektromagnetnog zračenja iz vidljivog dijela spektra.^{16,17}

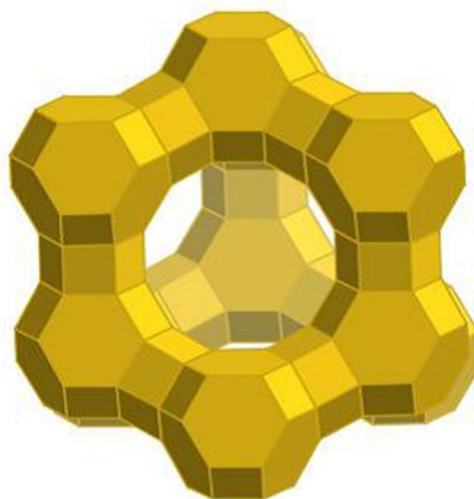
Zeoliti su hidratizirani, mikroporozni, kristalični aluminosilikati koji sadrže katione alkalijskih i zemnoalkalijskih metala (npr. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Na temelju kristalne strukture dijele se na vlaknaste, pločaste i kubične kristale, a mogu biti prirodni i sintetski. Svojstva zbog kojih se zeoliti upotrebljavaju kao katalizatori u industrijskim procesima su niska gustoća i veliki slobodni volumen nakon dehidratacije, visok hidratacijski stupanj, mogućnost izmjene kationa, dobra sorpcijska i katalitička svojstva, jednolični molekularni kanalići, visoka selektivnost i mogućnost podešavanja kiselosti. Kristalne strukture zeolita definirane su ravnim i sinusoidnim kanalima koji se sijeku i šupljinama strogo reguliranih dimenzija. Te prazne prostore unutar kristala veličine nanometra nazivaju se mikropore koje mogu primiti čestice izvana koje će se adsorbirati, tako omogućujući prelazak iz okolne otopine u unutrašnjost čestice. Međutim, mikroporozni kanali zeolita znatno ograničavaju prijenos velikih molekula, što je rezultiralo niskom katalitičkom učinkovitošću u mnogim katalitičkim reakcijama.^{20,22,23,24}

Mezoporozni zeoliti imaju pore nano–veličina i kanale koji mogu transportirati velike molekule, još uvijek zadržavajući aktivne stranice zeolita. Takvih materijali imaju veliku površinu i volumen pora što ubrzava adsorpciju organskih spojeva, odnosno povećava adsorpcijski kapacitet i time ubrzava razgradnju organskih onečišćivala. ZSM5 (Zeolite

Socony Mobil #5) je zeolit srednje veličine pora s kanalima definiranim deseteročlanim prstenima (Slika 7., Slika 8.). Kanali ZSM5 imaju promjer od 0,50 do 0,56 nm, ostavljajući dovoljno prostora za prolaz aromatske jezgre poput benzena. Promjer šupljina na sjecištima kanala puno je veći, na nekim mjestima do 1 nm. To omogućuje odvijanje reakcija s intermedijerima promjera većih od 0,6 nm.^{22,25}



Slika 7. Struktura ZSM5 zeolita



Slika 8. Prikaz jedinične ćelije kristalne rešetke ZSM5 zeolita

Mezo/mikroporozni zeoliti modificirani prijelaznim metalima pokazuju izvrsne performanse u fotokatalitičkoj razgradnji. Porozni, željezom modificirani zeolit ZSM5 pokazuje odlična katalitička svojstva u području vidljive svjetlosti u adsorpciji i razgradnji organskih onečišćivala pri standardnim reakcijskim uvjetima tj. prirodnoj pH vrijednosti i sobnoj temperaturi. FeZSM5 ima tipičnu ZSM5 strukturu sa željezom vrlo dobro raspršenim u porama zeolita što povećava apsorpciju vidljivog svjetla i time fotokatalitičku aktivnost. Uz to, jeftin je, vrlo stabilan, nije štetan za okoliš i visoko je učinkovit za razgradnju organskih onečišćujućih tvari.^{26,27,28}

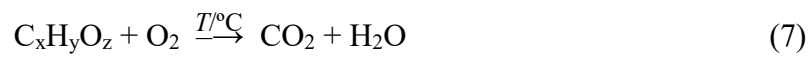
Fotokatalitička svojstva TiO₂ fotokatalizatora mogu se poboljšati jednostavnim mehaničkim miješanjem s FeZSM5 stvarajući kompozit.^{29,30}

2.3.1.2. Reaktivacija fotokatalizatora

Zbog praktične primjene ali i iz ekonomskih razloga, deaktivacija fotokatalizatora važan je aspekt koji se mora uzeti u obzir prilikom projektiranja fotokatalizatora. Akumulacija intermedijara ili produkata reakcije koji bolje adsorbiraju na površinu katalizatora od samih reaktanata, glavni je razlog za smanjene aktivnosti fotokatalizatora tijekom provedbe procesa jer time dolazi do smanjenja broja aktivnih mjesta na površini fotokatalizatora. Za smanjenu učinkovitost fotokatalizatora u najvećem broju slučajeva odgovorni su anorganski ioni, ugljikovi spojevi i metali.

Dakle, istraživanje metoda reaktivacije fotokatalizatora, kako bi se ponovno postigla početna aktivnost da bi se omogućila ponovna upotreba, vrlo je važna. Podrazumijeva oksidaciju navedenih spojeva. Metode reaktivacije koje su do sad korištene uključuju upotrebu bazičnih agensa poput NaOH ili NH₄OH, termičku obradu, upotrebu UV zračenja i oksidaciju s H₂O₂ u kombinaciji ili bez UV zračenja.^{14,15,31}

Termička reaktivacija također je jedan od procesa se koristi za ponovno postizanje početne učinkovitosti fotokatalizatora. Koristi se kao uobičajeni postupak za otklanjanje djelomično oksidiranih intermedijera u razgradnji organskih spojeva iz aktivnih mjesta fotokatalizatora. Spojevi koji sadrže ugljik i NH⁺ lako se razlože na CO₂ ili NO₂ i H₂O pomoću termičkog tretmana. Navedene kemijske reakcije prikazane su sljedećim jednadžbama:



Međutim, ponavljani termički procesi reaktivacije mogu izazvati promjene u TiO_2 kristalnoj strukturi te time negativno utjecati na katalitičku aktivnost.^{31,32}

2.4. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA

Zbog poboljšanja učinkovitosti određenog procesa, u svrhu dobivanja najveće moguće količine informacija iz relativno malog broja eksperimentalnih podataka, koristi se statistička metoda planiranja eksperimenata (engl. *Desing Of Experiments*, DOE). Danas se DOE primjenjuje u industriji i u znanstvenim istraživanjima. U eksperimentalne svrhe DOE je prvi primijenio engleski znanstvenik R. A. Fisher.

Statističko planiranje eksperimenata bavi se metodama takvog izvođenja eksperimenta koje osigurava sakupljanje podataka primjerenih statističkoj analizi na osnovi koje je moguće donijeti valjane zaključke. Tim metodama obuhvaćena su dva usko povezana problema eksperimentiranja: plan eksperimenta i statistička obrada rezultata.

Pravilnom upotrebom statističkih metoda povećava se učinkovitost eksperimentiranja dok se zaključci koji se temelje na eksperimentalnim podacima dodatno potvrđuju. Da bi se dobili podaci o međudjelovanju faktora i djelovanju cijelog sustava koristi se DOE jer se ti podaci ne mogu dobiti eksperimentalno. Upotrebom DOE smanjuje se broj eksperimenata, jer način na koji će međusobno povezani faktori reagirati predviđa se u širokom rasponu vrijednosti i nije potrebno ispitivati sve moguće kombinacije. To se radi tako da se vrijednosti dobivene mjerenjem opišu matematičkim jednadžbama koje predstavljaju model. Dobivenim modelom predviđa se na koji će način djelovati međusobno povezani faktori u promatranom sustavu za bilo koju kombinaciju vrijednosti faktora. S takvim modelima moguće je optimirati kritične faktore i odrediti najbolju kombinaciju vrijednosti faktora. Za pravilnu upotrebu DOE u svrhu eksperimentiranja potrebno je poznavati problem, jednostavno planiranje i analiza, prepoznavanje razlike između praktične i statističke važnosti te provođenje eksperimenta određenim redoslijedom.^{33,34}

2.4.1. Metoda odzivnih površina

Metoda odzivnih površina (engl. *Response Surface Methodology*, RSM) je učinkovit i široko primjenjiv alat za statističko planiranje eksperimenta (DOE) koji obuhvaća prikupljanje statističkih i matematičkih tehnika korisnih za razvoj, unaprjeđenje i optimiranje procesa. Osnovna ideja metodologije odzivne površine jest dobiti odnos utjecajnih (nezavisnih) faktora na zavisnu varijablu (odziv) kroz odzivnu funkciju. Kada se jednom ustanovi zakonitost ili odnos nezavisnih varijabli preko matematičkog oblika, odzivne funkcije, takav oblik opisa pojave može poslužiti za donošenje konkretnih zaključaka o

prirodi pojave i biti dobrom podlogom optimiranju poznatim metodama optimizacije. U prošlom stoljeću RSM se razvijao na području eksperimenata vezanih za istraživanje procesa u kemijskoj industriji, nakon čega se uporaba proširila i na ostala područja industrijskih i znanstveno istraživačkih područja, posebice u područjima razvoja novih materijala i postupaka.

RSM–om se opisuje pretpostavljena nelinearna ovisnost odziva o ulaznim parametrima procesa i njihovim međudjelovanjima. Zbog toga se RSM koristi kada je u preliminarnim istraživanjima utvrđeno postojanje složenih odnosa između jedne ili više odzivnih veličina i ispitivanih faktora procesa. Preliminarno istraživanje provodi se na temelju faktorskih planova ili ispitivanjem utjecaja promjenom jedne varijable na mjerenu veličinu pri čemu su ostali parametri konstantni. Na temelju rezultata istraživanja, primjenom RSM-a, grafički prikaz rezultata određenog raspona vrijednosti ulaznih faktora procesa na odziv ima oblik trodimenzionalne zakrivljene plohe.

Provedba RSM–a započinje izborom eksperimenata i provedbom plana eksperimenata. Provedbom planiranih eksperimenata dobivaju se određeni podaci o ispitivanom sustavu. Dobiveni podaci matematički se obrađuju i vrši se procjena utjecaja faktora te pregled njihovih predznaka i reda veličina. Na temelju tih informacija znamo kako treba djelovati na promatrani sustav s ciljem poboljšanja odziva, tj. vrijednosti mjerene veličine. Prilikom razvoja modela za početni statistički model, najčešće se uzima potpuni model koji uključuje sve glavne utjecaje i međudjelovanja. U posljednjem koraku primjenjuje se analiza varijance za formalno testiranje značaja glavnih utjecaja i međudjelovanja.

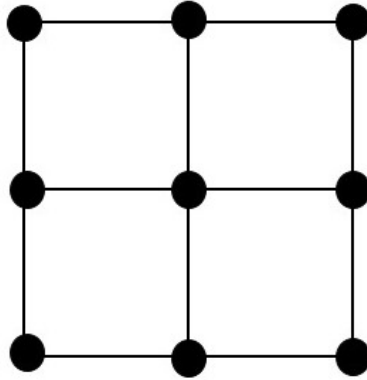
RSM se primjenjuje za sljedeća istraživanja:

- optimiranje procesa, određivanje vrijednosti faktora pri kojima se ostvaruje najbolja ili tražena vrijednost odziva
- utvrđivanje vrijednosti faktora procesa koji zadovoljavaju određene procesne uvjete rada obzirom na ciljani raspon vrijednosti
- modeliranje procesa, odnosno matematičko kvantificiranje odnosa faktora procesa i odziva

Konačni cilj RSM–a je određivanje optimalnih uvjeta procesa i sustava, ili utvrđivanje područja faktora u kojem su radne specifikacije ili ograničenja zadovoljena.^{35,36}

2.4.2. Eksperimentalni plan

RSM se može provesti primjenom tzv. punog faktorskog plana (engl. *Full Factorial Plan*, FFP) koji sadrži točke na vrhovima pokusa (Slika 9.).



Slika 9. Puni faktorski eksperimentalni plan

FFP je vrsta plana eksperimenta gdje se korištenjem n faktora na k razine (n^k), u slučaju FFP 3^2 dobije matrica od 9 različitih eksperimenata. Dobiveni eksperimentalni podaci statistički se obrađuju i razvija se jednadžba prvog reda koja predstavlja empirijski model za opisivanje odzivne površine.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_2 X_2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (9)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

Pri provođenju eksperimenata korištene su sljedeće kemikalije:

- modelno onečišćivalo
diklofenak (DCF), Sigma–Aldrich, SAD, p.a.
- oksidans
vodikov peroksid H_2O_2 , w=30 %, Kemika
- kemikalije za podešavanje pH vrijednosti:
natrijeva lužina NaOH, p.a. Kemika
sulfatna kiselina H_2SO_4 , 96 %, Kemika
- komercijalni TiO_2 , AEROXIDE P25, EVONIK
- za pripremu sintetskog zeolita ZSM5 tipa modificiranog željezom–FeZ:
 NH_4ZSM_5 , CVB8014, Zeolyst International
 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, p.a., Kemika

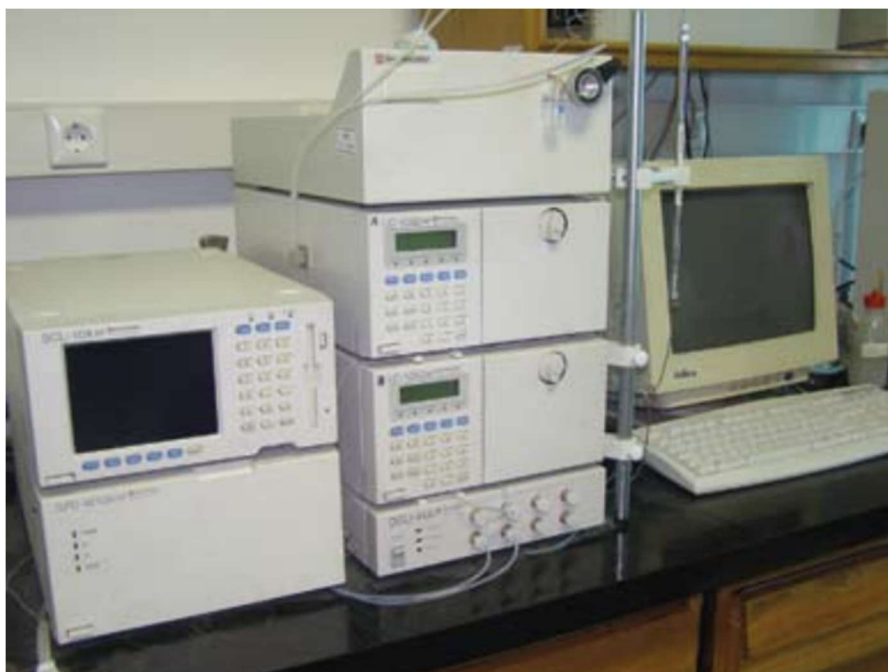
3.2. INSTRUMENTI

- HPLC, Series 10
degaser, DGU–14A, Shimadzu
2 × pumpa, LC–10ADVP, Shimadzu
UV detektor, diode array tipa, SPD–M10AVP, Shimadzu
kolona EC 250/4.6 120-5 C18, Nucleosil, Macherey–Nagel
softver, ClassVP, SHIMADZU, Japan
- TOC– V_{CPN} Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu
- prenosivi pH metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments GmbH
- simulator sunčevog zračenja (Oriental Research Arc Lamp Source, Newport, SAD)
- KW–4A Spin Coater, Chemat Technology, SAD
- laboratorijska peć LP–08, Instrumentaria, Hrvatska

3.3. ANALITIČKE METODE

3.3.1. Visokoučinkovita tekućinska kromatografija (HPLC analiza)

HPLC (engl. *High Performance Liquid Chromatography*) se koristi za razdvajanje komponenti iz smjese na osnovu kemijskih interakcija između supstance koja se analizira i stacionarne faze u koloni. Analiza se provodi na način da se uzorak ubrizga injekcijom pri protoku mobilne faze. Praćena je razgradnja modelnih organskih onečišćivala. Na Slici 10. prikazan je HPLC uređaj koji je korišten za određivanje koncentracije DCF-a u uzorku.



Slika 10. HPLC uređaj

3.3.2. Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC analiza)

TOC (engl. *Total Organic Carbon*) analizom se određuje sadržaj ukupnog organskog ugljika (UOU) u analiziranom uzorku, odnosno stupanj mineralizacije. Postoje dvije osnovne metode određivanja sadržaja ukupnog organskog ugljika, indirektna i direktna. Korištena je direktna metoda, tj. NPOC (engl. *Non Purgable Organic Carbon*), kojom se najprije uklanja anorganski ugljik (IC) iz uzorka dodajući tekućem uzorku kiselinu te se tako IC prevodi u CO₂ koji se odvodi iz tekuće faze u struji sintetskog zraka. Na taj način se također odvede i organski visokohlapivi spojevi. Preostali ugljik se odvodi u oksidacijsku komoru tj. visokotemperaturni izgarajući reaktor gdje se uzorak spaljuje te se određuje nastali CO₂. Na

Slici 11. je prikazan TOC analizator, TOC-V_{CPN}, Shimadzu korišten za određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika.



Slika 11. TOC analizator, TOC-V_{CPN}, Shimadzu

3.4. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA

Cilj ovog rada bio je odrediti stupanj učinkovitosti termičke reaktivacije fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$. Provedeno je ispitivanje aktivnosti fotokatalizatora za uklanjanje diklofenaka pod djelovanjem simuliranog sunčevog zračenja. Nakon toga, fotokatalizator u formi tankog filma termički je reaktiviran te je ponovno određivana aktivnost reaktiviranog fotokatalizatora za uklanjanje diklofenaka iz vode pod djelovanjem simuliranog sunčevog zračenja.

Plan rada:

- primjenom „spin coating“ tehnike nanijeti tanke filmove fotokatalizatora na staklene pločice
- utvrditi aktivnost fotokatalizatora za uklanjanje diklofenaka iz vode pod djelovanjem simuliranog sunčevog zračenja
- termički reaktivirati upotrebljeni fotokatalizator pri različitim uvjetima
- istražiti učinkovitost reaktiviranog fotokatalizatora za uklanjanje diklofenaka pod djelovanjem simuliranog sunčevog zračenja, ovisno o uvjetima reaktivacije

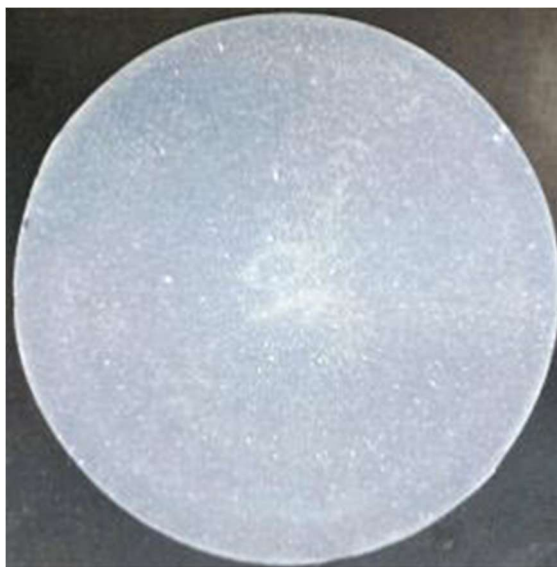
3.4.1. Imobilizacija tankih filmova $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ fotokatalizatora

Prije početka eksperimenta pripremljen je zeolit s izmijenjenim željezovim ionima (FeZ) korištenjem sintetskog zeolita ZSM-5 tipa ($\text{NH}_4\text{ZSM-5}$) i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ prema postupku iz literature.³⁸

Nakon toga je pripremljeni FeZ izmiješan s komercijalnim P25 TiO_2 fotokatalizatorom u ranije zadanom masenom omjeru ($\text{TiO}_2\text{:FeZ}=74,6\text{:}25,4$). Dobivena smjesa nanešena je u formi tankog filma na staklene pločice „spin coating“ tehnikom (Slika 12., Slika 13.) prema proceduri iz literature.³⁹



Slika 12. Spin coater



Slika 13. Primjer staklene pločice s imobiliziranim slojem fotokatalizatora

Ranije provedena istraživanja pokazala su da je fotokatalizator najviše aktivan i najstabilniji na eroziju kada je nanešen u 4 sloja. Između svakog ciklusa imobilizacije staklene pločice sa slojevima fotokatalizatora podvrgnute su termičkom fiksiranju slojeva na 200 °C u trajanju od 1h.

3.4.2. Istraživanje aktivnosti $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ fotokatalizatora pod simuliranim sunčevim zračenjem

Ekperimenti su provedeni u staklenom šaržnom reaktoru s vodenim hlađenjem volumena 0,175 L (Slika 14.). Volumen ispitivane otopine diklofenaka bio je 0,09 L. Reaktor je bio postavljen na tresilicu da bi se osigurala homogenost otopine tijekom provođenja eksperimenta. Na dno reaktora bila je postavljena staklena pločica s nanešenim slojem fotokatalizatora. Reakcijska smjesa i staklena pločica s imobiliziranim slojem fotokatalizatora bili su izloženi okomitom zračenju simuliranog sunčevog spektra veličine promjera reaktora. Temperatura reakcijske smjese održavana je konstantnom tijekom eksperimenta strujanjem rashladne vode kroz plašt reaktora. Iznosila je $25,2 \pm 0,3$ °C. Svi ekperimenti provedeni su pri istim uvjetima: $\text{pH}=4$ (podešavanje dodatkom 0,1 NaOH M ili 0,1 H_2SO_4 M) i $[\text{H}_2\text{O}_2]=3,88$ mM. Ti uvjeti su ranije utvrđeni kao optimalni za solar/ $\text{TiO}_2\text{-FeZ}/\text{H}_2\text{O}_2$ proces uklanjanja diklofenaka iz vode.⁴⁰



Slika 14. Šaržni reaktor s vodenim hlađenjem

Ekperimenti su provedeni tako da je u reaktor dodana otopina diklofenaka (0,09 L) s podešenom pH vrijednosti i dodanim alikvotom H_2O_2 (35 μL što odgovara koncentraciji od 3,88 mM). Zatim je u reaktor stavljena staklena pločica s imobiliziranim slojem fotokatalizatora. Reakcija je vođena 30 minuta u mraku kako bi se uspostavila adsorpcijska ravnoteža. Nakon toga je reakcijska smjesa podvrgnuta simuliranom sunčevom zračenju ($E_e(\text{UV-A}_{365})=2,05$ mW/cm^2) u trajanju od 60 minuta.

Tijekom trajanja eksperimenta uzimani su uzorci od 1 mL (-30, 0, 15, 30, 45, 60 min) koji su analizirani na HPLC uređaju čime se odredila koncentracija DCF-a u reakcijskoj smjesi. Prije i nakon eksperimenta uzeti su i uzorci za određivanje vrijednosti ukupnog organskog sadržaja otopine diklofenaka (TOC).

3.4.3. Termička reaktivacija TiO₂-FeZ fotokatalizatora

Nakon obrade modelne otopine diklofenaka provedena je termička reaktivacija fotokatalizatora. Staklene pločice s imobiliziranom slojem fotokatalizatora prvo su bile sušene na zraku te su nakon toga podvrgnute termičkoj reaktivaciji u peći na različitim temperaturama i u različitom trajanju. Temperature su iznosile 200, 300 i 400 °C, a vrijeme 2, 3 i 4 sata.

Nakon reaktivacije, pločice s imobiliziranim fotokatalizatorom ponovno su korištene za uklanjanje diklofenaka opisanim postupkom. Nakon obrade modelne otopine diklofenaka solar/TiO₂-FeZ/H₂O₂ procesom uz korištenje termički reaktiviranog fotokatalizatora, isti je bio podvrgnut testu desorpcije kako bi se utvrdio mogući preostali udio diklofenaka te njegovih nusprodukata adsorbiranih na imobiliziranom fotokatalizatoru. U testovima desorpcije pločice s fotokatalizatorom uronjene su u deioniziranu vodu (90 mL, pH 8,0±0,05) i postavljene na tresilicu na 30 min. Dobivena otopina analizirana je prethodno opisanim postupkom.

3.5. DIZAJN EKSPERIMENTA

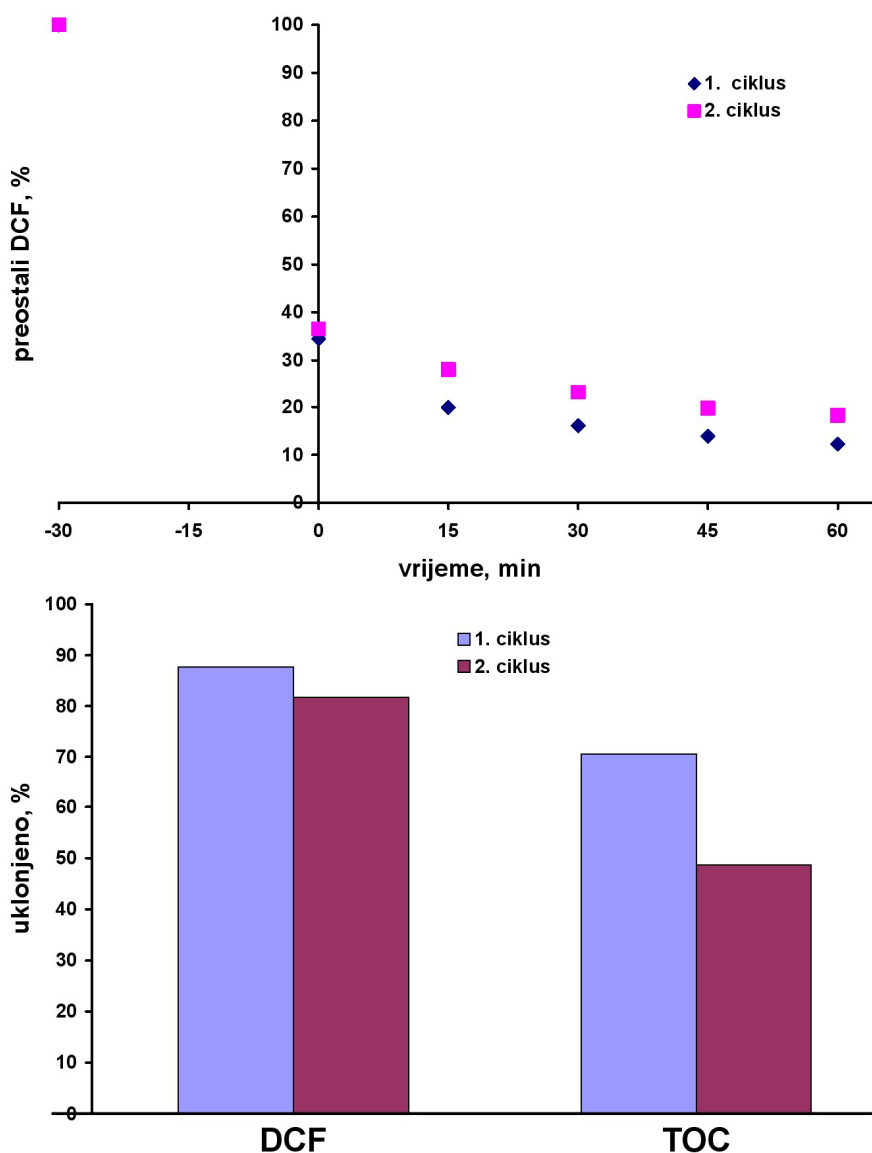
Serijom eksperimenata ispitivan je utjecaj definiranih parametara na termičku reaktivaciju FeZ fotokatalizatora: temperatura u peći (X_1) i trajanje termičke reaktivacije (X_2). Nakon toga ispitivana je aktivnost reaktiviranih pločica s fotokatalizatorom pod simuliranom sunčevim zračenjem za uklanjanje DCF-a iz vode. Da bi se utvrdile optimalne vrijednosti parametara reaktivacije pri kojima će se u drugom ciklusu obrade otopine DCF-a postići najveće uklanjanje, primijenjen je puni faktorski plan (FFP) s dva parametra na tri razine (3^2) u kombinaciji s metodom odzivnih površina (RSM). Parametrima su dodijeljene tri vrijednosti, najmanja, najveća i njihova aritmetička sredina (Tablica 4.). Razvoj plana i statistička analiza provedeni su korištenjem programskih paketa STATISTICA 10.0, Design-Expert 7.1 i Mathematica 9.0.

Tablica 4. Eksperimentalni plan za termičku reaktivaciju TiO₂-FeZ fotokatalizatora

| X_1 | temperatura (°C) | X_2 | trajanje (h) |
|-------|------------------|-------|--------------|
| -1 | 200 | -1 | 2 |
| 0 | 300 | 0 | 3 |
| +1 | 400 | +1 | 4 |

4. REZULTATI I RASPRAVA

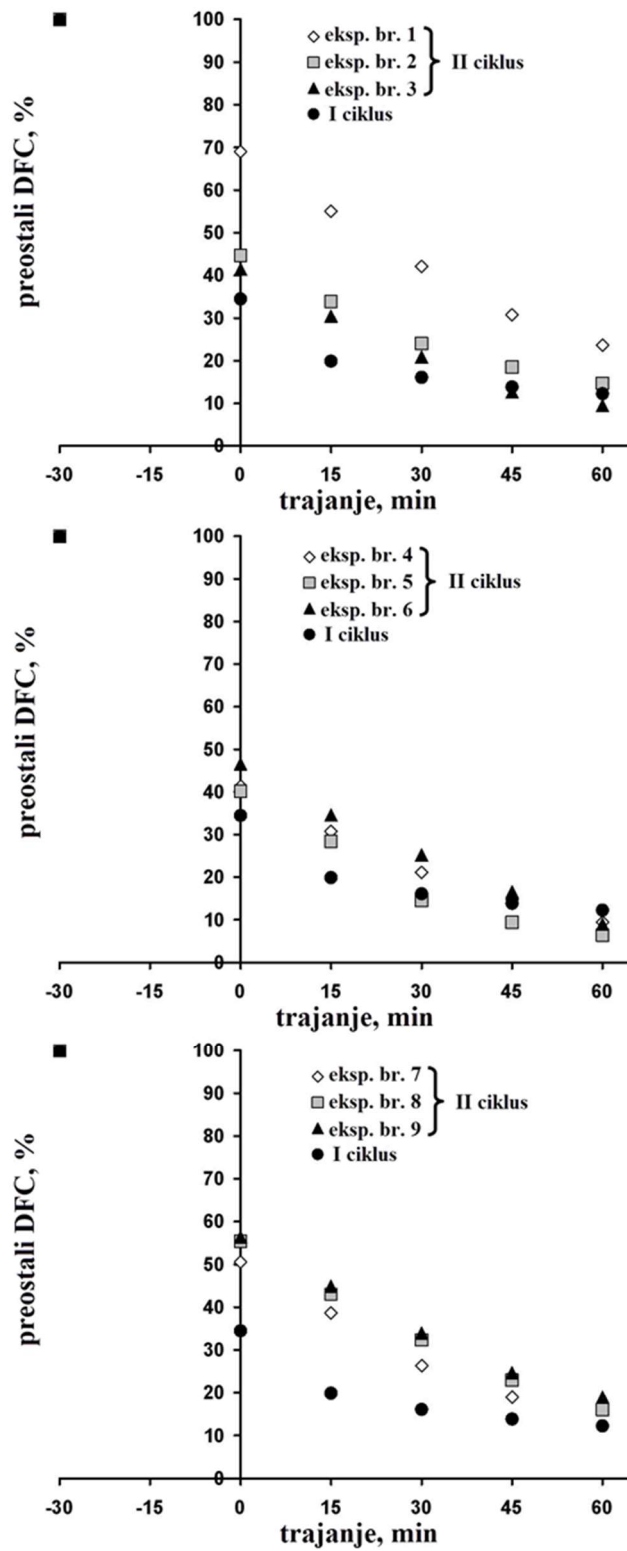
Cilj ovog rada bio je istražiti učinkovitost termičke reaktivacije imobiliziranog sloja $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ fotokatalizatora. Provedena su dva ciklusa uklanjanja diklofenaka iz vodenog medija upotrebom imobiliziranog sloja $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ fotokatalizatora uz simulirano sunčevo zračenje (prije i nakon termičke reaktivacije). Na Slici 15. prikazani su rezultati uklanjanja DCF-a i TOC-a tijekom I i II ciklusa primjene $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ fotokatalizatora za obradu modelne otopine DCF-a pod simuliranim sunčevim zračenjem.



Slika 15. Rezultati uklanjanja DCF-a i TOC-a prilikom I i II ciklusa upotrebe $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ fotokatalizatora za obradu modelne otopine DCF-a pod simuliranim sunčevim zračenjem

Fotokatalitičkim eksperimentima u kojima je korišten imobilizirani $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ prije reaktivacije uklonjeno je 87,7 % DCF-a i 70,6 % TOC-a nakon 60 minuta provođenja eksperimenata. Korištene pločice s $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ fotokatalizatorom potom su sušene na zraku i primijenjene u fotokatalitičkom ciklusu uklanjajući 81,7 % DCF-a i 48,6 % TOC-a. Ti rezultati ukazuju na potrebu reaktivacije imobiliziranog fotokatalizatora.

Na Slici 16. prikazana je usporedba kinetika uklanjanja DCF-a solar/ $\text{TiO}_2\text{-FeZ}/\text{H}_2\text{O}_2$ procesom korištenjem fotokatalizatora prije reaktivacije i termički reaktiviranog fotokatalizatora pri uvjetima definiranim 3^2 FFP-om (Tablica 5.).



Slika 16. Usporedba aktivnosti $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ fotokatalizatora u I i II ciklusu s obzirom na kinetiku uklanjanja DCF-a

Tablica 5. Eksperimentalni uvjeti i 3² FFD matrice za termičku reaktivaciju imobiliziranog TiO₂-FeZ fotokatalizatora

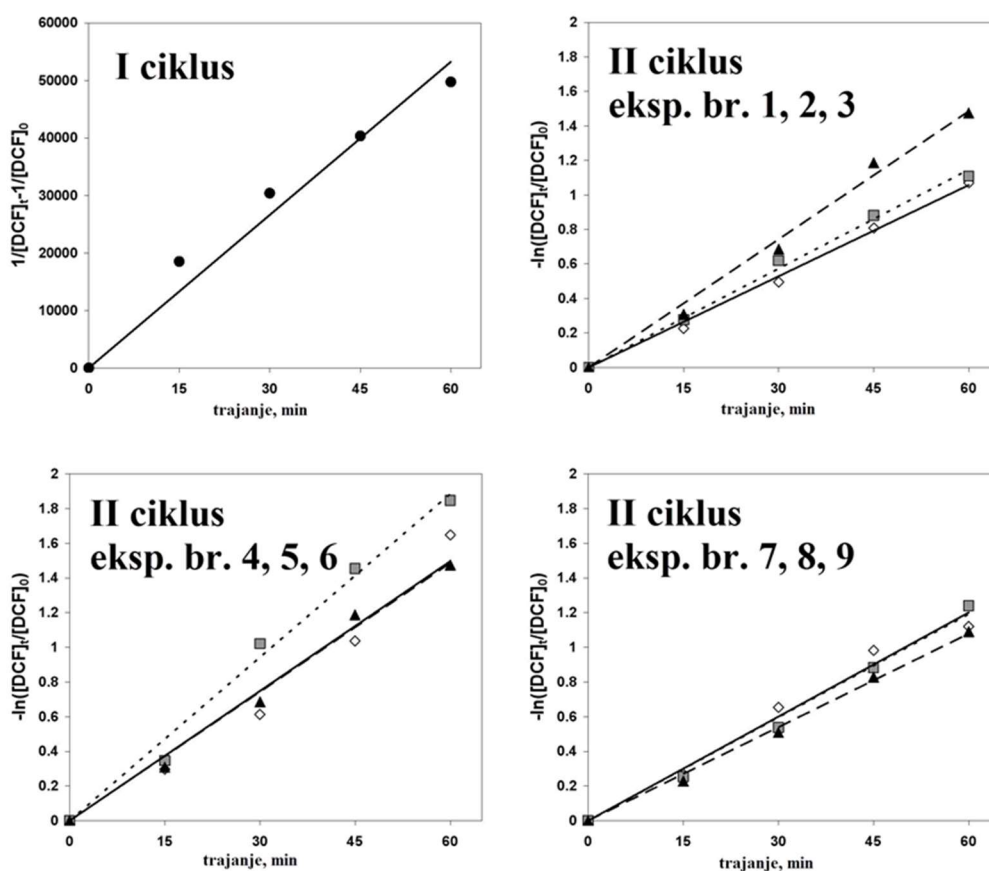
| Uvjeti za termičku reaktivaciju | | | | |
|---------------------------------|-----------------------|----------------|--------|----------------|
| Eksp. br. | Parametri / varijable | | | |
| | 1 | | 2 | |
| | T, °C | X ₁ | t, min | X ₂ |
| 1 | 200 | -1 | 120 | -1 |
| 2 | 200 | -1 | 180 | 0 |
| 3 | 200 | -1 | 240 | 1 |
| 4 | 300 | 0 | 120 | -1 |
| 5 | 300 | 0 | 180 | 0 |
| 6 | 300 | 0 | 240 | 1 |
| 7 | 400 | 1 | 120 | -1 |
| 8 | 400 | 1 | 180 | 0 |
| 9 | 400 | 1 | 240 | 1 |

U prethodnim istraživanjima ustanovljeno je da mehanizam razgradnje DCF-a solar/TiO₂-FeZ/H₂O₂ procesom vođenim u području kiselog pH uključuje adsorpciju DCF-a koja prethodi razgradnji na površini fotokatalizatora. Dakle, adsorpcija DCF-a se može smatrati kao preduvjet za njegovu učinkovitu razgradnju.^{41,42}

Kako je prikazano na Slici 16., adsorpcijski kapacitet fotokatalizatora prije reaktivacije veći je od kapaciteta termički reaktiviranog fotokatalizatora, bez obzira koji su uvjeti primijenjeni pri termičkoj obradi (Tablica 5.). Značajno uklanjanje diklofenaka zabilježeno je nakon početnog razdoblja stabilizacije u mraku u trajanju od 30 min fotokatalizatorom prije reaktivacije (65,6 %), dok je korištenjem termički reaktiviranog fotokatalizatora, u II ciklusu, nakon razdoblja u mraku bilo adsorbirano 31,0 do 59,8 % DCF-a (Slika 16.). Najniža adsorpcija (31 %) postignuta je u eksperimentu br. 1 (Tablica 5.), tj. nakon reaktivacije na najnižoj temperaturi i pri najkraćem vremenu obrade. Pri istim eksperimentalnim uvjetima uklonjena je najmanja količina DCF-a (76,3 %) nakon 60 minutnog izlaganja simuliranom sunčevom zračenju. Valja napomenuti da je korištenjem fotokatalizatora prije reaktivacije pri istom trajanju postupka uklonjeno 87,7 % DCF-a. Uspoređujući rezultate eksperimenata br. 1, 2 i 3, može se vidjeti da se produljenjem vremena termičke obrade na 200°C povećava

aktivnost ponovno korištenog fotokatalizatora. Dakle, fotokatalitičkim postupkom u kojem se koristio termički reaktiviran $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ na $200\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 4 sata (eksperiment br. 3), uklonjeno je, nakon 60 min, više DCF-a u usporedbi s fotokatalizatorom prije reaktivacije, unatoč nižoj adsorpciji u mraku (Slika 16.). U eksperimentima br. 4, 5 i 6, provedenim s fotokatalizatorom termički reaktiviranim na $300\text{ }^\circ\text{C}$, uklanjanje DCF-a nakon 60 min fotokatalitičkog postupka veće je od onog dobivenog korištenjem fotokatalizatora prije reaktivacije, bez obzira na trajanje termičke reaktivacije. Daljnjim povećanjem temperature termičke obrade (eksperimenti br. 7, 8 i 9), osim nižeg adsorpcijskog kapaciteta u mraku, dobivena je i niža aktivnost $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ u drugom ciklusu u odnosu na ciklus prije reaktivacije.

U procesu provedenom s reaktiviranim fotokatalizatorom, došlo je do promjene kinetičkog režima uklanjanja DCF-a tijekom izloženosti solarnom zračenju. Kao što je prikazano na Slici 17., uklanjanje DCF-a korištenjem fotokatalizatora prije reaktivacije slijedi kinetiku drugog reda, dok je uklanjanje DCF-a korištenjem reaktiviranog fotokatalizatora opisano kinetikom prvog reda, bez obzira na uvjete termičke reaktivacije.



Slika 17. Grafička procjena kinetika drugog i prvog reda promatranih tijekom uklanjanja DCF-a korištenjem $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ prije i nakon termičke reaktivacije

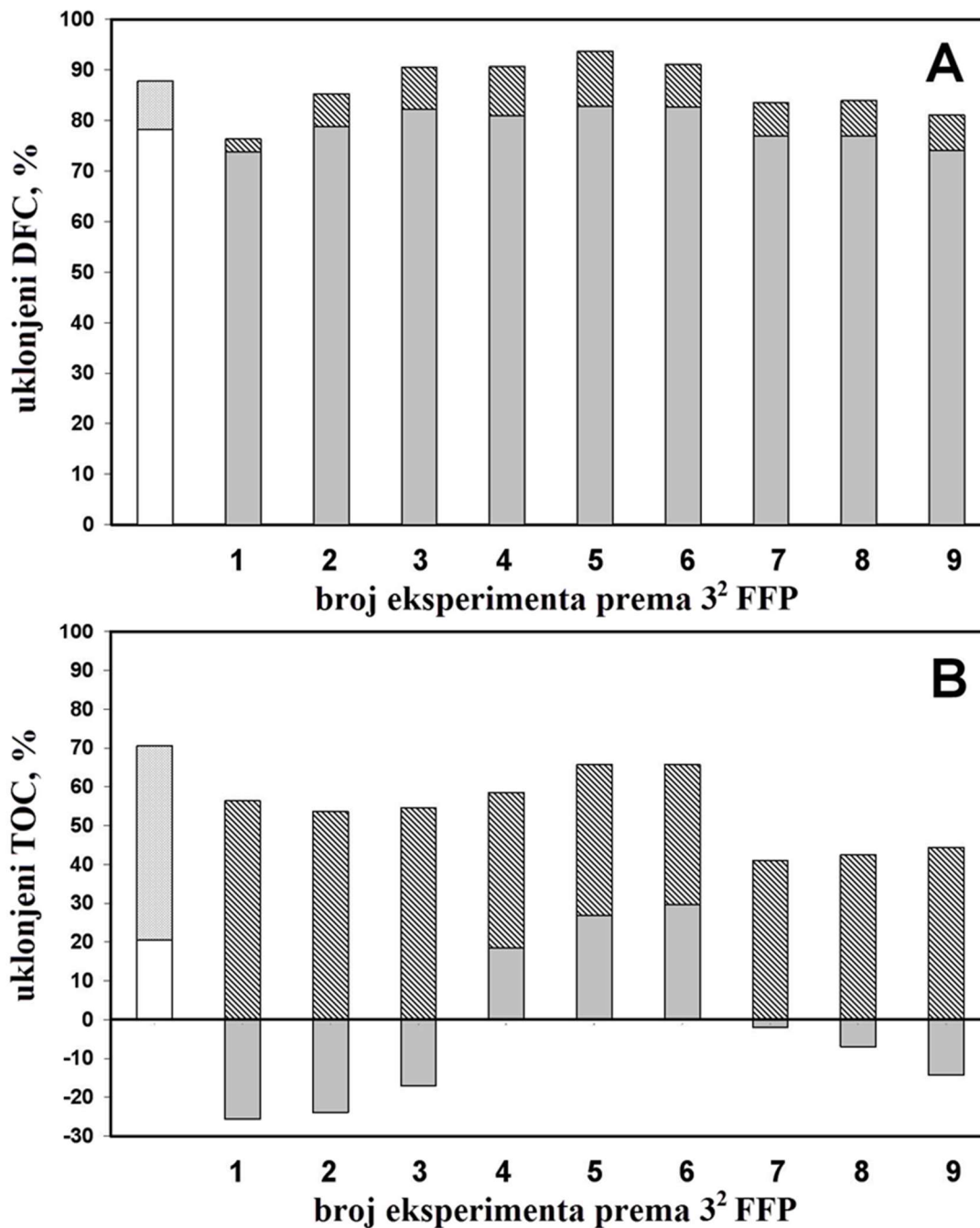
Općenito, razgradnja organskih tvari fotokatalitičkim procesima opisuje se kinetikom nultog i prvog reda. Međutim, naš sustav, solar/TiO₂-FeZ/H₂O₂, nije tipični fotokatalitički proces. Uloga FeZ-a, koji je ugrađen s TiO₂ u obliku tankog filma, je višestruka. Zabranjena zona TiO₂-FeZ je manja nego kod nedopiranog TiO₂ zbog formiranja Ti-O-Fe veze. Na taj način, prisutnost FeZ-a povećala je kapacitet fotokatalizatora za apsorpciju zračenja niže energije.⁴¹

U prisustvu H₂O₂, TiO₂-FeZ djeluje kao heterogeni Fentonov fotokatalizator, gdje FeZ služi kao izvor iona željeza za pokretanje Fentonovog katalitičkog ciklusa. Prisutnost H₂O₂ u promatranom sustavu djeluje i na suzbijanje rekombinacije parova h^+/e^- , što se odražava na povećanje učinkovitosti procesa.^{43,42,44}

Prema rezultatima prikazanim na Slici 16. i gore navedenim zaključcima o mehanizmu uklanjanja DCF-a korištenjem TiO₂-FeZ, čini se da je termička obrada tijekom reaktivacije utjecala na površinu imobiliziranog tankog filma i time promijenila kapacitet adsorpcije DCF-a u mraku. Važno je napomenuti da su tanki filmovi pripremljeni niskotemperaturnom metodom, gdje amorfni oblik, iako prisutan u maloj količini (<5 %), može doprinijeti ukupnom kapacitetu adsorpcije.³⁹

Može se pretpostaviti da se termičkom obradom pri 300 °C poboljšala aktivnost tankih slojeva TiO₂-FeZ povećavajući kristalnost amornog TiO₂ kao vezivne komponente. Kao posljedica toga, povećano stvaranje reaktivnih radikalskih vrsta doprinosi bržem uklanjanju DCF-a te mijenja kinetiku i opseg uklanjanja DCF-a nakon 60 min provođenja postupka u odnosu na fotokatalizator prije reaktivacije unatoč nižem kapacitetu adsorpcije u mraku.

Usporedba ukupne učinkovitosti uklanjanja DCF-a postignuta korištenjem fotokatalizatora prije i nakon termičke reaktivacije, uz doprinos mehanizma razgradnje na ukupno uklonjeni DFC, prikazana je na Slici 18.(A). Slika 18.(B) prikazuje analognu usporedbu koja se odnosi na uklanjanje TOC-a i postignutu mineralizaciju ukupnog organskog sadržaja vodene otopine DCF-a.



Slika 18. Usporedba aktivnosti TiO₂-FeZ fotokatalizatora prije i nakon termičke reaktivacije na temelju uklonjenog DFC-a (A) i TOC-a (B) nakon 60 minuta; puni stupci prikazuju doprinos mehanizma razgradnje, dok šrafirani stupci predstavljaju adsorbirani dio DCF-a ili TOC-a

Doseg konverzije i mineralizacije utvrđen je na izvedenim testovima desorpcije. Kao što se može vidjeti na Slici 16., doprinos mehanizma razgradnje za ukupno uklonjeni DFC

puno je veći od adsorpcijskog mehanizma. Na primjer, kada je korišten fotokatalizator prije termičke reaktivacije, 78,2 % DCF-a je pretvoreno u nusprodukte, dok je samo 9,7 % ostalo adsorbirano na površini katalizatora nakon 60 min solar/TiO₂-FeZ/H₂O₂ procesa. U slučaju ponovno korištenog, termički reaktiviranog TiO₂-FeZ, konverzija DCF-a bila je od 73,7 % do 82,7 %, dok je doprinos adsorpcije ukupnom uklanjanju DCF-a bila između 20,6 % i 10,8 % (Slika 18.(A)). S druge strane, u slučaju uklanjanja TOC-a, može se uvidjeti drugačiji učinak navedena dva mehanizma (Slika 18.(B)). Iako je korištenjem fotokatalizatora prije reaktivacije postignuto izvanredno uklanjanje TOC-a od 70,6 %, testovi desorpcije su pokazali da je mineralizirano samo 20,6 % organskog sadržaja. Gotovo 50 % početnog organskog sadržaja vodene otopine DFC-a ostalo je na površini katalizatora. Kao što je prethodno prikazano, samo 9,6 % početne količine DCF-a ostalo je adsorbirano na površini katalizatora nakon 60 min postupka. Dakle, više od 80 % adsorbiranog organskog sadržaja nakon postupka odnosio se na nusprodukte razgradnje DCF-a. Prema tome, može se zaključiti da je TiO₂-FeZ, koji je podvrgnut reaktivaciji, bio opterećen organskim sadržajem koji nije potpuno uklonjen tijekom termičke obrade, što je prikazano na Slici 18.(B). Međutim, solar/TiO₂-FeZ/H₂O₂ proces u kojem se koristi termički reaktivirani fotokatalizator omogućio je učinkovito uklanjanje TOC-a, u rasponu od 29,8 % do čak 65,7 %. Testovi desorpcije pokazali su da je mineralizacija pridonijela ukupnom uklanjanju TOC-a samo kada je primijenjen fotokatalizator reaktiviran na 300 °C (Slika 18.(B)).

Budući da rezultati provedenih eksperimenata nisu pokazali izravan utjecaj istraživanih parametara termičke reaktivacije na aktivnost ponovno korištenog TiO₂-FeZ na uklanjanje i DCF-a i TOC-a, u tu svrhu primijenjen je RSM pristup. Dakle, za svaki željeni odziv, koji predstavlja aktivnost ponovno korištenog katalizatora termički reaktiviranog pri različitim uvjetima, kao što je uklanjanje DCF-a (Y_1), konverzija DCF-a (Y_2), uklanjanje TOC-a (Y_3) i mineralizacija ukupnog organskog sadržaja vodene otopine DCF-a (Y_4), izvedeni su RSM modeli M₁-M₄ u obliku kvadratnih polinoma. U skladu s dobrom praksom u statističko/empirijskom modeliranju, procijenjena je značajnost i točnost izvedenih modela pomoću standardnih statističkih alata, kao što je analiza varijance (ANOVA, uključujući vrijednosti F , t , p , R^2 , R_{adj}^2 , R_{pre}^2) i rezidualna dijagnostika (RD, uključujući test vjerojatnosti s normalnom raspodjelom, Levenov test i test konstantne varijance).⁴⁵

Tablica 6. Analiza varijance (ANOVA) RSM modela M₁ i M₂ kojom se procjenjuje uklanjanje i pretvorba DCF–a solar/TiO₂–FeZ/H₂O₂ postupkom nakon termičke reaktivacije fotokatalizatora

| Faktor (kodirani) | Statistička analiza | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------|--------|----|----|--------|-------|-------|--------|---------|---------|
| | SS | | df | | MSS | | F | | p | |
| | M1 | M2 | M1 | M2 | M1 | M2 | M1 | M2 | M1 | M2 |
| Model | 244.14 | 101.71 | 5 | 5 | 48.83 | 20.34 | 14.14 | 106.43 | 0.0269* | 0.0014* |
| X ₁ | 2.24 | 7.75 | 1 | 1 | 2.24 | 7.75 | 0.65 | 40.53 | 0.4799 | 0.0078* |
| X ₁ ² | 138.95 | 51.00 | 1 | 1 | 138.95 | 51.00 | 40.23 | 266.85 | 0.0079* | 0.0005* |
| X ₂ | 24.64 | 8.89 | 1 | 1 | 24.64 | 8.89 | 7.13 | 46.49 | 0.0756 | 0.0065* |
| X ₂ ² | 9.12 | 2.53 | 1 | 1 | 9.12 | 2.53 | 2.64 | 13.23 | 0.2027 | 0.0358* |
| X ₁ ×X ₂ | 69.20 | 31.55 | 1 | 1 | 69.20 | 31.55 | 20.04 | 165.06 | 0.0208* | 0.0010* |
| Ostatak | 10.36 | 0.57 | 3 | 3 | 3.45 | 0.19 | | | | |
| Ukupno | 254.51 | 102.28 | 8 | 8 | | | | | | |

*kad je $p < 0,05$ model i/ili članovi modela se smatraju značajnima

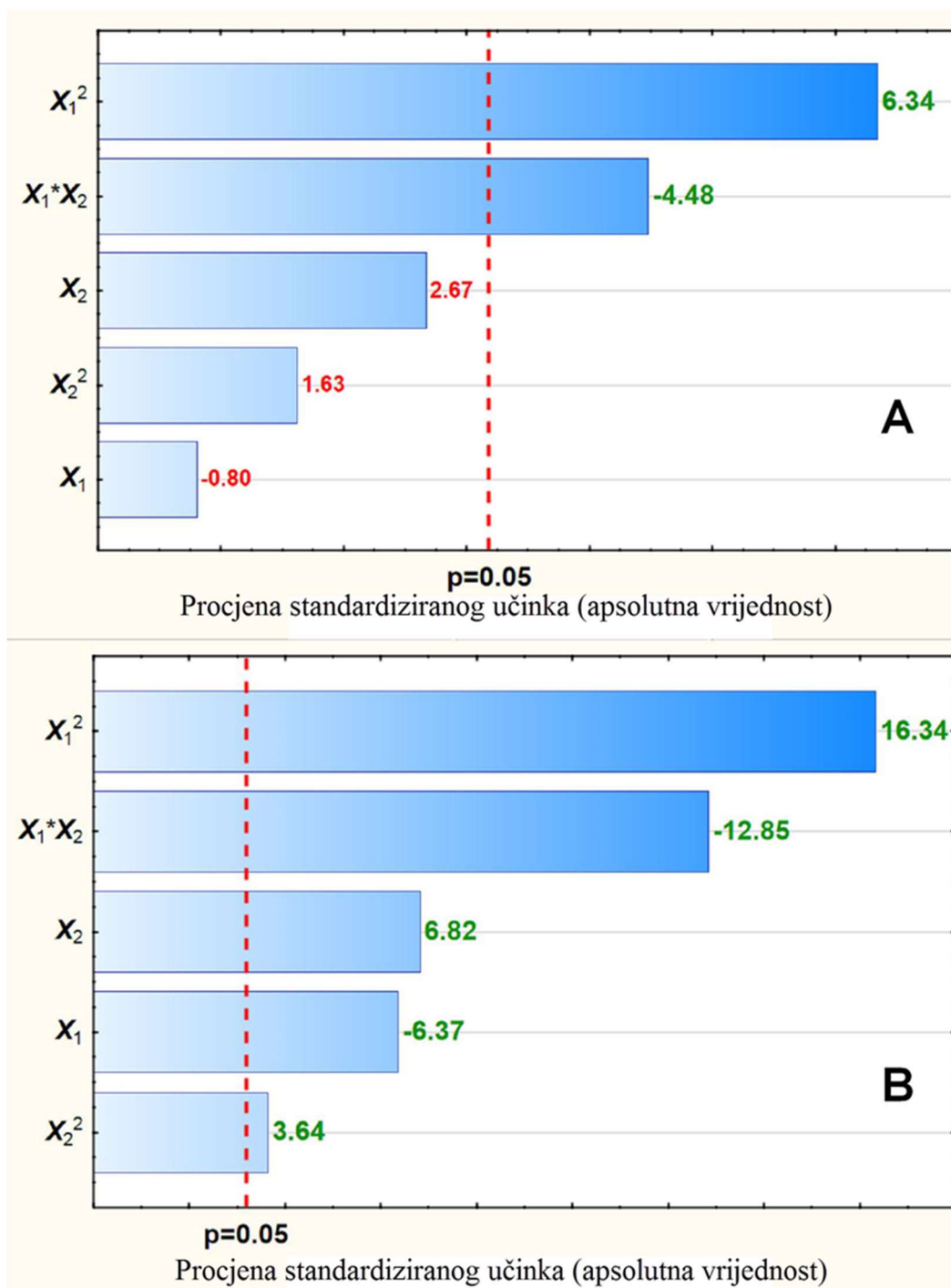
Tablica 7. Analiza varijance (ANOVA) RSM modela M₃ i M₄ kojom se procjenjuje uklanjanje i mineralizacija TOC–a solar/TiO₂–FeZ/H₂O₂ postupkom nakon termičke reaktivacije fotokatalizatora

| Faktor (kodirani) | Statistička analiza | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------|---------|----|----|---------|---------|--------|--------|---------|---------|
| | SS | | df | | MSS | | F | | p | |
| | M3 | M4 | M3 | M4 | M3 | M4 | M3 | M4 | M3 | M4 |
| Model | 1815.38 | 3625.93 | 5 | 5 | 363.08 | 725.19 | 24.50 | 32.59 | 0.0123* | 0.0081* |
| X ₁ | 6.96 | 313.13 | 1 | 1 | 6.96 | 313.13 | 0.47 | 14.07 | 0.5423 | 0.0331* |
| X ₁ ² | 1742.08 | 3193.79 | 1 | 1 | 1742.08 | 3193.79 | 117.55 | 143.54 | 0.0017* | 0.0013* |
| X ₂ | 4.39 | 9.71 | 1 | 1 | 4.39 | 9.71 | 0.30 | 0.44 | 0.6240 | 0.5560 |
| X ₂ ² | 0.00 | 0.43 | 1 | 1 | 0.00 | 0.43 | 0.00 | 0.02 | 0.9866 | 0.8985 |
| X ₁ ×X ₂ | 61.94 | 108.87 | 1 | 1 | 61.94 | 108.87 | 4.18 | 4.89 | 0.1335 | 0.1139 |
| Ostatak | 44.46 | 66.75 | 3 | 3 | 14.82 | 22.25 | | | | |
| Ukupno | 1859.84 | 3692.68 | 8 | 8 | | | | | | |

*kad je $p < 0,05$ model i/ili članovi modela se smatraju značajnima

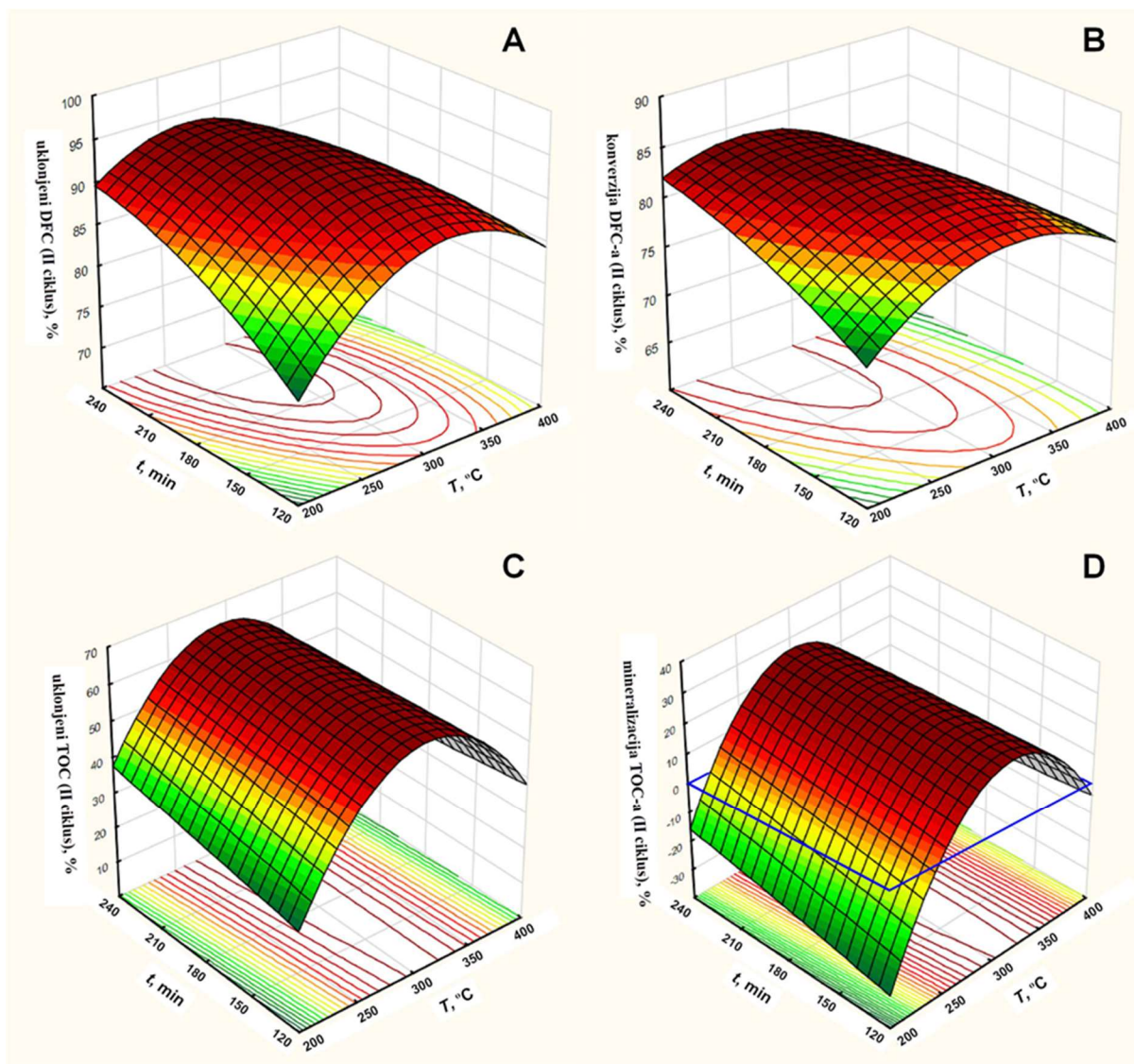
Prema rezultatima prikazanim u Tablicama 6. i 7.: $0,959 < R^2 < 0,994$ i $0,0014 < p < 0,0269$, može se zaključiti da su RSM modeli vrlo precizni te da se mogu koristiti kao alat za pojašnjenje utjecaja promatranih parametara termičke reaktivacije na aktivnost TiO₂–FeZ u drugom ciklusu ponovnog korištenja fotokatalizatora. Na temelju rezultata ANOVA–e za uvjete RSM modela (Tablice 6. i 7.) i odgovarajućeg Pareto dijagrama (Slika

19.), ustanovljeno je da oba promatrana parametra značajno utječu na katalitičku aktivnost u drugom ciklusu.



Slika 19. Pareto dijagram predstavlja standardizirani utjecaj nezavisnih varijabli (promatranih parametara reaktivacije fotokatalizatora) na uklanjanje DFC-a (A) i konverziju (B) solar/ TiO_2 - $\text{FeZ}/\text{H}_2\text{O}_2$ procesom korištenjem termički reaktiviranog fotokatalizatora

To se može jasno vidjeti na 3D grafovima na kojima je prikazan utjecaj temperature i trajanja termičke obrade unutar promatranog raspona na aktivnost $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ fotokatalizatora u ciklusu ponovne upotrebe na uklanjanje DCF-a (Slika 20.(A)), konverziju DCF-a (Slika 20.(B)), uklanjanje TOC-a (Slika 20.(C)) i mineralizaciju (Slika 20.(D)). Kao što se može vidjeti, 3D površina i konturni dijagrami kojima su prikazani uklanjanje i konverzija DCF-a imaju sličan izgled (Slika 20.(A) i 20.(B)), što potvrđuje definirani mehanizam razgradnje DCF-a koji obuhvaća adsorpciju DCF-a na površinu katalizatora i naknadnu razgradnju. Prema zakrivljenosti 3D površina, može se zaključiti da je utjecaj temperature od veće važnosti nego trajanje termičke obrade. Povećanjem temperature s 200 °C na 300 °C povećala se i fotokatalitička aktivnost, dok je daljnje povećanje temperature rezultiralo smanjenjem katalitičke aktivnosti u ciklusu ponovne upotrebe (Slike 20.(A) i 20.(B)). Produljenje trajanja termičke obrade s 2 na 3 sata pozitivno je utjecalo na aktivnost fotokatalizatora, dok daljnje produženje reaktivacije nije donijelo nikakva značajna poboljšanja (Slika 20.(A) i 20.(B)). S druge strane, u slučaju uklanjanja TOC-a i mineralizacije (Slika 20.(C) i 20.(D)), otkriveno je da samo temperatura ima utjecaj na aktivnost ponovno korištenog fotokatalizatora. Prema linijama konturnog dijagrama, termičkom obradom održavanom u rasponu $270\text{ °C} < T < 320\text{ °C}$ dobivena je visoka fotokatalitička aktivnost za mineralizaciju u okviru ponovne upotrebe fotokatalizatora (Slika 20.(D)). To se može objasniti činjenicom da se termičkom reaktivacijom mogu ukloniti organski spojevi adsorbirani na površini fotokatalizatora u prethodnom ciklusu, ali i da termička reaktivacija može utjecati na morfologiju imobiliziranog fotokatalizatora.^{46,47}



Slika 20. 3D dijagram odzivne površine i konturni dijagram prikazuju utjecaj parametara reaktivacije fotokatalizatora na uklanjanje DFC-a (A), konverziju DFC-a (B), uklanjanje TOC-a (C) i mineralizaciju (D) solar/TiO₂-FeZ/H₂O₂ procesom korištenjem termički reaktiviranog TiO₂-FeZ

Može se zaključiti da je povećanjem temperature s 200 °C na 300 °C došlo do poboljšanja uklanjanja organskih spojeva adsorbiranih na površini katalizatora. Prema tome, taj efekt proveden na temperaturama višim od 300°C bio bi još izraženiji. Međutim, fotokatalitička aktivnost s ponovno korištenim fotokatalizatorom smanjila se pri termičkoj obradi na $T < 300$ °C, što je se posebno može primijetiti kod mineralizacije (Slika 20.(D)). Smanjenje fotokatalitičke aktivnosti pri reaktivaciji na temperaturama višim od 300°C (rezultati eksperimenta pri 400 °C, Slika 18.(B)) može se pripisati promjenama u morfologiji fotokatalizatora.

Poznato je da prisutnost Na^+ iona u filmu TiO_2 vodi stvaranju Ti-O-Na veze, koja djeluje na morfologiju fotokatalizatora i time ima neke negativne utjecaje na fotokatalizator. Takvi negativni učinci mogu se odraziti kao: (1) povećanje veličine kristala TiO_2 , (2) sprječavanje kristalizacije anatas oblika, (3) povećanje kristalizacije brukit oblika, (4) povećanje rekristalizacije anatas oblika u rutil, (5) aglomeracija čestica TiO_2 , (6) vezanje aniona kisika koji potiču djelomičnu redukciju Ti(IV) u Ti(III) i (7) generiranje rekombinantnih centara fotogeneriranih parova elektron–šupljina.^{48,49,50,51,52}

Surekha i Sundararajan otkrili su da je difuzija Na^+ iona iz stakla u TiO_2 filmove dominantna pri temperaturi većoj od $450\text{ }^\circ\text{C}$, što je bitno jer prisutnost kationa kao što su Na^+ i Ca^{2+} može imati štetan utjecaj na fotokatalitičku aktivnost.^{53,50}

S obzirom da je u ovom radu najviša temperatura za reaktivaciju imobiliziranog $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ na staklenim pločicama bila $400\text{ }^\circ\text{C}$, može se pretpostaviti da je u jednom trenutku došlo do otpuštanja Na^+ s površine, što je negativno utjecalo na aktivnost termički obrađenog fotokatalizatora. Iako se prethodno navedenim razlogom (7) može dovoljno dobro objasniti uočeno smanjenje aktivnosti $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ termički obrađenog pri $400\text{ }^\circ\text{C}$ (Slika 18.(B)), Xie i dr. navode da to nije točan negativan utjecaj koji se može dogoditi zbog prisutnosti Na^+ iona na filmovima TiO_2 .⁴⁸

Navedeni uzroci od (1)–(5) uglavnom se odnose na promjene u morfologiji fotokatalizatora prilikom imobilizacije sol–gel sintezom i vjerojatno ne utječu na $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ fotokatalizator gdje se imobilizirani tanki film sastoji većinom od (nano)čestica, dok je vezivna otopina u manjoj količini ($<5\%$). Dakle, može se pretpostaviti da se prisutnost Na^+ , u ovom slučaju, odrazila na djelomično pogoršanje TiO_2 rešetke uslijed vezivanja ili pomicanja aniona kisika i redukcije Ti(IV) u Ti(III) .

Da bi se utvrdile vrijednosti parametara termičke reaktivacije kojima se dobiva najveća aktivnost $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ u ciklusu ponovnog korištenja, nađene su ekstremne vrijednosti RSM modela M_1 . Dakle, izračunom je dobiveno da su $T=280\text{ }^\circ\text{C}$ i $t=220\text{ min}$ optimalne vrijednosti za uklanjanje $94,0\%$ DCF–a u drugom ciklusu.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivan je utjecaj termičke reaktivacije $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ fotokatalizatora na razgradnju diklofenaka u vodenom mediju solar/ $\text{TiO}_2\text{-FeZ}/\text{H}_2\text{O}_2$ procesom. Eksperimenti su provedeni u dva ciklusa, prije i nakon termičke reaktivacije.

Ustanovljeno je da je nakon reaktivacije pri 300 °C uklanjanje DCF-a nakon 60 min fotokatalitičkog postupka veće od onog dobivenog korištenjem fotokatalizatora prije reaktivacije, bez obzira na trajanje termičke reaktivacije. Može se pretpostaviti da se termičkom obradom pri 300 °C poboljšala aktivnost tankih slojeva $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ povećavajući kristalnost amornog TiO_2 kao vezivne komponente. Kao posljedica toga, povećano stvaranje reaktivnih radikalskih vrsta doprinosi bržem uklanjanju DCF-a te mijenja kinetiku i opseg uklanjanja DCF-a nakon 60 min provođenja postupka u odnosu na fotokatalizator prije reaktivacije, unatoč na nižem kapacitetu adsorpcije u mraku.

Daljnijim povećanjem temperature termičke obrade, iznad 300 °C, osim nižeg adsorpcijskog kapaciteta u mraku, dobivena je i niža aktivnost $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ u drugom ciklusu u odnosu na ciklus prije reaktivacije.

Budući da rezultati provedenih eksperimenata nisu pokazali izravan utjecaj istraživanih parametara termičke reaktivacije na aktivnost ponovno korištenog $\text{TiO}_2\text{-FeZ}$ na uklanjanje i DCF-a i TOC-a, primijenjen je RSM pristup. Može se zaključiti da je utjecaj temperature od veće važnosti nego trajanje termičke obrade. Povećanjem temperature s 200 °C na 300 °C povećala se i fotokatalitička aktivnost, dok je daljnje povećanje temperature rezultiralo smanjenjem katalitičke aktivnosti u ciklusu ponovne upotrebe. Produljenje trajanja termičke obrade s 2 na 3 sata pozitivno je utjecalo na aktivnost fotokatalizatora, dok daljnje produženje reaktivacije nije donijelo nikakva značajna poboljšanja.

Također, utvrđene su vrijednosti parametara termičke reaktivacije kojima se dobiva najveća aktivnost fotokatalizatora. Izračunom je dobiveno da su $T=280$ °C i $t=220$ min optimalne vrijednosti za uklanjanje 94,0 % DCF-a u drugom ciklusu.

LITERATURA

1. http://www.unwater.org/wwd10/downloads/WWD2010_LOWRES_BROCHURE_CR.pdf (pristup 30. kolovoza 2015.)
2. Petrović, M., Tomašić, V., Macan, J., Zagađenje okoliša, M. Kaštelan–Macan, M. Petrović, HINUS & Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2013., 51–101.
3. http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_12_153_3744.html (pristup 03. rujna 2015.)
4. http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2010_07_89_2502.html (pristup 03. rujna 2015.)
5. Bujas, N., Antolić, J., Medić, Đ., Prijedlog europskog zakonodavstva o dopuni liste prioriternih i prioriternih opasnih tvari, *Hrvatske vode*, **21 86** (2013) 331–332.
6. Šabić, M., Vuković Domanovac, M., Findrik Blažević, Z., Meštrović, E., Kinetika bioremedijacije farmaceutske industrijske otpadne vode, *Kem. Ind.*, **64** (5-6) (2015) 229–236.
7. Bohdziewicz, J., Kudlek–Jelonek, E., Dudziak, M., Analytical control od diclofenac removal in the photocatalytic oxidation process, *Architecture civil engeneering environment*, **3** (2013) 71–74.
8. Jiskra, M., Fate of the pharmaceutical diclofenac in the aquatic environment, *Biogeochemistry and Pollutant Dynamics*, **21** 5–11.
9. Tušar, B., Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode, Croatia knjiga, Zagreb, 2014.
10. Vujević, D., Integralni pristup rješavanju problematike industrijskih otpadnih voda, *Inženjerstvo okoliša*, **1 1** (2014) 26.
11. Litter, M., Quici, N., Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, *Recent Patents on Engineering*, **4** (2010) 217–223.
12. Vujević, D., Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Disertacija (2007) 27–38.
13. Jukić, M., Đaković, S., Filipović–Kovačević, Ž., Kovač, V., Vorkapić–Furač, J., Dominantni trendovi „zelene” kemije, *Kem. Ind.*, **54** (5) (2005) 255–272.

14. Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.*, **60** (7–8) (2011) 387–403.
15. Gandhi, V., Mishra, M., Joshi P. A., Titanium dioxide catalyzed photocatalytic degradation of carboxylic acids from waste water, *Materials Science Forum*, **712** (2012) 175–189.
16. Šojić, D., Fotokatalitička aktivnost dopovanog titan(IV)–oksida u razgradnji nekih pesticida, Doktorska disertacija (2009) 23–34.
17. Vesna Despotović, Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih herbicida u vodenoj sredini, Doktorska disertacija (2014) 41–47.
18. Vugrinčić, A., Levačić, L., Nanostrukturirani sol–gel TiO₂–ZrO₂ filmovi: priprava, karakterizacija i povećanje otpornosti na koroziju nehrđajućeg čelika, Rad za Rektorovu nagradu FSB (2013) 8.
19. Stepanov, A. L., Applications of ion implantation for modification of TiO₂: a review, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **30** (2012) 150–165.
20. Tomašević, A., Prilog proučavanju mehanizama fotodegradacije karbamatnih pesticida, Doktorska disertacija (2010) 73–74.
21. Mukherjee, D., Development of a Novel TiO₂–polymeric Photocatalyst for Water Purification both under UV and Solar illuminations, Dissertation (2011) 11–20.
22. Van der Gaag, F. J., ZSM–5 type zeolites: Synthesis and use in gasphase reactions with ammonia, str. 1–15.
23. Peternel, I., Ptiček Siročić, A., Koprivanac, N., Peroksodisulfatne soli kao novo fotooksidacijsko sredstvo za obradu obojenih otpadnih voda, *Tekstil*, **61** (1–6) (2012) 107–115.
24. Corma, A., Garcia, H., Zeolite–based photocatalysts, *Chemical Communications*, **13** (2004) 1443–1459.
25. Rollman, L. D., Valyocsik, E. W., Zeolite Molecular Sieves, *Inorganic Syntheses*, **22** (1983) 61–68.

26. Zhou, X., Cui, X., Chen, H., Zhu, Y., Song, Y., Shi, J., A facile synthesis of iron functionalized hierarchically porous ZSM-5 and its visible-light photocatalytic degradation of organic pollutants, *Dalton Trans.*, **42** (2013) 890.
27. Yue, Y., Liu, H., Yuan, P., Yu, C., Bao, X., One-pot synthesis of hierarchical FeZSM-5 zeolites from natural aluminosilicates for selective catalytic reduction of NO by NH₃, *Scientific Reports*, **5** (2015) 9270.
28. Sashkina, K. A., Parkhomchuk, E. V., Rudina, N. A., Parmon, V. N., The role of zeolite Fe-ZSM-5 porous structure for heterogeneous Fenton catalyst activity and stability, *Microporous and Mesoporous Materials*, **189** (2014) 181-188.
29. Zhang, W., Yang, B., Wang, K., Liu, L., He, H., Methyl Orange Degradation on TiO₂-FeZSM-5 Composite Photocatalyst, *Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE)* (2010) 1-3.
30. Kamegawa, T., Ishiguro, Y., Kido, R., Yamashita, H., Design of Composite Photocatalyst of TiO₂ and Y-Zeolite for Degradation of 2-Propanol in the Gas Phase under UV and Visible Light Irradiation, *Molecules*, **19** (2014) 16477-16488
31. Miranda-García, N., Suárez, S., Ignacio Maldonado, M., Malato, S., Sánchez, B., Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water, *Catalysis Today*, **230** (2014) 27-34.
32. Ke Tseng, T., Shing Lin, Y., Ju Chen, Y., Chu, H., A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal, *Int J Mol Sci.*, **11(6)** (2010) 2336-2361.
33. Frigon, N. L., Mathews, D., Practical Guide to Experimental Design, John Wiley and Sons, New York, USA, 1997.
34. Montgomery, D. C., Design and Analysis of Experiments, John Wiley and Sons, New York, USA, 2005.
35. Canjer H., Višekriterijsko adaptivno oblikovanje planova pokusa, Doktorska disertacija, (2011) 11.
36. 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.

37. Myers, R. H., Montgomery, D. C., Anderson–Cook C. M., Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, USA, 2009.
38. Rauscher, M., Kesore, K., Mönning, R., Schwieger, W., Tissler, A., Turek, T., Preparation of a highly active Fe–ZSM–5 catalyst through solid–state ion exchange for the catalytic decomposition of N₂O, *Applied Catalysis A: General*, **184** (1999) 249–256
39. Kete, M., Pavlica, E., Fresno, F., Bratina, G., Štangar, U., Highly active photocatalytic coatings prepared by a low–temperature method, *Environmental Science and Pollution Research*, **21** (2014) 11238–11249
40. 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.
41. Kovačić, M., Salaeh, S., Kušić, H., Steinberg, I., Šuligoj, A., Kete, M., Fanetti, M., Lavrenčić Štangar, U., Dionysiou, D. D., Lončarić Božić, A., Solar–driven photocatalytic treatment of diclofenac using immobilized TiO₂–based zeolite composites, *Environ. Sci. Poll. Res.*, (2016) in press. (doi: 10.1007/s11356-016-6985-6)
42. Salaeh, S., Juretić Perišić, D., Biošić, M., Kušić, H., Babić, S., Lavrenčić Štangar, U., Dionysiou, D. D., Lončarić Božić, A., Diclofenac removal by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂–based zeolite catalyst; mechanisms, pathways and environmental aspects, *Chem. Eng.*, (2016) in press, (doi: 10.1016/j.cej.2016.06.083)
43. Juretić Perišić, D., Gilja, V., Novak Stankov, M., Katančić, Z., Kušić, H., Lavrenčić Štangar, U., Dionysiou, D. D., Lončarić Božić, A., Removal of diclofenac from water by zeolite–assisted advanced oxidation processes, *Photochem. Photobiol.*, **A 321** (2016) 238–247.
44. Pichat, P., Photocatalysis and Water Purification: from Fundamentals to Recent Applications, Wiley, Weinheim, Germany, 2013.
45. Myers, R. H., Montgomery, D. C., Anderson–Cook, C. M., Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, USA, 2009.

46. Gandhi, V. G., Kumar Mishra, M., Joshi, P. A., A study on deactivation and regeneration of titanium dioxide during photocatalytic degradation of phthalic acid, *Ind. Eng. Chem.*, **18** (2012) 1902–1907.
47. Lee, H. Y., Park, Y. H., Ko, K. H., Correlation between surface morphology and hydrophilic/hydrophobic conversion of MOCVD–TiO₂ films, *Langmuir*, **16** (2000) 7289–7293.
48. Xie, H., Li, N., Liu, B., Yang, J., Zhao, X., Role of sodium ion on TiO₂ photocatalyst: influencing crystallographic properties or serving as the recombination center of charge carriers?, *Phys. Chem., C* **120(19)** (2016) 10390–10399.
49. Lavrenčič Štangar, U., Černigoj, U., Trebše, P., Maver, K., Gross, S., Photocatalytic TiO₂ coatings: effect of substrate and template, *Monatsh. Chem.*, **137** (2006) 647–655.
50. Guillard, C., Beaugiraud, B., Dutriez, C., Herrmann, J. M., Jaffrezic, H., Jaffrezic–Renault, N., Lacroix, M., Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO₂–films prepared by sol–gel methods, *Appl. Catal.*, **B 39** (2002) 331–342.
51. Kuznetsova, I. N., Blaskov, V., Stambolova, I., Znaidi, L., Kanaev, A., TiO₂ pure phase brookite with preferred orientation, synthesized as a spin–coated film, *Mater. Lett.*, **59** (2005) 3820–3823.
52. Yu, J., Zhao, X., Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films, *Mater. Res. Bulletin*, **35** (2000) 1293–1301.
53. Surekha, K., Sundararajan, S., Self–cleaning glass, In: M. Aliofkhazraei (Ed.) Anti–abrasive Nanocoatings: Current and Future Applications, *Elsevier*, 2015, pp. 81–104.

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 27. prosinca 1988. godine u Zagrebu. Od 1995. do 2003. godine pohađala sam osnovnu školu Stjepana Kefelje u Kutini. 2003. godine upisala sam opću gimnaziju u srednjoj školi Tina Ujevića u Kutini. 2007. godine upisala sam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.

Studentsku praksu odradila sam u poduzeću za javnu vodoopskrbu i javnu odvodnju „Moslavina d.o.o.“ u Kutini, u pogonu za pripremu i distribuciju vode za piće. Od listopada 2015. godine radim kao studentica u odjelu osiguranja kvalitete u poduzeću „Pliva Hrvatska d.o.o.“.

Od 2012. godine sam udana, a godinu kasnije sam postala majka.