

Uklanjanje diklofenaka imobiliziranim nano-TiO₂ pod simuliranim Sunčevim zračenjem

Hariri, Lora

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:630814>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lora Hariri

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lora Hariri

UKLANJANJE DIKLOFENAKA IMOBILIZIRANIM NANO-TiO₂ POD SIMULIRANIM
SUNČEVIM ZRAČENJEM

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi povjerenstva: 1. prof.dr.sc. Ana Lončarić Božić
2. doc.dr.sc. Hrvoje Kušić
3. doc.dr.sc. Šime Ukić

Zagreb, rujan 2017.

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

Veliko hvala mentorici prof.dr.sc. Ani Lončarić Božić, na pruženoj prilici i pomoći pri izradi ovog rada.

Najljepša hvala asistentu Marinu Kovačiću mag. ing. cheming. na strpljivosti i velikoj pomoći pri izvođenju i pisanju rada, a najviše na ugodnom društvu.

Zahvaljujem se svojoj dragoj obitelji i prijateljima koji su uvijek bili uz mene, za njihovu bezuvjetnu ljubav, podrška i razumijevanje.

SAŽETAK

Onečišćenje vode predstavlja jedno od najvećih prijetnji zdravlju ljudi te njegovo rješavanje veliki izazov. Opće je poznato kako su brojne bolesti prouzročene vodom neadekvatne kvalitete. Stoga su znatni napori usmjereni identificiranju i rješavanju uzroka tog problema. Sve veća prijetnja su mikroonečišćivala u vodi, koja se ne uspijevaju u znatnoj mjeri ukloniti u konvencionalnim postrojenjima za obradu otpadnih voda. Među njima poznato je kako farmaceutik diklofenak (DCF) ima negativan učinak a detektiran je u brojnim vodama. Napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs) su potencijalno rješenje problema, zahvaljujući neselektivnoj, izuzetno reaktivnoj prirodi hidroksilnih radikala na kojima se temelje. Jedan od perspektivnih AOP-a je fotokataliza, a jedan od najkorištenijih fotokatalizatora općenito je Aeroxide (Degussa) P25 TiO₂. U ovome radu istražen je utjecaj matrice, sastavljene od anorganskih soli i soli huminskih kiselina, na učinkovitost razgradnje DCF-a u solar/TiO₂ P25/H₂O₂ procesu. Ustanovljeno je kako matrica nema značajniji utjecaj na uklanjanje DCF-a i ukupnog organskog ugljika te procesu odgovaraju istovjetni uvjeti kao i bez matrice (pH 4 te [H₂O₂] = 5 mM). Međutim u daljnjim istraživanjima potrebno je razlučiti potencijalnu adsorpciju DCF-a na koloide huminskih kiselina pri niskim pH i provesti istraživanje konverzije DCF-a u procesu.

Ključne riječi: fotokataliza, diklofenak, Aeroxide P25, utjecaj matrice.

ABSTRACT

Water pollution is a significant threat to the health of people and a large technological challenge. It is very well known that many illnesses are caused by poor water quality. Significant efforts are invested in order to identify and solve the cause of pollution issues. A growing threat are micropollutants in water. Micropollutants aren't adequately removed in current wastewater treatment technologies. A common micropollutant is diclofenac, a widely used pharmaceutical which has a negative impact on the environment. Advanced oxidation processes (AOPs) are a potential solution for the issue of micropollutant contamination, thanks to the unselective, highly reactive nature of the hydroxyl radical on which they are based upon. Photocatalysis is a promising AOP for future applications. A common photocatalyst is Aeroxide (Degussa) P25. The aim of this work was to study the influence of the water matrix, composed of inorganic salts and salts of humic acids, on diclofenac degradation in the solar/TiO₂ P25/H₂O₂ process. The water matrix didn't adversely impact the removal of DCF. Optimal conditions remained the same as in the case of sole DCF degradation. Optimal conditions for DCF removal are pH 4 and [H₂O₂] = 5 mM. Further studies should elucidate the impact of potential DCF adsorption on colloidal humic acid clusters and investigate DCF conversion.

Keywords: photocatalysis, diclofenac, Aeroxide P25, matrix influence.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1.1. Fizikalni i fizikalno-kemijski procesi obrade otpadnih voda	5
2.1.2. Kemijski procesi obrade otpadnih voda	6
2.1.3. Biološki procesi obrade otpadnih voda	6
2.2. Mikroonečišćivala	7
2.3. Farmaceutici u okolišu.....	9
2.3.1. Diklofenak	10
2.4.1. TiO ₂ fotokataliza.....	13
2.5. Statističko planiranje eksperimenata i metoda odzivnih površina.....	15
2.5.1. Puni faktorski plan	16
2.5.2. Metoda odzivnih površina	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
3.1. Kemikalije	19
3.2. Instrumenti.....	20
3.3. Metode	21
3.3.1. Imobilizacija fotokatalitičkih filmova.....	21
3.3.2. Određivanje koncentracije DCF-a u otopini	22
3.4. Eksperimentalni plan	23
4. REZULTATI I RASPRAVA	24
5. ZAKLJUČAK	27
LITERATURA.....	28
ŽIVOTOPIS	31

1. UVOD

Gledajući iz svemira, Zemlja izgleda kao jedna plava planeta. Oko 71% površine naše planete čini voda, od čega se veći dio nalazi na južnoj zemljinoj hemisferi. [1] Voda (H_2O) je prozirna, bez mirisa, bez okusa i sveprisutna. To je najjednostavniji spoj dvaju najčešćih reaktivni elementi u svemiru, koji se sastoji od samo dva vodikova atoma povezana na jedan atom kisika. [2] Voda nas je oduvijek fascinirala, jer moramo živjeti u blizini slatke vode kako bismo opstali. Iskustvo čovječanstva od samog početka svjedoči o važnosti i sigurnosti podzemnih voda kao izvora vode, posebice prirodnih izvora i bunara. Način na koji je organiziran vodovod i kanalizacija je bitna za rano poljoprivrednim društvima. Ako su bunari i kanalizacija u dobroj formi, zdravstveni problemi i rizici za okoliš mogu se izbjeći. [3]

Iako znaju navesti neka njezina kemijska i fizikalna svojstva većina ljudi ne doživljava vodu kao neobičnu tvar. Istina, površno znaju da o njoj ovisi sav život na Zemlji, ali s druge strane ona je najrasprostranjenija tekućina na Zemlji. [4] Voda je ključna za sve život na Zemlji. Ona igra bitnu ulogu u našem zdravlju, gospodarstvu, proizvodnji hrane i okolišu. Sigurna pitka voda i slatka voda su imperativ za razvoj i javno zdravstvo, budući da je 21 od 37 osnovnih bolesti u zemljama u razvoju povezano s vodom i kanalizacijom. I usprkos važnosti, voda je konačni prirodni resurs i ne može se stvoriti. Umjesto toga, hidrološki ciklus reciklira vodu kroz atmosferu, Činjenica da je naša svjetska populacija od gotovo 7 milijardi ljudi i raste. Globalna stopa potrošnje vode udvostručuje se svakih dvadeset godina, dinamika koja je dvostruko veća od rasta stanovništva. Ako postoje trendovi stanovništva i potrošnje, procjenjuje se da će potražnja za vodom nadmašiti dostupnost za 56%, 1 i 1,8 milijardi ljudi živi u područjima nestašice vode do 2025. godine. Ta situacija pogoršava činjenica da zemlje u razvoju, koje već doživljavaju stres vode, često imaju najveće stope rasta stanovništva - dovodeći više ljudi u regiju koja ih već ne može podupirati. Samo 20% svjetske populacije ima pristup tekućoj vodi, a više od milijardu ljudi nema pristup čistoj vodi. Ta učestalost neadekvatne vode utječe na zdravlje 1,2 milijarde ljudi širom svijeta i pridonosi smrti oko 15 milijuna djece godišnje. Pola stanovništva u zemljama u razvoju pati od bolesti povezanih s vodom. U tim zemljama u razvoju gotovo 80% bolesti povezano je s lošom kvalitetom vode, što dovodi do 3 milijuna ranih smrti. [5]

Iz navedenog može se zaključiti da je onečišćenje vode jedno je od najvećih problema današnjice.

Glavne onečišćujuće tvari su teški metali (Cd, Cr, Hg, Pb, Zn), nemetali (As, S, Se), organske tvari (alkani, benzen i supstituirani derivati, esteri, policiklički aromati), anorganske tvari (fosfati, nitrati) te patogeni. Voda onečišćena primjerice teškim metalima je vrlo vjerojatno mutagena. [6] Crpljenjem onečišćenih podzemnih voda i njihovim kloriranjem radi dezinfekcije dolazi do nastajanja toksičnih kloriranih aromata, koji su često opasniji od polaznih spojeva. [7] Izuzev već dobro poznatih onečišćujućih tvari, u posljednje vrijeme sve veću zabrinutost izazivaju farmaceutici u okolišu. Dosadašnje metode obrade otpadnih voda nisu adekvatne za njihovo uklanjanje.

U ovome radu istražit će se utjecaj matrice, odnosno huminskih kiselina te anorganskih aniona i kationa na uklanjanje i razgradnju diklofenaka u solar/TiO₂/H₂O₂ procesu.

2. OPĆI DIO

2.1. Onečišćenje i obrada otpadnih voda

Može se reći da ni jedna voda nije apsolutno čista zbog prisutnosti određenih količina plinova, minerala i mikroorganizama. Međutim, za sve praktične svrhe smatra se čista voda koja ima niske otopljene i suspendirane krute i otrovne plinove, kao i nizak biološki život. Takva visoka kvaliteta vode može biti potrebna samo za piće, a za druge namjene kao što su poljoprivreda i industrija, kvaliteta vode može biti prilično fleksibilna i zagađena vodom do određene mjere, u općem smislu, može se smatrati čistim.

Prema Zakonu o zaštiti okoliša (Prevenција i kontrola onečišćenja), 1974., - onečišćenje voda znači takvu kontaminaciju vode ili takvu promjenu fizikalnih, kemijskih ili bioloških svojstava vode ili takvog ispuštanja bilo kakve kanalizacije ili otpadnih voda ili bilo koje druge tekućine, plinovite ili čvrste tvari u vodi (izravno ili neizravno) koje mogu ili će vjerojatno stvoriti smetnje ili pružiti takvu vodu štetnu za javno zdravlje ili sigurnost ili na domaću, trgovačku, industrijsku, poljoprivrednu ili drugu legitimnu uporabu ili životu i zdravlju životinja ili biljaka ili vodenih organizama. [8] Većina onečišćenja vode ne počinje u vodi. Uzmimo kao primjer oceane: oko 80 posto onečišćenja oceana potječe od kopna. Gotovo svaka ljudska aktivnost može utjecati na kvalitetu našeg vodenog okoliša. Kada poljoprivrednici prihranjuju tlo polja, kemikalije koje koriste postepeno kišom dospijevaju u podzemne ili površinske vode. Ponekad su uzroci onečišćenja vode prilično iznenađujući. Kemikalije koje ispuštaju dimnjaci mogu ući u atmosferu i potom se isprati kišom, ulazeći u morske vode, rijeke i jezera i uzrokuju onečišćenje vode. To se naziva atmosferskim taloženjem. Zagađivanje vode ima mnogo različitih uzroka i to je jedan od razloga zašto je tako težak problem riješiti. [9]

Voda se može nazvati onečišćenom kada dolje navedeni parametri dospiju izvan određene koncentracije u vodi. [10]

- fizički parametri: boja, miris, замуćenje, okus, temperatura i električna vodljivost,
- kemijski parametri: uključuje koncentraciju karbonata, sulfata, klorida, fluorida, nitrata i metalnih iona,

- biološki parametri: uključuju mikroorganizme poput algi, gljivica, protozoa i bakterija te viruse.

Neki od glavnih čimbenika koji su odgovorni za izazivanje onečišćenja ili propadanja vode mogu se nabrojiti kao rastuća populacija, brzu industrijalizaciju, urbanizaciju, korištenje znanosti i tehnologije i suvremene poljoprivredne prakse. [8]

Vode koje se koriste za određenu namjenu u kućanstvu i industriji nazivaju se komunalne vode. Općenito se može reći da se najviše komunalnih voda koristi u poljoprivredi i to 70 %, u industriji 22 %, a u kućanstvu tek 8 %. Nakon upotrebe, komunalne vode sadržavaju mješavinu raznih vodom onečišćenja, a svojstva im se razlikuju prema mjestu odakle potječu: s obzirom na mjesto nastanka komunalne otpadne vode mogu se podijeliti na sanitarne, industrijske i oborinske. [11] Sastav tipične otpadne vode iz domaćinstava prikazan je Tablicom 1.

Tablica 1. Tipičan kemijski sastav otpadne vode iz domaćinstava[12]:

parametar onečišćenja	stupanj onečišćenja			jedinica
	malo	srednje	veliko	
suspendirane krute tvari	120	210	400	
BPK ₅	110	190	350	
UOU	80	140	260	
KPK	250	430	800	
ukupan dušik	20	40	70	mg/L
fosfati	4	7	12	
kloridi	30	50	90	
sulfati	20	30	50	
ulja i masti	50	90	100	

Metode obrade otpadne vode možemo podijeliti na

- fizikalne i fizikalno-kemijske,
- kemijske,
- biološke.

2.1.1. Fizikalni i fizikalno-kemijski procesi obrade otpadnih voda

Fizikalnim pročišćavanjem uklanja se manji dio onečišćenja (krupni otpad, brzo taložive krutine, ulja, masti), dok veći dio onečišćenja ostaje u otpadnim vodama (organske i anorganske krutine u otopljenom ili koloidnom stanju, hranjive soli, pesticidi, deterdženti, otrovne i radioaktivne tvari) koje se zatim uklanjaju fizikalno-kemijskim, kemijskim te biološkim procesima. Fizikalni procesi pročišćavanja otpadnih voda podrazumijevaju metode za uklanjanje grubih i plivajućih tvari iz otpadnih voda pomoću rešetki i sita raznih dimenzija. Uklanjanje plivajućih tvari podrazumijeva postavljanje grubih i finih rešetki te sita kako bi se uklonile najgrublje čestice iz otpadne vode. Postupak ujednačavanja važan je kako bi se poboljšala učinkovitost rada uređaja za pročišćavanje jer tijekom dana dolazi do velikih oscilacija u protoku otpadne vode. Miješanjem se ostvaruje bolji kontakt sadržaja s kemijskim tvarima koje se ciljano doziraju. Da bi se uklonile čvrste tvari iz otpadne vode taloženjem, najčešće se koriste gravitacijski taložnici. Pjeskolovima i mastolovima odvija se zajedničko taloženje pijeska i flotacija masti i ulja, koja zbog manje gustoće od vode, isplivaju na površinu. Odvajanje suspendiranih tvari (čvrstih i kapljevitih) podizanjem uz pomoć finih mjehurića na površinu naziva se flotacijom (metoda otplinjavanja). Ovaj postupak separacije suspendiranih tvari je pogodan za tvari manje gustoće od gustoće vode, ali se flotacijom mogu odvojiti i tvari veće gustoće od vode. Flotacija se koristi kao alternativna metoda drugim separacijskim postupcima: sedimentaciji, separaciji centrifugama, filtraciji i slično, od kojih je često ili efikasnija ili ekonomski prihvatljivija. Nakon primarnog bistrenja (taloženja) slijedi filtracija preko različitih filtracijskih materijala: kvarcni pijesak, aktivni ugljen, bentonit i dr.

Među fizikalno-kemijske procese spadaju koagulacija i flokulacija. Vrlo često je potrebno utjecati na elektrokinetička svojstva koloidno suspendiranih tvari (koagulacija) radi ubrzanja taloženja. Talože se samo tvari teže od vode te one koje imaju dovoljno veliku dimenziju kako bi se pod utjecajem gravitacije sedimentirale na dno taložnika. Koagulacija je fizikalno-kemijski proces prevođenja dvofaznog sustava (npr. zamućene otpadne vode) u jednofazni sustav, destabilizacijom koloidnih čestica kemijskim sredstvima tj. neutralizacijom površinskog naboja. Uglavnom se koriste anorganski koagulant na bazi željeza (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) i aluminijski ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Poznati su i aluminijski polimeri – tzv. polialuminijski kloridi (PAC). Flokulacija je proces oblikovanja velikih flokula od sitnih, destabiliziranih koloidnih čestica, stvaranjem povećanog gradijenta brzine u masi vode. Osnovna primjena ovih procesa je u svrhu bistrenja otpadnih voda, uklanjanje algi iz efluenta oksidacijskih

laguna, te u biološkoj obradi otpadnih voda (flokulacija mikroorganizama). Koagulacija i flokulacija su dva međusobno ovisna procesa.

2.1.2. Kemijski procesi obrade otpadnih voda

U procesu neutralizacije doziranjem raznih kemikalija razgrađuje se ili ubrzava taloženje nepoželjnih tvari iz voda. Pri procesu neutralizacije potrebno je voditi računa o tome nastaju li i određeni produkti neutralizacije, što se može očitovati u povećanju sadržaja soli u vodama ili pak nastajanju veće količine teško topljivih taloga, koje je također potrebno zbrinuti na kraju procesa. Primjerice tako se može ukloniti dio teških metala iz industrijskih otpadnih voda.

Kemijska oksidacija se provodi uz primjenu jakih oksidacijskih sredstava kao što su O_3 , H_2O_2 , O_3/H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 te $NaOCl$ i $Ca(OCl)_2$. Proces ozonacije i perokson proces (O_3/H_2O_2) smatramo doduše naprednim oksidacijskim procesima, jer u njima djelovanjem primarnog oksidansa nastaju hidroksilni radikali. Kemijskom oksidacijom djeluje se dezinfekcijski na otpadnu vodu, pri tome uništavajući patogene. Učinkovitost joj ovisi o količini suspendiranih tvari, količini i vrsti upotrijebljenog sredstva, vremenu kontakta, stupnju miješanja i hidrodinamičkim karakteristikama reaktora.

2.1.3. Biološki procesi obrade otpadnih voda

Biološko pročišćavanje uvijek je sekundarna obrada, dakle uvijek joj prethodi mehanička i eventualno kemijska obrada. U suštini, biološka obrada je oponašanje procesa samopročišćavanja koji savršeno funkcioniraju u prirodi. Obuhvaća razgradnju organskih otpadnih tvari pomoću mikroorganizama i njihovu mineralizaciju. Prednost biološke obrade je u dobrom razgrađivanju nečistoća (98 % pročišćavanje za razliku od konvencionalnih 75 %), te u izbjegavanju rada s kemijskim tvarima koje izazivaju neželjene efekte ili su opasne za zbrinjavanje i odlaganje. Kod biološke obrade nema značajnog nakupljanja štetnih iona i spojeva u otpadnoj vodi. Nedostatak ove metode su veliki zahtjevi za prostorom, potrebna velika postrojenja male mobilnosti kojima je teško rukovati.

Mikroorganizmi mogu razgraditi gotovo sve organske tvari koje im služe kao hrana za rast i razmnožavanje. Za život zahtijevaju određene uvjete kao što su temperatura, pH, hranjive tvari: dušik, fosfor, spojevi s ugljikom te kisik. Svrstavaju se u tri skupine:

- aerobne - trebaju kisik za život i razvoj,
- anaerobne - žive bez prisustva kisika,
- fakultativni anerobi mogu živjeti u različitim uvjetima, s kisikom ili bez kisika.

Da se ubrza proces razgradnje organskih tvari, potrebno je osigurati optimalne uvjete za život bakterija, posebno prisutnost dušika i fosfora. [13] Probleme biološkoj obradi stvaraju takozvana mikroonečišćivala, koja su otporna na biološku razgradnju, a potencijalno opasna za zdravlje ekosustava i čovjeka.

2.2. Mikroonečišćivala

Tijekom posljednjih nekoliko desetljeća, pojava mikroonečišćivala u vodenom okolišu postalo je svjetsko pitanje i dovelo do povećanja brige o okolišu. Mikroonečišćivala uključuju antropogene kao i prirodne tvari. To su lijekovi, proizvodi za osobnu njegu, steroidni hormoni, industrijske kemikalije, pesticide i mnogi drugi spojevi koji nastaju. Mikroonečišćivala su obično prisutna u vodama pri koncentracijama u tragovima, u rasponu od nekoliko ng/L do nekoliko µg/L. Niska koncentracija i raznolikost mikroonečišćivala stvaraju izazove za postupke obrade vode i otpadnih voda. Postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda nisu točno dizajnirana za uklanjanje mikroonečišćivala. Dakle, mnoga od tih mikroonečišćivala mogu proći kroz postupke obrade otpadnih voda zbog svoje postojanosti i / ili kontinuiranog uvođenja. Osim toga, mjere opreza i postupci praćenja mikroonečišćivala nisu bili dobro utemeljeni u većini postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda. Prema tome, mnogi od tih spojeva mogu završiti u vodenom okolišu, postajući time prijetnja biljnom i životinjskom svijetu te nevolja za industriju pitke vode. Pojava mikroonečišćivala u vodenom okolišu često je povezana s nizom negativnih učinaka, uključujući kratkotrajnu i dugotrajnu toksičnost, endokrine poremećaje i razvitak otpornosti mikroorganizama na antibiotike.[14]

Može se smatrati kako je ispuštanje efluenta iz postrojenja za obradu otpadnih voda u površinsku vodu glavnim uzrokom prisutnosti mikroonečišćivala u površinskim vodama u usporedbi s drugim izvorima.

Sorpcija mikroonečišćivala na krutinu u velikoj mjeri ovisi o hidrofobnosti spoja. Particijski koeficijent oktanol-voda K_{ow} često se koristi za predviđanje apsorpcije mikroonečišćivala na krute tvari. Rogers (1996), pod uvjetom općeg pravila za primjenu K_{ow} u procjeni sorpcije: kada je $\log K_{ow} < 2,5$ tvar pokazuje niski potencijal sorpciji, ako je $2,5 < \log K_{ow} < 4$ tvar pokazuje srednji afinitet sorpciji i ukoliko je $\log K_{ow} > 4$ označava visoki potencijal sorpcije.

Mogući postupci za uklanjanje mikroonečišćivala su:

- Koagulacija-flokulacija, mikroonečišćivala mogu se adsorbirati na flokule,
- Apsorpcija na aktivnom ugljenu, uobičajeno se koristi za kontrolu okusa i mirisa u pitkoj vodi. Ova tehnika također ima veliki potencijal za obradu sekundarnih efluenta i pokazao se učinkovitijim u uklanjanju mikroonečišćivala u usporedbi s postupkom koagulacije flokulacije.
- Napredni oksidaciji procesi (engl. *advanced oxidation processes*, AOP), zbog otporne prirode nekih mikroonečišćivala konvencionalni, fizikalno-kemijski i biološki procesi nisu u mogućnosti pružiti adekvatno uklanjanje tih spojeva.
- Membranski procesi. zadržavanje mikroonečišćenja u membranskim procesima može se općenito postići isključivanjem veličine, adsorpcijom na membranu i odbijanjem naboja. Ovi mehanizmi uklanjanja uvelike ovise o nizu čimbenika, kao što su tip membranskog procesa, karakteristike membrane, radni uvjeti, specifične karakteristike mikroonečišćivala .
- Membranski bioreaktori, membranski bioreaktor (MBR) kombiniraju biološku obradu aktivnog mulja i membransku filtraciju (MF i UF). MBR posjeduju sljedeće prednosti: velika kakvoća efluenta, izvrsna sposobnost izdvajanja mikroorganizama, veliki udio biomase i manji problem skupljanja mulja, niska stopa proizvodnje mulja, malen tlacrt i ograničeni prostorni zahtjevi te mogućnosti za fleksibilno i fazno proširenje postojećih postrojenja za obradu otpadnih voda. [14]

2.3. Farmaceutici u okolišu

Farmaceutici pripadaju skupini novih onečišćivala koja obuhvaćaju različite skupine lijekova i dodataka prehrani koji se koriste u humanoj medicini i veterini. Prema svjetskim procjenama u humanoj medicini u upotrebi je oko 4000 aktivnih farmaceutskih supstanci koje imaju različitu terapijsku primjenu, a godišnje se proizvede više od 100000 tona farmaceutika. Većinom su to organski spojevi molekulske mase od 200 do 500 Da koji su umjereno topljivi i lipofilni, bioraspoloživi i biološki aktivni. Pripadaju grupi mikroonečišćivala, budući da su u vodenoj sredini prisutni u mikrogramskim ili nanogramskim koncentracijama.

Nakon primjene, jedan dio lijeka u ljudskom organizmu prolazi kroz različite metaboličke procese, pri čemu nastaju metaboliti koji su često polarniji od polaznog spoja. Zbog toga su topljivi u vodi, a time i često toksičniji od polazne supstance. Nakon primjene i izlučivanja dospijevaju u komunalne otpadne vode. Konvencionalni sustavi za obradu otpadnih voda temeljeni na biološkoj obradi pokazali su se nedovoljno učinkoviti za uklanjanje velikog broja farmaceutika i njihovih metabolita.

Ovisno o učinkovitosti obrade otpadne vode farmaceutski aktivne tvari mogu dospjeti u površinske i podzemne vode. Nakon što dospije u okoliš, koncentracija nekog lijeka ili metabolita u pojedinom dijelu ekosustava ovisi o njegovim fizikalno–kemijskim svojstvima, tj. o otpornosti na kemijsku i biološku razgradnju te afinitetu vezanja na krute čestice. Farmaceutici koji pokazuju tendenciju adsorpcije na krute matrice akumuliraju se u tlu i sedimentima, dok se topljive tvari transportiraju u površinske i podzemne vode gdje su podložne daljnjoj biološkoj transformaciji.

Farmaceutici u okoliš mogu dospjeti na različite načine. Žarišni centri su bolnice te farme na kojima se lijekovi, posebice antibiotici, dodaju životinjskoj hrani u svrhu poboljšanog rasta, bolje iskoristivosti prehrane, te radi liječenja ili prevencije bolesti. Jedan od načina je i nepropisno odlaganje neiskorištenih lijekova. Upotrebom stajskog gnojiva antibiotici se mogu prenijeti na poljoprivredno zemljište, a ispiranjem zemljišta i u podzemne vode. Farmaceutici mogu dospjeti u tlo i gnojenjem poljoprivrednih površina aktivnim muljem koji je produkt obrade komunalnih otpadnih voda.

Izvor onečišćenja površinskih i podzemnih voda predstavlja i farmaceutska industrija. Premda su gubitci iz proizvodnih pogona relativno mali, pogoni se ipak mogu smatrati značajnim točkastim izvorima zagađenja okoliša.

Farmaceutici su u okolišu uvijek prisutni, budući je brzina kojom se ispuštaju u okoliš mnogo veća od brzine njihove degradacije i transformacije. Razgradni produkti farmaceutika nastali nakon obrade otpadnih voda prisutni su u ispustima, površinskim i podzemnim vodama te tlu. Farmaceutici i pri vrlo niskim dozama mogu izazvati nepoželjno djelovanje na ljude i vodene organizme u okolišu. Problemi vezani uz prisutnost farmaceutika u okolišu uključuju poremećaje fizioloških procesa i reproduktivne funkcije organizma, razvoj rezistentnih bakterija te povećanje toksičnosti nekih farmaceutski aktivnih supstanci. Učinkovitost postrojenja za obradu otpadnih voda te uklanjanje farmaceutika iz otpadnih voda uvelike ovisi o procesu obrade vode, kao i o uvjetima primijenjenim tijekom procesa. [15]

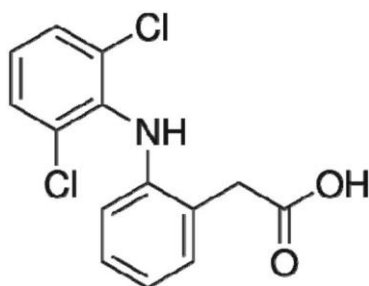
Tri farmaceutika, etinil-estradiol, β -estradiol i diklofenak nalaze se na tzv. "Watch listi" Okvirne direktive o vodama EU-a. [16]

2.3.1. Diklofenak

Diklofenak (DCF) spada u grupu nesteroidnih protuupalnih farmaceutika. Radi se o derivatu feniloctene kiseline, često se koristi u liječenju ljudi kao analgetik, antireumatik i lijek protiv aritmije. Procijenjena godišnja potrošnja procjenjuje se na više od 940 tona. Stoga prisutnost DCF-a u otpadnim vodama nije iznenađujuća i kreće se u koncentracijama reda veličine ng L^{-1} do $\mu\text{g L}^{-1}$. [17, 18] Poznato je da je spoj jako toksičan za neke vrste supova i podložan je reakcijama fototransformacije u okolišu. [19]

Ukupna prodaja diklofenaka u 2011. godini procijenjena je na 1,61 milijardu dolara s godišnjom prodajom od 15,5 %. Štoviše, nedavna izvješća pokazuju da zajedno s razvijenim tržištima, poput Sjedinjenih Američkih Država, tržišta u razvoju kao što su Indija, Kina i Brazil također godišnje konzumiraju više od 60 tona DCF-a. Osim toga, procjena potrošnje DCF-a ne pokriva i veterinarsku potrošnju zbog nedostupnosti podataka te stoga potrošnja može biti još veća uzimajući u obzir veterinarsku uporabu. [20]

Prema IUPAC-u puna nomenklatura DCF-a je 2-(2-((2,6-diklorofenil)amino)fenil)octena kiselina. [21]



Slika 1. Kemijska struktura diklofenaka.

Nekoliko studija je ukazalo na činjenicu da DCF može biti prisutan i u organizmu riba i to pri koncentracijama koje se nalaze u okolišu ($1 \mu\text{g L}^{-1}$) te preko hrane može dospjeti u ljudski organizam. Također je pokazano da DCF čak i pri tim koncentracijama može narušiti zdravstveno stanje ribe i drugih vodenih organizama.

Sve u svemu, DCF kao i drugi lijekovi koji ulaze u vodeni okoliš smatraju se potencijalno štetnim za ekosustav i postoji potreba za procjenom pojave roditeljskih spojeva te razgradnih produkata u okolišu, kao i njihovog ekotoksikološkog utjecaja. [21]

Različite metode obrade pokazale su se učinkovite za uklanjanje farmaceutika, kao što su napredni oksidacijski procesi (AOP).

Jedno istraživanje navodi mogućnost biorazgradnje diklofenaka pod utjecajem gljive *Phanerochaete chrysosporium*. [22]

2.4. Napredni oksidacijski procesi

Naprednim oksidacijskim procesima (engl. *advanced oxidation processes*, AOPs) smatraju se procesi u kojima se organska tvar oksidira hidroksilnim radikalima pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi. S ekonomskog stajališta su vrlo zanimljivi budući se odvijaju pri blagim reakcijskim uvjetima. U ovu grupu procesa spadaju ozonizacija, fotokatalitička oksidacija, Fentonov i Fentonu slični procesi te procesi u kojima se stvaranje hidroksilnih radikala uz oksidansa postiže pomoću UV zračenja. Učinkovitost različitih AOP-a ovisi o brzini stvaranja slobodnih radikala i vremenu kontakta između radikala i organskih spojeva.

Glavna prednost AOP-a, u odnosu na biološke, fizičko-kemijske i klasične kemijske procese obrade otpadnih voda, je njihova izrazito destruktivna priroda koja rezultira djelomičnom ili potpunom mineralizacijom organskih tvari te uklanjanjem nekih toksičnih metala koji su prisutni u otpadnim vodama. Također se smatra da tehnologije koje se temelje na AOP-ima, -u ne stvaraju otpad ili je njegova količina vrlo mala. Premda su neki od ovih procesa pokazali vrlo veliku učinkovitost, njihovo ograničenje je u relativno visokim investicijskim i operativnim troškovima procesa, mogućnosti stvaranja toksičnih međuprodukata (stoga je potrebno stalno nadziranje procesa) te manjoj primjenjivosti za razrijeđene otpadne vode kada je vrijednost kemijske potrošnje kisika (KPK) $\leq 5000 \text{ mg dm}^{-3}$.

Ovisno o tome koje se oksidacijsko sredstvo upotrebljava (zrak, kisik, ozon, vodikov peroksid) i na koji je način ostvarena proizvodnja radikala (katalizator, UV, mikrovalovi, ultrazvuk ili kombinacija) razlikuje se nekoliko različitih postupaka.

Ozon je vrlo jak oksidans koji se u vodi može raspasti na hidroksil radikale koji su jače oksidacijsko sredstvo od ozona (indirektna oksidacija). Također može reagirati vrlo selektivno sa spojevima koji imaju specifične funkcionalne grupe kao što su nezasićeni i aromatski ugljikovodici s hidroksilnim, amino i drugim grupama (direktna oksidacija). Koji će od ova dva mehanizma biti favoriziran, ovisi o uvjetima provedbe procesa, prije svega o pH, temperaturi i kemijskom sastavu vode. Premda se radi o procesu kojim se uspješno uklanja loš miris, boja i anorganske tvari te razaraju organske tvari prisutne u otpadnim vodama, nedostaci ozonacije su relativno visoki investicijski troškovi, potrošnja energije za stvaranje ozona, te mogućnost stvaranja potencijalno opasnih međuprodukata, ako voda sadrži ione broma, klora i joda. Daleko bolji rezultati postižu se kombinacijom ozona i vodikovog peroksida, ozona i UV zračenja te ozona, vodikovog peroksida i UV zračenja, jer u njihovim međusobnim interakcijama nastaju hidroksil i peroksil radikali, čime raste učinkovitost obrade otpadnih voda. [15]

Primjerice OH radikali u $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ procesu mogu nastati na sljedećim reakcijama [23,24]:



Hidroksilni radikal (2,8 V vs. SVE) je reaktivniji od primarnih oksidansa, odnosno ozona (2,07V vs. SVE) te vodikova peroksida (1,8V vs. SVE). [25]

Fentonov proces se temelji na reakciji Fe^{2+} iona s vodikovim peroksidom, pri čemu nastaju hidroksil radikali. Iako se postupak uspješno koristiti za obezbojenje, uklanjanje mirisa, okusa i razgradnju zagađivala, postupak je učinkovit jedino pri $\text{pH} \sim 3$. Povećanjem pH vrijednosti dolazi do taloženja ferihidroksi kompleksa, a nastali mulj se na kraju obrade mora ukloniti. Učinkovitost procesa ovisi o koncentraciji Fe^{2+} iona i vodikovog peroksida, molarnom omjeru $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, pH vrijednosti sustava i temperaturi.

Brojna istraživanja potvrđuju da je Fentonov proces učinkovit za razgradnju tvrdokornih organskih zagađivala do manje toksičnih, koji se zatim mogu ukloniti nekim od bioloških postupaka. [15]

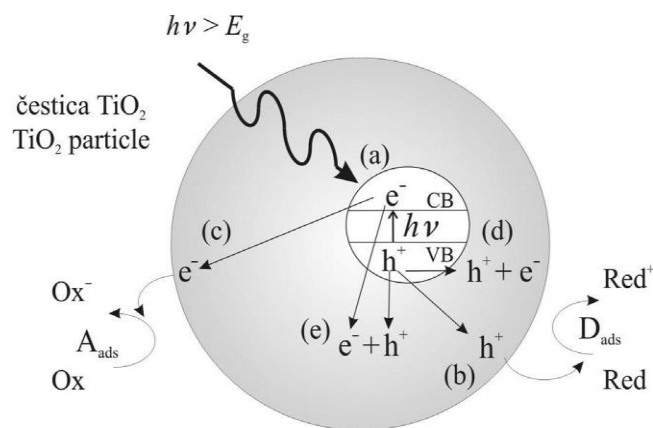
Uz pomoć adekvatnog katalizatora, poput $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redoks para u Fentonovom procesu ili TiO_2 u fotokatalizi, mogu se generirati hidroksilni radikali uz znatno manji utrošak energije. Stoga su ovi procesi potencijalno ekonomski isplativiji.

2.4.1. TiO_2 fotokataliza

Fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori. Fotokatalizator označava tvar koja, nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski međuproducti a sam fotokatalizator se vraća u nepobuđeno stanje nakon reakcije. [26]

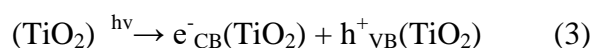
Usprkos mnogim pokušajima pronalaženja “idealnog” fotokatalizatora, titanijev (IV)oksid, TiO_2 , osobito njegov polimorf anatas, se dan danas širom koriste. Glavni nedostatak procesa je uski apsorpcijski spektar valnih duljina za čisti TiO_2 , ograničavajući primjenu na UV spektar, što uzrokuje veliki investicijske i operativne troškove procesa. Učinkovitost procesa je moguće povećati dopiranjem TiO_2 katalizatora različitim metalnim kationima s ciljem proširenja apsorpcijskog spektra valnih duljina, te kombinacijom različitih naprednih oksidacijskih procesa Fotokataliza je vrlo pogodan postupak za transformaciju perzistentnih organskih onečišćivala i obradu voda sa visokim KPK. [15]

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



Slika 2. Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO₂.

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Te su dvije vrpce odijeljene energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energijske nivoe, a naziva se zabranjena zona, E_g . Pri sobnoj je temperaturi malo elektrona termički pobuđeno iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Određeni poluvodički materijali, npr. poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala, imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije, a pripadni je E_g pri sobnoj temperaturi manji od 4eV. Prvi korak u heterogenoj fotokatalizi na poluvodičima je nastajanje para elektron–šupljina unutar poluvodiča. Kada se poluvodički materijal, npr. TiO₂, izloži djelovanju fotona energije $h\nu$, koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča (3,2 eV za anatas), elektron e^-_{CB} pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina, h^+_{VB} :



Nastali par $e^-_{CB}-h^+_{VB}$ može reagirati na različite načine. Mogu sudjelovati u prijenosu naboja na specije adsorbirane na među površini poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci izaostale šupljine u valentnoj vrpce mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsobiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije, što je nepoželjan proces. Ako je poluvodič inertan, tj. kemijski neaktivan, a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule, dolazi do egzotermnog procesa koji nazivamo heterogenim fotokatalitičkim procesom.

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. [26]



Idealni fotokatalizator za fotokatalitičku oksidaciju karakterizira sljedeća svojstva:

- foto-stabilnost,
- kemijski i biološki inertna priroda,
- dostupan i niske cijene,
- sposobnost da apsorbira fotone pri čim većim valnim duljinama (manjim energijama).

Brzina fotokatalitičke kemijske reakcije ovisi o brojnim čimbenicima od kojih su najvažniji sljedeći:

- intenzitet svjetlosti,
- priroda i koncentracija onečišćivala,
- priroda fotokatalizatora,
- koncentracija fotokatalizatora,
- pH,
- temperatura. [27]

Do sada se u istraživanjima Aeroxide (Degussa) P25 istaknuo kao odličan fotokatalizator, uz jedinu manu što osobito aktivan pod Sunčevim zračenjem. Stoga se danas intenzivno radi na poboljšanju aktivnosti TiO₂ pod vidljivim zračenjem pomoću različitih metoda modifikacije nemetalima ili stvaranjem kompozita s drugim poluvodičima.

2.5. Statističko planiranje eksperimenata i metoda odzivnih površina

U statističkom planiranju eksperimenta ciljano mijenjamo jednu ili više varijabli procesa (ili faktora) kako bismo promatrali učinak promjena varijabli na odziv sustava. Statistička izvedba eksperimenata (engl. *design of experiments*, DOE) učinkovita je procedura

planiranja eksperimenata kako bi se dobiveni podaci mogli analizirati kako bi se dobili valjani i objektivni zaključci.

DOE započinje određivanjem ciljeva eksperimenta i odabirom faktora procesa za istraživanje. Eksperimentalni dizajn je polaganje detaljnog eksperimentalnog plana prije eksperimenta. Dobro odabrani eksperimentalni dizajn maksimizira količinu "informacija" koje se mogu dobiti za određenu količinu eksperimentalnog napora. Statistička teorija koja se temelji na DOE općenito počinje s konceptom procesnih modela. Uobičajeno je započeti s procesnim modelom vrste "crne kutije", s nekoliko diskretnih ili kontinuiranih ulaznih čimbenika koji se mogu kontrolirati - to jest, ovisno o volji eksperimentora - i jedan ili više mjerenih izlaznih odgovora. Izlazni odgovori se pretpostavljaju kontinuirano. Eksperimentalni podaci koriste se za dobivanje empirijskog (aproksimacijskog) modela koji povezuje izlaze i ulaze. Ovi empirijski modeli obično sadrže prvi i drugi red uvjete. Često se eksperiment mora uzeti u obzir za niz nekontroliranih čimbenika koji mogu biti diskretni, kao što su različiti strojevi ili operateri, i / ili kontinuirani kao što je temperatura okoline ili vlaga. Najčešći empirijski modeli koji odgovaraju eksperimentalnim podacima mogu biti linearne ili kvadratne jednadžbe.

Linearni model s dva faktora, X_1 i X_2 , može se napisati kao:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \text{eksperimentalna pogreška} \quad (6)$$

Drugi red (kvadratni) model dodaje još sljedeća tri izraza linearnom modelu:[28]

$$\beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 \quad (8)$$

2.5.1. Puni faktorski plan

Zajednički eksperimentalni dizajn mora se postaviti s dva faktora te minimalno dvije razine ulaznih veličina pa se te razine nazivaju "visokom" i "niskom" ili "+1" i "-1". [29] Općenito ako razmatramo utjecaj dvije krajnje veličine, k predstavlja varijable tj. faktore koje se uzimaju pri izradi plana a k razine. Najjednostavniji je plan s 2^k pokusa i takav plan se

naziva puni 2^k faktorski plan (engl. 2^k *full factorial design*). [30] Moguće je koristiti do 5 razina, međutim tada se gube prednosti punog faktorskog plana.

2.5.2. Metoda odzivnih površina

Metoda odzivnih površina (engl. *response surface modelling*, RSM) sastoji se od skupine matematičkih i statističkih tehnika koje se temelje na određivanju empirijskih jednadžbi koji opisuju eksperimentalne podatke dobivene prema eksperimentalnom dizajnu. Prema ovom cilju, upotrebljavaju se linearne ili kvadratne polinomske funkcije za opisivanje studiranog sustava i, prema tome, za istraživanje (modeliranje i premještanje) eksperimentalnih uvjeta do njezine optimizacije.

Neke faze primjene RSM-a kao tehnike optimizacije su sljedeće:

- odabir nezavisnih varijabli značajnih učinaka na sustav kroz ispitivanju i određivanju eksperimentalnog područja, prema cilju studije i iskustvu istraživača;
- izbor eksperimentalnog dizajna i provođenje eksperimenata prema odabranoj eksperimentalnoj matrici;
- matematička-statistička obrada dobivenih eksperimentalnih podataka kroz nastupu polinom funkcije;
- procjenu sposobnosti modela;
- provjeru nužnosti i mogućnosti izvođenja pomaka u smjeru optimalne regije;
- dobivanje optimalnih vrijednosti za svaku promatranu varijablu.

Najjednostavniji model koji se može koristiti u RSM metodologiji temelji se na linearnoj funkciji. Za njegovu primjenu potrebno je da su dobiveni odgovori dobro prilagođeni sljedećoj jednadžbi:

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon \quad (9)$$

gdje je k broj varijabli, β_0 je konstantni član, β_i predstavlja koeficijente linearnih parametara, predstavlja varijable X_i , i ε je ostatak povezan s eksperimentima. Nakon stjecanja podataka

vezanih za svaku eksperimentalnu točku odabranog dizajna potrebno je uklopiti matematičku jednadžbu koja opisuje ponašanje odgovora prema razinama ispitivanih vrijednosti

$$y_m X_i = X_m X_n b_n X_1 + e_m X_1 \quad (10)$$

gdje je y odgovorni vektor, X je matrica odabranog eksperimentalnog dizajna, b je vektor sastavljen od parametara modela, e je ostatak, a m i n predstavljaju brojeve redaka i stupaca iz matrica. Matematički model pronađen nakon postavljanja funkcije na podatke ponekad ne može zadovoljavajuće opisati eksperimentalnu domenu koja se istražuje. Procjena kvalitete modela stiče se primjenom analize varijance (ANOVA). Misao vodilja ANOVA-e je usporedba varijanci previđenih vrijednosti s eksperimentalno dobivenim te slučajnih pogrešaka inherentnih mjerenjima generiranih. Iz ove usporedbe moguće je procijeniti ukoliko je regresija korištena za predviđanje modela valjana.

Površine koje generiraju linearni modeli mogu se koristiti za označavanje smjera u kojem se originalni dizajn mora pomaknuti kako bi se postigli optimalni uvjeti. Za RSM kvadratne modele, točka infleksije u modelu može biti karakterizirana kao maksimalna, minimalna ili sedlo. Moguće je izračunati koordinate kritične točke kroz prvu derivaciju matematičke funkcije, koji opisuje površinu odgovora i izjednačava ga s nulom.[31]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Popis korištenih kemikalija u izradi eksperimentalnom radu prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Popis korištenih kemikalija u eksperimentalnom radu:

Naziv	Molekulska formula	Proizvođač	Čistoća
Aeroxide (Degussa) P25	TiO ₂	Evonik, Njemačka	-
diklofenak, natrijeva sol	NaC ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ N	Sigma-Aldrich, SAD	p.a.
Etanol	C ₂ H ₆ O	Gram-mol, Hrvatska	96%
fosforna kiselina	H ₃ PO ₄	Fluka, SAD	85%
Metanol	CH ₃ OH	J.T. Baker, SAD	HPLC
natrijev hidroksid	NaOH	Kemika, Hrvatska	p.a.
Na-sol huminskih kiselina (NOM)	-	Sigma-Aldrich, SAD	purum
natrijev klorid	NaCl	Kemika, Hrvatska	p.a.
natrijev nitrat	NaNO ₃	Kemika, Hrvatska	p.a.
Levasil	SiO ₂	Obermeier, Njemačka	-
perklorna kiselina	HClO ₄	Kemika, Hrvatska	60%, p.a.
sumporna kiselina	H ₂ SO ₄	Kemika, Hrvatska	96%, p.a.
tetraetilortosilikat	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Sigma-Aldrich, SAD	≥99,0%, p.a.
titanijevizopropoksid	Ti[OC(CH ₃) ₂] ₄	Sigma-Aldrich, SAD	≥97%

Sastav modelne otopine DCF-a s matricom korištenom u eksperimentima prikazan je tablicom 3.

Tablica 3. Sastav otopine DCF-a korištene u eksperimentima:

Komponenta	Masena koncentracija, γ (mg L ⁻¹)
DCF	31,8
Na ⁺	540
Cl ⁻	410
NO ₃ ⁻	130
PO ₄ ³⁻	110
NOM	5

Dodatan komponenta matrice su sulfati, koji su uneseni u matricu prilikom namještanja pH pomoću H₂SO₄. NOM (engl. *natural organic matter*) simulirana je huminskim kiselinama.

3.2. Instrumenti

Za određivanje koncentracije DCF-a u ovome radu korišten je tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti (HPLC) LC-10, Shimadzu, Japan, kojeg čine sljedeće komponente:

- DGU-14 otplinjač,
- pumpe LC-10ADVP,
- SIL-10AF automatski uzorkivač,
- SPD-M10AVP UV-DAD detektor.



Slika 3. Tekućinski kromatograf Shimadzu LC-10.

Ukupan organski ugljik određivan je pomoću TOC V analizatora organskog ugljika, Shimadzu, Japan.

Za homogenizaciju sol prekursora u imobilizaciji TiO_2 fotokatalitičkih filmova korištena je ultrazvučna kupelj EW-08848-15, Cole Parmer, SAD. Za nanošenje imobiliziranih fotokatalitičkih filmova korišten je *spin coater* KW-4A, Chemat Technologies, SAD.



Slika 4. Oriol Newport solar simulator.

Izvor simuliranog Sunčevog zračenja u eksperimentima je XBO 450W lampa, Osram, Njemačka, smještena u solar simulatoru, Oriol Newport, SAD. Solar simulator opremljen je s *airmass* AM1.5 filtar, koji osigurava spektar sličan Sunčevom.

3.3. Metode

3.3.1. Imobilizacija fotokatalitičkih filmova

Aeroxide P25 TiO_2 imobiliziran je sol-gel tehnikom prema postupku iz literature. [32] Imobilizacija obuhvaća pripremu TiO_2 prekursor sola, tzv. sol 1F perkloratom kataliziranom hidrolizom titanijeva (IV) izopropoksida u vodi. Zatim se pripremi silikatni sol 396W hidrolizom tetraetilortosilikata u etanolu i vodi. Katalizator u hidrolizi tetraetilortosilikata je klorovodična kiselina. Konačni sol 397T, koji se neposredno koristi u imobilizaciji fotokatalizatora priredi se u sljedećem omjeru:

- 10,5 mL sol 1F
- 1,5 mL sol 396W
- 2,5 mL Levasil
- 10 mL etanol

U konačni sol suspendira se 4 g Aeroxide P25. Potom je potrebno suspenziju homogenizirati ultrazvučnom kupelji u trajanju od 5 min. Nakon homogenizacije, sol je spreman za imobilizaciju rotacijom, odnosno *spin coatingom*. Imobilizacija se provodi pri 1500 o min⁻¹ u trajanju od 30 s.

3.3.2. Određivanje koncentracije DCF-a u otopini

Promjena koncentracije DCF-a praćena je HPLC-om. Korištena je kolona Macherey-Nagel Nucleosil C18 (250x4,6 mm, 5 μm), mobilna faza sastojala se od 70% metanola i 30% vodene faze. Vodena faza zakiseljena je s H₃PO₄ koja je služila kao svojevrsan pufer. Pratio se karakteristični apsorpcijski maksimum DCF-a pri 276 nm.



Slika 4. Imobiliziran film P25 na staklenoj pločici.

3.4. Eksperimentalni plan

U eksperimentima korišten je puni faktorski plan (engl. *full factorial design*, FFD) s dvije varijable na tri razine. Kodirane i stvarne vrijednosti varijable prikazane su u tablicom 4.

Tablica 4. Kodirane i stvarne vrijednosti varijabli u eksperimentalnom planu:

Kodirane varijable		Realne vrijednosti varijabli	
X_1	X_2	pH	[H ₂ O ₂], mM
-1	-1	4	0,5
0	0	5,5	2,75
1	1	7	5

Eksperimentalni plan, prema FFD-u, s kodiranim varijablama prikazan je tablicom 5.

Tablica 5. Puni faktorski plan eksperimenta:

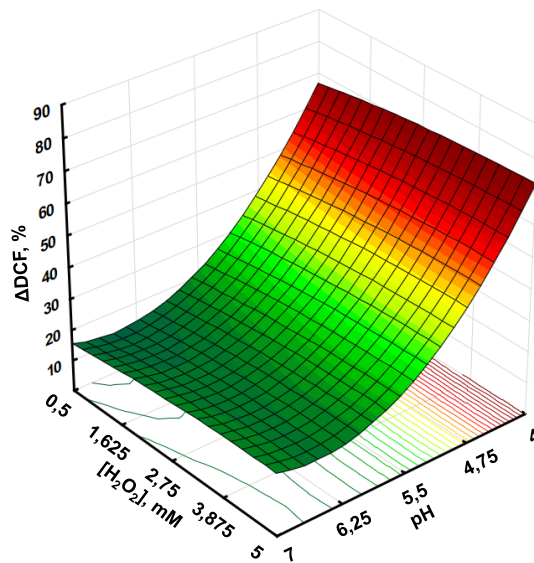
Eksperiment	X_1	X_2	pH	[H ₂ O ₂], mM
1	-1	-1	4	0,5
2	0	-1	5,5	0,5
3	1	-1	7	0,5
4	-1	0	4	2,75
5	0	0	5,5	2,75
6	1	0	7	2,75
7	-1	1	4	5
8	0	1	5,5	5
9	1	1	7	5

Otopini s DCF-om i matricom dodao se najprije potreban alikvot H₂O₂ a zatim se namjestio potreban pH pomoću H₂SO₄ i NaOH. Potom se u reaktor smjestila pločica s fotokatalizatorom i ulila otopina DCF-a. Reaktor je postavljen na tresilicu, koja je se potom uključila (90 o min⁻¹) te se u trajanju od pola sata odvija adsorpcija u mraku. Zatim se reaktor izloži svjetlosti iz solar simulatora čime započinje fotokatalitička razgradnja i to vrijeme se uzima kao $t = 0$. Uzorci se uzimaju nakon podešavanja pH ($t = -30$) u $t = 0$ i zatim svakih 15 min. Reakcija se pod simuliranim Sunčevim zračenjem vodi ukupno u trajanju od 60 min.

Uzorci se filtriraju kroz filtar za špricu veličine pora 0,45 μm (Chromafil Xtra, Macherey-Nagel, Njemačka) izravno u vialu za HPLC analizu. Za potrebe TOC analize izdvoji se 15 mL uzorka te se odfiltrira u čašu i namjesti pH na 6-7.

4. REZULTATI I RASPRAVA

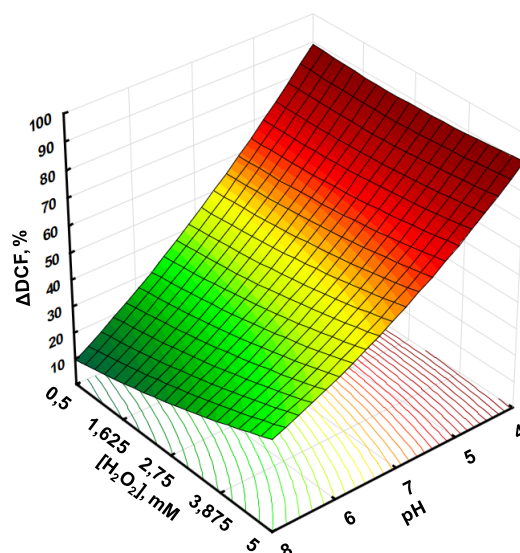
Na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje veliku ulogu ima matrica, odnosno prisutne otopljene mineralne tvari i prirodna organska tvar, tj. huminske kiseline. Simuliran je anorganski sastav stvarne otpadne vode dodatkom Na^+ , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} te SO_4^{2-} uz sastav organskih tvari dodatkom huminskih kiselina. U prethodnim istraživanjima utvrđena je učinkovitost uklanjanja DCF-a solar/ TiO_2 P25/ H_2O_2 procesom bez utjecaja matrice. [33] Odzivna površina modela uklanjanja u tom procesu prikazana je slikom 5.



Slika 5. Odzivna površina modela za uklanjanje DCF-a u procesu solar/ TiO_2 P25/ H_2O_2 .

Vidljivo je kako je uklanjanje DCF-a najveće pri pH 4 te najvećoj koncentraciji peroksida od 5 mM, pri čemu se ostvari uklanjanje od 72,8%.

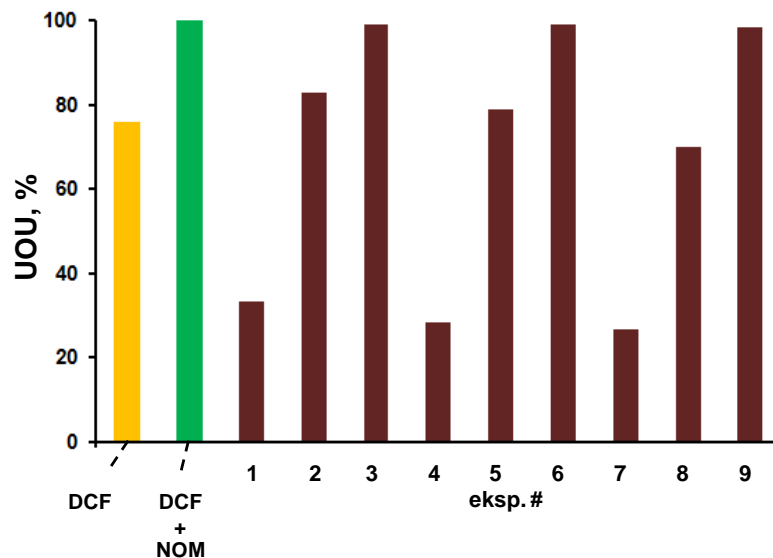
Utjecaj matrice na uklanjanje prema FFD eksperimentalnom planu prikazan je slikom 6.



Slika 6. Odzivna površina modela za uklanjanje DCF-a u procesu solar/TiO₂ P25/H₂O₂ uz prisutnost matrice.

Raspon eksperimentalnih uvjeta kod matrice proširen je na pH 8, kako bi se istražio utjecaj matrice u širem rasponu pH. Prema odzivnoj površini trend je načelno sličan, s time da ostvarena uklanjanja sežu čak do 90,6% u odnosu na 72,8% uz najveće uklanjanje ostvareno pri pH 4 te najvećoj koncentraciji peroksida. Međutim vidljivo je kako u prisutnosti matrice veća koncentracija H₂O₂ pri istom pH ima povoljan utjecaj na uklanjanje. Možemo pretpostaviti kako se s većom koncentracijom peroksida u procesu stvara više hidroksilnih radikala koji potom razgrađuju prisutnu organsku tvar. Ostvarena veća uklanjanja potencijalno su i posljedica adsorpcije DCF-a na koloidne čestice huminskih kiselina pri pH 4, jer je tijekom filtracije pri niskom pH primijećeno kako se Chromafil filter znatno prije zasiti nego pri višim pH vrijednostima.

Uklanjanje ukupnog organskog ugljika slijedi sličan trend, prikazan slikom 7.



Slika 7. Promjena ukupnog organskog ugljika (UOU) tijekom eksperimenata s prikazom relativnog udjela DCF-a te NOM-a.

Možemo uočiti sličan trend kao i kod uklanjanja DCF-a, smanjenjem pH smanjuje se udio ukupne organske tvari u uzorku. Dobiveni rezultati nisu iznenađujući, s obzirom na prirodu istraživanih sustava. Pri niskom pH, površina TiO_2 uglavnom je pozitivno nabijena specijama TiOH^+ . [34] Pozitivan neto naboj površine pogoduje adsorpciji deprotoniranog diklofenaka, tj. njegove konjugirane baze te konjugiranih baza huminskih kiselina, koje su negativnog naboja. [35]

Konverzija DCF-a nije određena zbog pojavljivanja problema s kromatografskim sustavom. Tijekom izvođenja analiza primijećeno je postupno povećanje tlaka uz znatno produljivanje retencijskih vremena, odnosno pogoršanja kromatograma. Poteškoće pri kromatografskoj separaciji huminskih kiselina dobro su poznate iz literature te se najčešće odnose na kemisorpciju huminskih kiselina na punilo kolone i njihovu precipitaciju pri niskim pH. [36] Najvjerojatnije je došlo do kemisorpcije huminskih kiselina na punilo kolone, jer aktivnost kolone nije obnovljena usprkos ispiranju čistom mobilnom fazom do zaključenja eksperimentalnog dijela ovoga rada.

5. ZAKLJUČAK

Uklanjanje DCF-a solar/TiO₂ P25/H₂O procesom nije pokazalo znatna odstupanja u prisutnosti matrice s okolišno relevantnim koncentracijama Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ te SO₄²⁻ te huminskih kiselina. U oba slučaja najveće uklanjanje ostvareno je pri pH 4 uz [H₂O₂] = 5 mM. U odsutnosti huminske kiseline te ispitivanih kationa i aniona, maksimalni stupanj uklanjanja DCF-a iznosio je 72,8%, a u prisutnosti matrice pri istim uvjetima ostvareno je uklanjanje od 90,6%. Povećanje uklanjanja pri istoj pH vrijednosti uz povećanje [H₂O₂] ukazuje na potencijalno pozitivan učinak na fotokatalitičku razgradnju prisutne organske tvari.

LITERATURA

- [1] Vučijak, B., Čerić, A., Silajdžić, I., Midžić Kurtagić, S., Voda za život, Osnove integralnog upravljanja vodnim resursima, Institut za hidrotehniku Građevinskog fakulteta, Sarajevo, 2011.
- [2] <http://www1.lsbu.ac.uk/water/index.html> (pristup 9.9.2017.)
- [3] <http://www.iwapublishing.com/news/brief-history-water-and-health-ancient-civilizations-modern-times> (pristup 9.9.2017.)
- [4] https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/2016_Voda_kao_tvar%5B1%5D.pdf (pristup 9.9.2017.)
- [5] https://www.populationinstitute.org/external/files/Fact_Sheets/Water_and_population.pdf (pristup 9.9.2017.)
- [6] Dourado, P.L.R., da Rocha, M.P., Roveda, L.M., Raposo, J.L.Jr., Cândido, L.S., Cardoso, C.A.L., Morales, M.A.M., de Oliveira, K.M.P., Grisola, A.B., Genotoxic and mutagenic effects of polluted surface water in midwestern region of Brazil using animal and plant bioassays, *Genet. Mol. Biol.* **40** (2017), 123-133
- [7] Lu, W.Q., Xie, S.H., Zhou, W.S., Zhang, S.H., Liu, A.L., Water pollution and health impact in China: a mini review, *Open. Environ. Sci.* **2** (2008), 1-5.
- [8] http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/99825/11/11_chapter%20%20final.pdf (pristup 9.9.2017.)
- [9] <http://www.explainthatstuff.com/waterpollution.html> (pristup 9.9.2017.)
- [10] <http://www.nios.ac.in/media/documents/313courseE/L34.pdf> (pristup 9.9.2017.)
- [11] Štrkalj, A., ONEČIŠĆENJE I ZAŠTITA VODA, Sisak, 2014
- [12] https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779571777486/IT_Caracterizacao_qualitati_va_aguas_residuais_2_.pdf (pristup 29.8.2017.)
- [13] Višić, K. i sur.: Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda - zakonski propisi, *Tekstil* **64** (3-4) 109-121 (2015.)
- [14] Luo, Y., Guo, W., Ngom, H., H., Nghiem, L., D., IbneyHai, F., Zhang, J., Liang, S., Wang, X., C., A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment; *Science of the Total Environment* **473-474** (2014) 619-641

[15] Zrnčević, S., Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, Hrvatske vode, 2016., 119-136

[16] Periša, M., Babić, S., Farmaceutici u okolišu, Kem. Ind. 65 (9-10) (2016) 471–482

[17] Benotti, M. J., Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Stanford, B.D., Snyder, S.A., Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water, Environ. SciTechnol., **43** (2009) 597-603.

[18] Sacher, F., Lange, F.T., Brauch, H.J., Blankenhorn, I., Pharmaceuticals in groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany, J. Chromatogr. A **938** (2001) 199-210.

[19] <http://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/bk-2010-1048.ch011>(pristup 9.9.2017.)

[20] Lonappan, L., Brar, S., K., KumarDas, R., Verma, M., Surampalli, R., Y., Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review, Environment International 96 (2016) 127–138

[21] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/diclofenac> (pristup 9.9.2017.)

[22] Langenhoff, A., Inderfurth, N., Veuskens, T., Schraa, G., Blokland, M., Roeleveld, K., K., Rijnaart, H., Microbial Removal of the Pharmaceutical Compounds Ibuprofen and Diclofenac from Wastewater, BioMed Research International, 2013, 1 -9

[23] <http://www.lenntech.com/library/ozone/reaction/ozone-reaction-mechanisms.htm>
(pristup 29.8.2017.)

[24] Cataldo, F., Hydrogen peroxide photolysis with different UV light sources including a new UV-LED lightsource, New Front. Chem. **23** (2014) 99-110.

[25] <https://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/treatmentOverview.do?treatmentProcessId=-300168699> (pristup 29.8.2017.)

[26] Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, Kem. Ind., 2011.,387–403

[27] Gaya, U., I., Abdullah, A., Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress problems; Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 9 (2008) 1–12

[28] <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section1/pri11.htm>(pristup 9.9.2017.)

- [29] <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri333.htm>(pristup 9.9.2017.)
- [30] Pfaff, S., Salopek, B., Primjena planiranja eksperimenata u oplemenjivanju mineralnih sirovina, Rudarsko-geološko-naftni zbornik, Zagreb, 2004., 97-106
- [31] Bezerra, M., A., Santelli, R., E., Oliveira, E., P., Villar, L., S., Escaleira, L., A., Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta* 76 (2008) 965–977
- [32] Kete, M., Pavlica, E., Fresno, F., Highly active photocatalytic coatings prepared by a low-temperature method. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2014, 21, 11238-11249.
- [33] Kovačić, M., Salaeh, S., Šuligoj, A., Kete, M., Fanetti, M., Štangar, Solar-driven photocatalytic treatment of diclofenac using immobilized TiO₂-based zeolite composites. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016, 23, 17982-17994.
- [34] Preočanin, T., Kallay, N., Point of zero charge and surface charge density of TiO₂ in aqueous electrolyte solution as obtained by potentiometric mass titration, *Croatica Chimica Acta*, 2005, 79, 95-106.
- [35] Wiszniowski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., Weber, J.-V., Photocatalytic decomposition of humic acids on TiO₂: part I: discussion of adsorption and mechanism, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2002, 152, 267-273.

