

Sorpcija torasemida na staklenu mrežicu s imobiliziranim TiO₂

Zrno, Julijan

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:149:454705>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Julijan Zrno

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat Julijan Zrno

Predao je izrađen završni rad dana: 13. rujna 2021.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Šime Ukić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Jelena Macan, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, zamjena

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 16. rujna 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Julijan Zrno

Sorpcija torasemida na staklenu mrežicu s imobiliziranim TiO_2

Završni rad

Voditelj rada: prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović
izv. prof. dr. sc. Šime Ukić
izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, rujan 2021.

Iskreno se zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Dragani Mutavdžić Pavlović na pruženoj prilici i ukazanom povjerenju te stručnim savjetima koji su pomogli pri pisanju ovoga rada.

Od srca se zahvaljujem i asistentici mag. appl. chem. Kristini Tolić na velikoj pomoći prilikom eksperimentalnog dijela, kao i tehničarkama Tanji Ivančić i Slavici Kos na omogućenom priboru i kemikalijama.

Zahvalu upućujem i prof. dr. sc Ivanu Brnardiću te Igoru Jajčinoviću, mag. ing. oecoing. s Metalurškog fakulteta u Sisku na pripremljenim staklenim mrežicama s imobiliziranim TiO₂.

Posebno hvala mojim kolegama, obitelji, prijateljima te svima koji su sudjelovali na ovome putu i bili podrška tijekom preddiplomskog studija.

Ovaj završni rad izrađen je na Zavodu za analitičku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

SAŽETAK

Sorpcija torasemida na staklenu mrežicu s imobiliziranim TiO_2

Torasemid je lijek koji pripada skupini diuretika te najveću ulogu ima u liječenju hipertenzije, edema zbog kongestivnog srčanog zatajenja te edema zbog bolesti jetre ili bubrega. Povećana upotreba ovog farmaceutika može uzrokovati akumuliranje u okolišu (tlo, podzemne i površinske vode), a različiti procesi razgradnje mogu rezultirati novim produktima koji mogu biti toksičniji od polaznog spoja. Fotokataliza je proces kojim se uz djelovanje svjetlosti i fotokatalizatora može smanjiti koncentracija aktivne tvari te na taj način ukloniti farmaceutik iz okoliša. Jedan od glavnih preduvjeta za izvedbu tog postupka je adsorpcija zagađivala na fotokatalizator. Stoga je glavni cilj ovoga rada utvrditi sorbira li farmaceutik torasemid na staklenu mrežicu s imobiliziranim TiO_2 .

U ovome radu eksperimentalno su određeni vrijeme i kinetika sorpcije, te utjecaj ionske jakosti, temperature, mase sloja katalizatora i pH vrijednosti otopine na sorpciju torasemida na staklene mrežice s imobiliziranim slojem titanijeva dioksida, TiO_2 kao fotokatalizatora. Također je pomoću modela unutarčestične difuzije ispitan mehanizam procesa sorpcije. Maksimum sorpcije postiže se nakon 24 sata mućkanja, a navedenim ispitivanjima određeni su sorpcijski parametri pomoću linearne, Freundlichove i Langmuirove izoterme. Korišten je i Dubinin-Radushkevichev model kako bi se odredila sama priroda procesa. Dobiveni rezultati pokazuju najbolje slaganje s linearnim modelom ($R^2 > 0,99$), dok se kinetika sorpcije najbolje opisuje modelom pseudo drugog reda radi izvrsnog podudaranja vrijednosti $q_{e,\text{exp}}$ i $q_{e,\text{calc}}$.

Ključne riječi: farmaceutici, torasemid, sorpcija, TiO_2 , staklene mrežice, izoterme, pH, ionska jakost, temperatura, kromatografija

ABSTRACT

Sorption of torasemide on fiberglass mesh with immobilized TiO₂

Torasemide is a drug that belongs to the group of diuretics and has the largest role in the treatment of hypertension, swelling due to the congestive heart failure and swelling due to liver or kidney disease. Increased use of this pharmaceutical may cause accumulation in the environment (soil, groundwater and surface water), and different decomposition processes may result in new products that may be more toxic than the starting compound. Photocatalysis is a process by which the concentration of active substance can be reduced under the action of light and photocatalysts, and therefore remove the pharmaceutical from the environment. One of the main prerequisites for this procedure is adsorption of contaminants on the photocatalyst. Therefore, the aim of this study was to determine whether torasemide is sorbing on fiberglass mesh with immobilized TiO₂.

In this paper, the time and sorption kinetics were experimentally determined, as well as the influence of ionic strength, temperature, catalyst layer mass and pH value of the solution on the sorption of torasemide on fiberglass mesh with immobilized layer of titanium dioxide, TiO₂ as photocatalyst. The mechanism of the sorption process was also examined using an intraparticle diffusion model. Maximum adsorption capacity is achieved after 24 hours of shaking, and the sorption parameters were determined by the mentioned tests using linear, Freundlich and Langmuir isotherm. The Dubinin-Radushkevich model was also used to determine the nature of the process. The obtained results show the best match with the linear model ($R^2 > 0,99$), while the sorption kinetics is best described with pseudo second order model due to the excellent value matching between $q_{e,exp}$ and $q_{e,calc}$.

Key words: pharmaceuticals, torasemide, sorption, TiO₂, fiberglass meshes, isotherms, pH, ionic strength, temperature, chromatography

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. FARMACEUTICI.....	2
2.1.1. DIURETICI.....	2
2.1.2. TORASEMID.....	3
2.1.3. FARMACEUTICI U OKOLIŠU	3
2.2. OBRADA OTPADNIH VODA	4
2.2.1. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI	5
2.3. FOTOKATALIZA	6
2.3.1. HETEROGENA FOTOKATALIZA	6
2.3.2. TITANIJEV DIOKSID, TiO ₂	9
2.4. IMOBILIZACIJA TiO ₂	10
2.4.1. IMOBILIZACIJA NA STAKLENU MREŽICU.....	10
2.4.2. SOL-GEL METODA	12
2.5. SORPCIJA	13
2.5.1. SORPCIJSKE IZOTERME.....	14
2.5.2. KOEFICIJENT RASPODJELE	18
2.5.3. SORPCIJSKA KINETIKA	18
2.6. ANALITIČKE METODE ANALIZE.....	21
2.6.1. KROMATOGRAFIJA	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	25
3.1. MATERIJALI	25
3.1.1. KEMIČALIJE	25
3.1.2. FARMACEUTSKI AKTIVNA TVAR – TORASEMID	25
3.1.3. STAKLENE MREŽICE.....	26
3.2. INSTRUMENTI.....	26
3.2.1. ANALITIČKA VAGA.....	26
3.2.2. pH METAR	27
3.2.3. MUČKALICA.....	27
3.2.4. ULTRAZVUČNA KUPELJ	28
3.2.5. TEKUĆINSKI KROMATOGRAF VISOKE DJELOTVORNOSTI (HPLC-DAD)	28

3.3. OPIS RADA.....	29
3.3.1. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA TORASEMIDA	29
3.3.2. KINETIKA.....	29
3.3.3. FAKTORI KOJI UTJEČU NA SORPCIJU.....	29
3.3.4. ANALIZA UZORAKA.....	30
4. REZULTATI I RASPRAVA	31
4.1. VRIJEME SORPCIJE I KINETIKA.....	31
4.2. SORPCIJSKE IZOTERME.....	34
4.2.1. UTJECAJ pH NA SORPCIJU TORASEMIDA	34
4.2.2. UTJECAJ TEMPERATURE NA SORPCIJU TORASEMIDA	36
4.2.3. UTJECAJ MASE SORBENSA NA SORPCIJU TORASEMIDA	38
4.2.4. UTJECAJ IONSKE JAKOSTI NA SORPCIJU TORASEMIDA	40
5. ZAKLJUČAK	32
6. LITERATURA.....	44
7. ŽIVOTOPIS	45

1. UVOD

Istraživanjem okoliša posljednjih nekoliko desetljeća pozornost je pomaknuta s konvencionalnih prioritetnih zagađivala kao što su poliklorirani bifenili i policiklički aromatski ugljikovodici na tzv. „nova“ zagađivala. Pojam „nova“ zagađivala podrazumijeva spojeve koji se sve više ispuštaju u okoliš u količinama koje bi mogle predstavljati potencijalnu opasnost za ekosustav te za koje ne postoji zakonska regulativa o njihovom ispuštanju u okoliš. Jednu od najvažnijih skupina „novih“ zagađivala predstavljaju farmaceutici i sredstva za osobnu higijenu. Navedena skupina obuhvaća velik broj aktivnih kemijskih spojeva koji se upotrebljavaju u humanoj i veterinarskoj medicini, sredstava za osobnu higijenu kao i sredstava koja se upotrebljavaju u kućanstvu u svrhu poboljšanja kvalitete svakodnevnog života.

Torasemid je, kao i furosemid, farmaceutski aktivna tvar koja se koristi za liječenje hipertenzije, edema zbog kongestivnog srčanog zatajenja te edema zbog bolesti jetre ili bubrega. Njegova pojava u okolišu raste, a posljedice njegova djelovanja na okoliš nisu poznate. Fotokataliza je proces kojim se uz djelovanje svjetlosti i fotokatalizatora može smanjiti koncentracija aktivne tvari te na taj način ukloniti farmaceutik iz okoliša. Jedan od glavnih preduvjeta za izvedbu tog postupka je adsorpcija zagađivala na fotokatalizator. Stoga je glavni cilj ovoga rada utvrditi sorbira li farmaceutik torasemid na staklenu mrežicu s imobiliziranim TiO_2 .

Također je ispitan i utjecaj pH, temperature, ionske jakosti i mase katalizatora na sorpciju torasemida na staklene mrežice s imobiliziranim slojem titanijeva dioksida, TiO_2 kao fotokatalizatora.

Za opisivanje sorpcijskih izoterma koriste se linearna, Freundlichova i Langmuirova izoterma te Dubinin-Radushkevichev model.

2. OPĆI DIO

2.1. FARMACEUTICI

Naziv *farmaceutici* podrazumijeva sve terapijske pripravke namijenjene ljudima, kao i veterinarske lijekove te dodatke prehrani. Zajedno s proizvodima za osobnu higijenu ubrajaju se u skupinu „novih“ zagađivala koja obuhvaća velik broj farmaceutski aktivnih spojeva sastavljenih od raznih kemijskih tvari.

U Europskoj uniji koristi se otprilike 3000 raznih farmaceutski aktivnih spojeva (PhAC), različitih medicinskih kategorija. Većina današnjih lijekova su mali organski spojevi molekulske mase ispod 500 Da, koji su umjereno topljivi u vodi i liofilni, s ciljem da budu biološki aktivni te da im bioraspoloživost bude dovoljno velika. Napravljeni su na način da već u malim dozama postignu određene fiziološke i farmakološke učinke pa zbog svojih svojstava nerijetko uzrokuju nenamjeravane posljedice za žive organizme. U posljednjih nekoliko godina povećala im se potrošnja te je za očekivati da će i biti sve veća s obzirom na porast i starenje stanovništva, rast potrošnje, širenje potencijalnih tržišta, nove dobne skupine itd. Nakon lokalne, oralne ili parenteralne primjene, PhAC se izlučuju kroz bubrege ili jetru kao smjesa osnovnog spoja i metabolita koji su uglavnom hidrofilniji i polarniji nego izvoran lijek. [1]

2.1.1. DIURETICI [2, 3]

Diuretici su sredstva za pospješivanje lučenja mokraće i u njoj otopljenih tvari, u prvome redu natrija. Izravnim djelovanjem na bubrege povećavaju izlučivanje vode i elektrolita.

Svoj učinak postižu djelovanjem na stanice nefrona ili mijenjanjem svojstava filtriranog urina. Indikacije za primjenu diuretika jesu: arterijska hipertenzija, stanja praćena retencijom tekućine (akutno/kronično srčano zatajivanje, nefrotski sindrom, ciroza jetre), elektrolitski disbalans (hiperkaliemija, hiperkalciurija), endokrinološki poremećaji (hiperaldosteronizam, nefrogeni dijabetes insipidus), stanja otrovanja radi eliminacije toksičnog agensa.

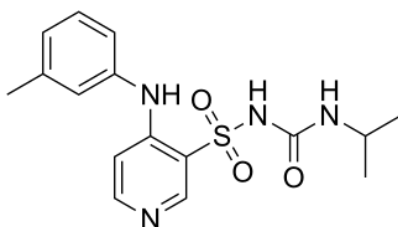
Prema kemijskoj strukturi, mehanizmu i mjestu djelovanja, dijelimo ih u nekoliko skupina:

1. diuretici Henleove petlje: furosemid, bumetanid, torasemid, etakrinska kiselina
2. tiazidi i spojevi slični njima: hidroklorotiazid, klortalidon, metolazon, indapamid
3. diuretici koji štede kalij: triamteren, amilorid
4. antagonisti aldosteronskih receptora: spironolakton, eplerenon
5. inhibitori karboanhidraze: acetazolamid
6. osmotski diuretici: manitol
7. antagonisti vazopresina: tolvaptan, liksivaptan, konivapt.

2.1.2. TORASEMID

Torasemid svrstavamo u skupinu diuretika Henleove petlje, te je njegova struktura prikazana na slici 2.1. Koristi se za liječenje hipertenzije, edema zbog kongestivnog srčanog zatajenja te edema zbog bolesti jetre ili bubrega. Također, koristi se i u slučajevima plućnog edema. Potentniji je od furosevida i definirana dnevna doza torasemida iznosi 15 mg.

Djeluje na način da se veže na $\text{Na}^+/\text{K}^+/2\text{Cl}^-$ suprijenosnik na luminalnoj membrani debelog segmenta uzlaznog kraka Henleove petlje te blokira povratak natrija u krvotok. Zbog tog razloga dolazi do povećanog gubljenja kalija u donjim segmentima nefrona. Snažno potiče izlučivanje mokraće, ovisno o dozi sve dok se ne postigne visoki plato. Kao i pri primjeni drugih diuretika, ovisno o dozi i trajanju liječenja, može doći do poremećaja ravnoteže vode i elektrolita, posebice pri značajno smanjenom unosu soli. [4]



Slika 2.1. Struktura torasemida

2.1.3. FARMACEUTICI U OKOLIŠU [1, 5, 6]

Tijekom zadnja tri desetljeća prisutnost farmaceutika u okolišu zadobila je veliku pažnju. Istraživanja su pokazala da je većina farmaceutski aktivnih spojeva nađena u površinskim vodama, tlu te vodovodnoj vodi, uglavnom u koncentracijskom rangu 0.1-10.0 $\mu\text{g/L}$. Stoga kažemo da farmaceutici pripadaju skupini mikrozagađivala. Iako su te koncentracije niske i ne izazivaju akutne učinke u ljudima, stručnjaci su zabrinuti zbog potencijalno dugoročnog utjecaja na čovječanstvo i vodene organizme uslijed trajne izloženosti ovakvim tvarima. Antibiotici su jedna od mnogih vrsta lijekova za koje postoji sumnja da opstaju u okolišu, a razlog može biti taj da nemaju mogućnost prirodne biološke razgradnje ili zbog njihovog trajnog ispuštanja u otpadne vode (u nepromijenjenom obliku ili u obliku razgradljivih produkata koji se nerijetko teško uklanjaju u postrojenjima za obradu voda).

Nakon dospijanja u okoliš, koncentracija nekog lijeka u ekosustavu ovisi o tome koliko je on biogeokemijski reaktivan, tj. koliko je osjetljiv na mikrobiološku i fotokemijsku razgradnju te kakav mu je afinitet vezanja na krute čestice. Dok se topljive tvari transportiraju u podzemne i površinske vode gdje su podvrgnute daljnjoj biotičkoj transformaciji, spojevi koji imaju tendenciju sorbiranja na čvrste matrice akumuliraju se u tlu i sedimentima.

2.2. OBRADA OTPADNIH VODA [7]

Postrojenja za obradu otpadnih voda smatraju se najvećim izvorom farmaceutski aktivnih spojeva u ekosustavu. Takve vode mogu sadržavati teške metale, razne aromatske spojeve, fenole, ugljikovodike, kiseline, lužine itd. Onečišćenje voda koje ulaze u okoliš može prouzrokovati smanjenje biološke raznolikosti te izumiranje raznih životinjskih i biljnih vrsta. Koliko je ukupno onečišćenje otpadnih voda govore nam vrijednosti kemijske i biokemijske potrošnje kisika.

Otpadna voda koja je nastala u farmaceutskoj industriji sadrži specifična onečišćenja. Takvu vodu je potrebno obraditi prije ispuštanja u okoliš kako bi se zadovoljili propisani uvjeti. Obrada farmaceutskih otpadnih voda provodi se fizikalno-kemijskim, biološkim ili pak elektrokemijskim postupcima.

Fizikalni postupci predstavljaju prvi korak u obradi otpadnih voda, a tu ubrajamo taloženje, tj. sedimentaciju, filtraciju, ionsku izmjenu, membranske procese, adsorpciju te koagulaciju i flokulaciju čija je svrha ubrzati sam proces sedimentiranja čestica. Osim spomenutih metoda, često su zastupljeni separacijski procesi mikrofiltracije i ultrafiltracije, reverzna osmoza te nanofiltracija.

Biološki postupci su najjeftiniji i najprihvatljiviji s obzirom da se za takvu obradu koriste mikroorganizmi uz pomoć kojih dolazi do razgradnje organskih tvari. Najčešće su bakterije te koje enzimatskim procesima apsorbiraju i razgrađuju organsko onečišćenje i tvari koje se nalaze u otpadnim vodama. Tijekom cijelog tog procesa dolazi do biorazgradnje te biotransformacije aktivne tvari, što rezultira promjenom fizikalno-kemijskih svojstava. Na ovaj način otpadnu vodu možemo obraditi anaerobno i aerobno (npr. aeriranim lagunama, u biološkom filtru, pomoću aktivnog mulja i sl.).

Kada govorimo o kemijskim postupcima, tu ubrajamo procese koji podrazumijevaju oksidaciju i/ili redukciju prisutnih zagađivala. Razlikujemo dvije skupine:

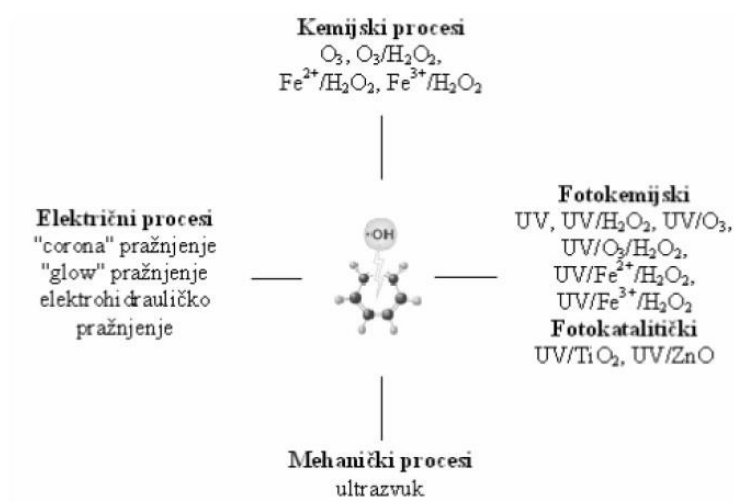
1. klasični procesi oksidacije – uključuju oksidacijsko sredstvo u vodu kako bi došlo do razgradnje prisutnog zagađenja. Kao oksidansi se najčešće koriste vodikov peroksid, klor te kalijev permanganat.

2. napredni oksidacijski procesi¹

¹ engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOP

2.2.1 NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI [8, 9]

S obzirom da je proces fotolitičke razgradnje bez prisustva katalizatora vrlo spor i često neučinkovit, zbog toga što otpadne vode često sadrže tvari koje su otporne na takvu vrstu razgradnje, sve veća pozornost stavlja se na napredne oksidacijske procese, tj. procese kod kojih, uz utrošak energije (kemijske, električne, mehaničke ili energije zračenja), dolazi do stvaranja reaktivnih radikala koji imaju sposobnost razgradnje velike količine organskih spojeva u otpadnim vodama, i to u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. Primjeri takvih procesa su Fenton proces, oksidacija ozonom, oksidacija vodikovim peroksidom, UV-fotoliza i ostali. Prednost AOP je ta što takvi procesi pretvaraju organske tvari u vodu i CO₂, odnosno uzrokuju mineralizaciju, pri čemu nastaje vrlo mala, ili gotovo nikakva, količina sekundarnog otpada. Na slici 2.2 prikazani su najosnovniji napredni oksidacijski procesi.



Slika 2.2. Shematski prikaz naprednih oksidacijskih procesa

Kada govorimo o naprednim oksidacijskim procesima i spomenutim radikalima, valja istaknuti $\cdot\text{OH}$ (hidroksilne) radikale koji imaju visok oksidacijski potencijal. Ovom vrstom radikala mogu se oksidirati razne tvari, kao što su alkoholi (metanol, etanol, glicerol, etilenglikol, benzil, izopropanol...), kiseline (mliječna, mravlja, vinska, glukonska...), razni aldehidi, amini, eteri, ketoni i ostali organski spojevi. Još jedna prednost ovih procesa je ta što se mogu voditi na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku.

2.3. FOTOKATALIZA [10-12]

Razgradnja hidrolizom je još uvijek dosta nepoznat proces s obzirom da hidrolitička stabilnost farmaceutika nije u potpunosti ispitana, pa možemo reći da je mehanizam fotolize primaran put njihove abiotičke transformacije u površinskim vodama. Proces solarne fotolize podrazumijeva kemijsku reakciju razgradnje tvari djelovanjem Sunčeva zračenja te do njega dolazi uglavnom u čistim površinskim vodama, dok u zamućenim vodama ili mjestima gdje nema dovoljno Sunčeve svjetlosti razgradnja nije moguća.

Kako bi se određeni farmaceutik mogao fotolitički razgraditi, on mora apsorbirati Sunčevu svjetlost, odnosno, potrebno je da se njegov apsorpcijski spektar barem jednim dijelom preklapa sa spektrom Sunčeva zračenja. Aromatski prsteni, heteroatomi, π -konjugirani sustavi i ostale kromoforne skupine omogućuju farmaceutiku da se razgradi upravo na ovaj način. Ostali faktori koji utječu na učinkovitost fotolitičke razgradnje su godišnje doba, vrijeme kontakta, vrsta te količina UV zračenja. Struktura ovih spojeva također ima veliki utjecaj na njihovu razgradnju. Farmaceutici koji imaju sličnu strukturu ili spadaju u istu skupinu mogu se ponašati potpuno drugačije. Istraživanja su pokazala da većina farmaceutika svjetlost apsorbira u nižem području elektromagnetskog zračenja, no bez obzira na malo preklapanje apsorpcijskih spektara velik broj farmaceutika može se razgraditi na ovaj način.

Za razliku od fotolize, tijekom fotokatalitičke razgradnje glavnu ulogu ima fotokatalizator. Fotokatalizator predstavlja tvar koja, nakon što apsorbira kvant svjetlosti, u pobuđenom stanju može sudjelovati u kemijskoj pretvorbi reaktanata, uslijed čega nastaju međuprodukti. Što se tiče same podjele, razlikujemo heterogenu i homogenu fotokatalizu.

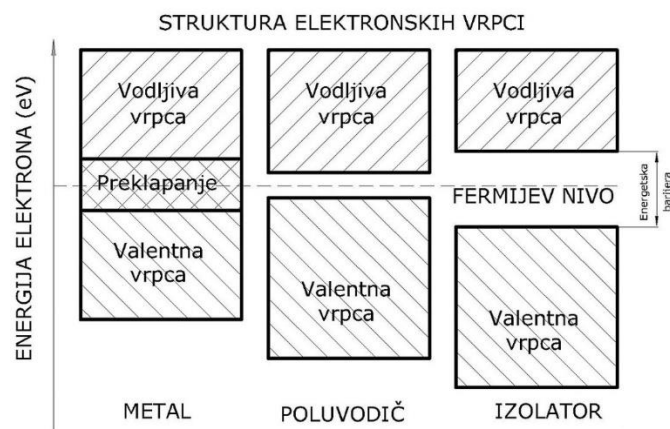
- *Homogena fotokataliza* – vrsta fotokatalize kod koje su reaktanti i fotokatalizatori u istoj fazi. Ovdje ubrajamo reakcije hidrolize u prisustvu baza ili kiselina koje djeluju kao katalizatori.
- *Heterogena fotokataliza* – vrsta fotokatalize u kojoj su sudionici reakcije prisutni u različitim fazama. Fotokataliza se najčešće promatra kao heterogeni proces.

2.3.1. HETEROGENA FOTOKATALIZA

Princip heterogene fotokatalize zasniva se na poluvodičima koji djeluju kao katalizatori, a cijeli proces se odvija na granici faza između kapljevine/plina te fotokatalizatora koji je u čvrstom stanju. Prijenos tvari međufaznom difuzijom može imati utjecaj na adsorpciju molekula na samoj površini fotokatalizatora te na taj način određivati ukupnu brzinu procesa. [10]

2.3.1.1. Mehanizam heterogene fotokatalize [13-16]

Tvari kojima, s porastom temperature, u velikoj mjeri poraste i električna vodljivost, nazivamo poluvodičima. Kao i izolatori, poluvodiči u svojoj strukturi imaju popunjenu valentnu i praznu vodljivu vrpca. Između njih se nalazi područje bez energetske nivoe, tzv. zabranjena zona preko koje elektroni prelaze iz popunjene vrpce u praznu. Kada fotoni dovoljne energije pobude elektrone poluvodiča da prijeđu zabranjenu zonu, takva vodljivost se naziva fotovodljivost. Ta energija fotona mora biti veća ili jednaka energiji zabranjene zone. Npr. iznos energije zabranjene zone za anatanski oblik TiO_2 iznosi otprilike 3,2 eV. Fermijev nivo, koji se kod poluvodiča nalazi u zabranjenoj zoni, predstavlja najviši popunjeni energijski nivo u čvrstim tvarima pri temperaturi apsolutne nule.

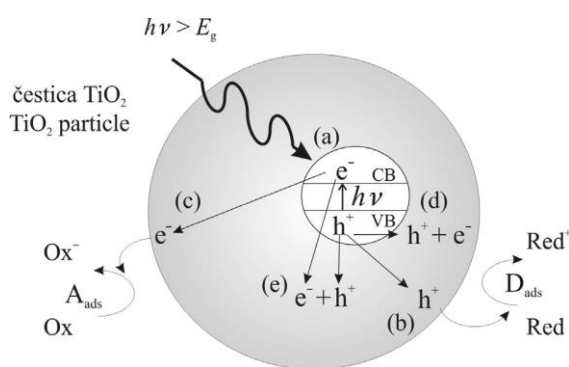


Slika 2.3. Dijagram energetske strukture elektronskih vrpca metala, poluvodiča i izolatora

Pobudom elektrona, energijski nivoi u valentnoj vrpci se prazne te u ispražnjene nivoe dolaze elektroni iz nižih popunjenih nivoe valentne vrpce. Na taj način dolazi do formiranja pozitivnih šupljina (h^+). Nakon ekscitacije, pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci (e^-_{CB}) i zaostale šupljine u valentnoj vrpci (h^+_{VB}) mogu reagirati na nekoliko načina:

1. Ako neki slobodni elektron dospije na šupljinu i zaposjedne ju, na tome se mjestu ponovo uspostavlja kovalentna veza. Šupljina nestaje, a slobodni elektron postaje vezan. Taj proces naziva se *rekombinacija* i ona se može dogoditi unutar poluvodiča, na njegovoj površini ili uz oslobađanje topline.
2. Fotogenerirani elektroni i šupljine mogu difundirati do površine poluvodiča. Pobuđeni elektron može reducirati elektron-akceptore (kisik ili voda), dok generirana šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda). [10]

Kao što je rečeno prije, upravo su hidroksilni radikali ti koji su najodgovorniji za fotolitičku razgradnju, a oni nastaju reakcijom fotogenerirane šupljine s adsorbiranom molekulom vode (2) ili s hidroksilnim ionom OH^- (3). Jednadžba (4) prikazuje korištenje molekularnog kisika koji sprječava rekombinaciju elektrona i fotogeneriranih šupljina, pri čemu nastaje superoksid. Nastali superoksidi mogu biti dio ostalih reakcija fotokatalize, prikazanih u izrazima (5)-(8). Ako se kisik nalazi u ograničenoj količini, brza rekombinacija parova elektron-šupljina smanjuje učinkovitost fotokatalitičkih reakcija. Glavne reakcije cijelog procesa prikazane su ispod, a za primjer katalizatora uzet je onaj najpoznatiji, titanijev dioksid.



Slika 2.4. Osnovni procesi u čestici TiO_2 : (a) nastajanje para elektron-šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija na površini čestice, (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice.

2.3.2. TITANIJEV DIOKSID, TiO₂

Razvoj fotokatalizatora aktualna je tema već dugi niz godina s obzirom da se njihova primjena može naći u raznim poljima, a neka od njih su medicina, automobilska industrija, elektrokemija te, naravno, zaštita okoliša. Za proces fotokatalize nužno je odabrati fotokatalizator koji ima dobra svojstva te zadovoljava određene uvjete, kao što su kemijska i biološka inertnost, pristupačna cijena i dostupnost, otpornost na koroziju, što niža energija zabranjene zone itd. Do danas je otkriven veliki broj spojeva koji se koriste kao fotokatalizatori, a neki od njih su ZnO, MgO, Fe₂O₃, CeO₂ i dr. U sklopu brojnih istraživanja vezanih za zaštitu okoliša najprimjenjiviji fotokatalizator je titanijev dioksid, TiO₂, zahvaljujući njegovoj visokoj fotokatalitičkoj aktivnosti dugotrajnosti, snažnom oksidacijskom djelovanju, netoksičnosti, jednostavnoj proizvodnji te pristupačnoj cijeni. Osim navedenih prednosti, dobra strana ovog fotokatalizatora je ta što njegovom primjenom ne nastaju nusprodukti koji se javljaju u određenim procesima oksidacije organskih zagađivala. [17]

Titanijev dioksid je u prirodi prisutan u tri kristalinična oblika, a to su rutil, anatas i brukit. [18] S obzirom na aktivnost, u fotokatalizi se primjenjuju rutilni i anatazni oblik, dok brukit ne pokazuje fotokatalitička svojstva. Nađeno je da anatas i rutil posjeduju zabranjene zone u iznosu od 3.20 eV i 3.03 eV, što rezultira apsorpcijom u UV dijelu spektra ($\lambda = 384$ nm za anatas i $\lambda = 411$ nm za rutil). Za obradu voda najčešće se koristi TiO₂ u anataznoj formi.

Osim morfologije poluvodiča, njegova kristalografska svojstva (kristalna faza i veličina kristalita), deformacije na površini i u unutrašnjosti te elektronska struktura imaju velik utjecaj na katalitičku aktivnost pa tako zbog spomenutih deformiteta amorfne TiO₂ čestice nemaju značajnu aktivnost u fotokatalizi. S obzirom da se TiO₂ pobuđuje uglavnom pod djelovanjem UV zračenja, kao najveća mana može se istaknuti njegova slaba aktivnost pod utjecajem vidljive svjetlosti. Razlog tome je velik iznos energije zabranjene zone. Kontroliranjem i izmjenom kristalnih, morfoloških i elektronskih svojstava pomoću sintetskih procesa moguće je razviti katalizator koji će imati dovoljno visoku aktivnost za velike primjene. [10, 19]

2.3.2.1. Regeneracija fotokatalizatora [20]

Kada dođe do promjene bijele boje TiO₂ u blago žuto-smeđu, može se reći da se dogodila deaktivacija fotokatalizatora. Čimbenici koji uzrokuju tu pojavu su metali, anorganski ioni te aromatski spojevi koji se adsorbiraju na površini katalizatora te zaustavljaju aktivna središta, pri čemu se smanjuje njegova aktivnost. Nekoliko je načina da dođe do regeneracije katalizatora: (i) toplinska obrada (fotokatalizator se zagrijava na temperaturi raspada međuprodukata), (ii) strujanje vlažnog zraka iznad njegove površine, (iii) ispiranje lužnatim otopinama, (iv) fotokatalitička regeneracija uz UV zračenje, (v) regeneracija ozonom u prisustvu vodene pare.

2.3.2.2. Modifikacija fotokatalizatora

S obzirom da fotokatalizatori uglavnom imaju široko područje zabranjene zone (E_g), većina njih je aktivna samo u UV dijelu. Stoga je mnogo istraživanja provedeno kako bi se proširio odziv poluvodiča u vidljivo područje. Različite metode koriste se u cilju modifikacije fotokatalizatora, a najučinkovitiji postupak je tzv. doping. Doping je proces modifikacije koji smanjuje širinu zone između valentne i vodljive vrpce na način da dodaje primjese u, inače, čisti poluvodič. Za primjenu ovog postupka koriste se razni metali i/ili nemetali, a svaki od njih ima jedinstven utjecaj na kristalnu rešetku poluvodiča. Dodatak ovih tvari uzrokuje stvaranje novih energetske nivoa između valentne i vodljive vrpce. Novonastali nivoi smanjuju zabranjenu zonu, a pobuđeni elektroni odlaze iz tih nivoa u vodljivu vrpcu. Od metala se najviše koriste Co, Zn, Fe, Mo, Ni, Cu, W i Cr, a od nemetala P, Br, S, F, Cl, I, N i Si. Na ovaj način može se spriječiti rekombinacija parova elektron-šupljina, a poboljšava se morfologija poluvodiča, fotokatalitička aktivnost te elektronska i magnetska svojstva. [21]

2.4. IMOBILIZACIJA TiO_2

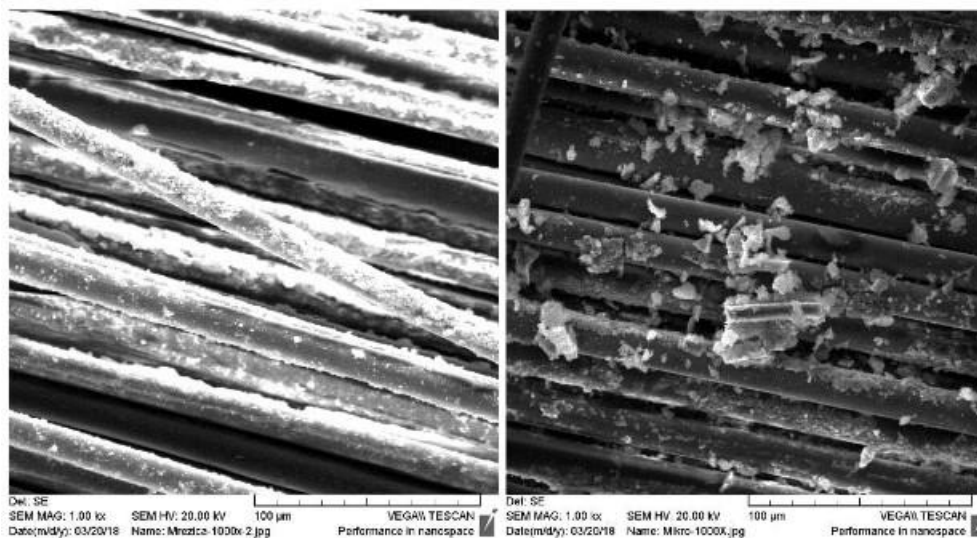
U procesu fotokatalize, TiO_2 se može koristiti na dva načina. Jedan način je u obliku suspenzije, dok se drugi način bazira na imobilizaciji titanijevog dioksida na čvrste nosače. Prilikom razgradnje organskih spojeva tokom obrade otpadnih voda, TiO_2 se često koristi u obliku suspenzije zbog njegove stabilnosti, inertnosti i velike površine koja je pogodna za niz reakcija. S obzirom da se TiO_2 proizvodi najviše u obliku praška, poduzeti su mnogi pokušaji pripreme „podržanih“ katalizatora koristeći aktivni ugljen, zeoliti, nehrđajući čelik, tekstilna i staklena vlakna, silikagel itd. Razlog tome je taj što, prilikom obrade vode i zraka, nakon procesa fotokatalize TiO_2 se teško odvaja te je nepraktično reciklirati ga i ponovno pripremiti za daljnju uporabu. Time se ograničava primjena TiO_2 u ovakve svrhe, a svaki fotokatalizator bi trebao imati sposobnost da se koristi za više ciklusa, a ne samo jednom. Također, količinski je potrebno puno manje titanijevog dioksida kada se imobilizira na neku podlogu nego kada je dispergirana u vodenoj otopini. [22-24]

2.4.1. IMOBILIZACIJA NA STAKLENU MREŽICU

Staklo se pokazalo kao dobar materijal u podlozi za katalizator zbog svojih optičkih svojstava. Kao primjer, u jednom istraživanju [25] široko primjenjivan TiO_2 -P25 (anatas/rutil 80:20, specifična površina $42,7 \text{ m}^2/\text{g}$, prosječna veličina čestica u iznosu od 21 nm) korišten je kao fotokatalizator, dok je kao podloga za TiO_2 izabrana staklena mrežica koja inače ima primjenu u toplinskoj izolaciji. Kao dio podloge korišteni su sulfametoksazol, sulfadiazin-natrij i sulfatiazol-natrij.

U otvoreni reaktor (kristalizator) postavljaju se staklene mrežice te se na njih dodaje suspenzija TiO_2 fotokatalizatora. Nakon desetominutnog miješanja svih komponenti, staklene mrežice postavljaju se u Büchnerov lijevak te ispiru nekoliko puta dvostruko destiliranom vodom kako bi se uklonile ne-adsorbirane ili slabo adsorbirane čestice TiO_2 . Nakon ispiranja, mokre mrežice stavljaju se u sušionik, nakon čega se hlade na sobnoj temperaturi. Površina staklenih mrežica s imobiliziranim fotokatalizatorom promatra se pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa te primjenom EDS analize.

Imobilizirani sloj fotokatalizatora može biti sušen klasičnim načinom ili djelovanjem mikrovalnog zračenja. SEM i EDS analizom utvrđeno je da su čestice TiO_2 veće primjenom mikrovalnog zračenja. Analogno tome, veća je i masa imobiliziranog sloja. Dalo bi se naslutiti da će ovaj način dovesti do bolje fotokatalitičke aktivnosti, međutim dokazano je suprotno. Naime, povećanjem snage mikrovalnog zračenja, veće čestice formiraju tzv. aglomerate, što dovodi do smanjenja slobodne aktivne površine katalizatora za kontakt sa zagađivalima. [26, 27]



Slika 2.5. SEM snimke staklenih mrežica s TiO_2 : (a) sušene klasičnim načinom, (b) sušene mikrovalovima [26]

2.4.2. SOL-GEL METODA [28-31]

Nakon što se pripremi otopina metalnog alkoksida, slijedi prevlačenje supstrata sol-gel postupkom. Postoji više načina, a neki od njih su uranjanje², naštrcavanje³, izlivanje⁴, tiskanje⁵, valjanje⁶, kapilarno prevlačenje⁷... Nakon prevlačenja, zadnji korak je sušenje tankog filma. S obzirom na ostale metode pripreme tankih filmova, sol-gel jedna je od jeftinijih te zahtijeva manje složenu opremu. Također, kao prednost izdvaja se to što je nisko temperaturni proces koji omogućuje preciznu mikrostrukturnu i kemijsku kontrolu te veliku specifičnu površinu.

Sol-gel materijali su metastabilne krutine koje nastaju u kinetički kontroliranim reakcijama iz prekursora. Prekursor je polazni materijal sastavljen od metalnih iona koji su okruženi reaktivnim ligandima. Svi reakcijski parametri imaju utjecaj na strukturu, a samim time i na svojstva sol-gel materijala.

- *Sol* se definira kao stabilna suspenzija sastavljena od koloidnih čestica (nanočestica) raspršenih u nekoj otopini. Nanočestice mogu biti kristalnog ili amorfno oblika i imati gustu, poroznu ili polimernu strukturu, ovisno o stupnju agregacije tih čestica.
- *Gel* se sastoji od porozne, trodimenzionalno kontinuirane čvrste mreže koja okružuje i podupire kontinuiranu tekuću fazu. U većini sol-gel sustava za sintezu oksidnih materijala, geliranje (postupak nastanka gela) nastaje kao posljedica stvaranja kovalentnih veza između čestica koje čine sol. Stvaranje gela može biti reverzibilno u slučaju kada su uključene i neke druge veze, poput van der Waalsovih sila ili vodikovih veza.

Najčešće korišteni polazni spojevi za sol-gel postupak su silikati i silicijevi alkoksidi, $\text{Si}(\text{OR})_4$ (R predstavlja alifatski lanac), uglavnom tetrametoksisilan (TMOS) i tetraetoksisilan (TEOS). Kemijske reakcije koje se odvijaju tijekom sol-gel procesa mogu se opisati trima jednadžbama: hidroliza Si-OR veze (9), kondenzacija (formiranje Si-O-Si veza) uz izdvajanje alkohola (10) ili (češće) vode (11).



² dip coating

³ spray coating

⁴ flow coating

⁵ printing coating

⁶ roll coating

⁷ capillary coating

Ovi procesi rezultiraju stvaranjem suspenzije. Daljnja reakcija povezuje čestice, učvrćujući sol u mokri gel. Obično se tijekom ove transformacije stvaraju različiti oblici. Isparavanjem vode i otapala dobiva se suhi gel kao jedan od konačnih proizvoda. Zagrijavanjem gelova na nekoliko stotina stupnjeva nastaju gusti oksidni materijali.

2.5. SORPCIJA [32-34]

U današnje vrijeme prisutnost farmaceutskih spojeva i njihovih metabolita, koji se smatraju potencijalnim organskim mikrozagadivačima, u vodenom okruženju postao je velik problem širom svijeta. Jedan od glavnih razloga pojave farmaceutika u okolišu je njihova velika potrošnja i nepotpuno uklanjanje u komunalnim postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda. Zbog toga ostaci lijekova dolaze u površinske i podzemne vode. Unutar široke skupine farmaceutskih spojeva, antibiotici najviše zabrinjavaju zbog negativnih utjecaja koje mogu proizvesti na vodeni ekosustav i ljudsko zdravlje.

S obzirom na potencijalne probleme, regulatorna tijela proglasila su provođenje strogih pravila i propisa koji se odnose na emisiju onečišćenja iz tokova industrijskog otpada. Istodobno, razvoj istraživanja, potaknut stvaranjem širokog spektra metoda obrade (sedimentacija, koagulacija i flokulacija, filtracija, membranski procesi...), ubrzao je napredak u znanstvenoj zajednici. Od velikog interesa pokazao se proces sorpcije koji može imati velik utjecaj na sudbinu spojeva u okolišu, prepoznat kao vrlo učinkovit, obećavajući i široko primjenjivan postupak u pročišćavanju otpadnih voda, temeljen na jednostavnom principu, ekonomskoj isplativosti i prihvatljivosti u društvu.

Sorpcija je kemijski fenomen vezanja otopljene ili plinovite tvari s čvrstom fazom. Za razumijevanje samog procesa potrebno je znati i razlikovati osnovne pojmove u sorpciji. Tvar koja ima sposobnost vezanja druge tvari fizikalnim ili kemijskim silama naziva se sorbens/adsorbens. Sorpcija ovisi o raznim faktorima, kao što su priroda sorbata/adsorbata, vrsta i površina sorbensa, pH otopine, temperatura itd. Ovisno o samom načinu vezanja, razlikujemo apsorpciju i adsorpciju.

U procesu *apsorpcije* jedna tvar prodire u unutrašnju strukturu druge tvari. S druge strane, *adsorpcija* se definira kao proces akumuliranja čestica iz jedne faze (tekuće ili plinovite) na površini susjedne (krute) faze. Uzrok tome su privlačne sile između atoma na krutoj površini i atoma iz susjedne faze. Proces adsorbiranja može biti iznimno brz ili može trajati satima. S obzirom na vrstu interakcije, adsorpciju dijelimo na nekoliko tipova.

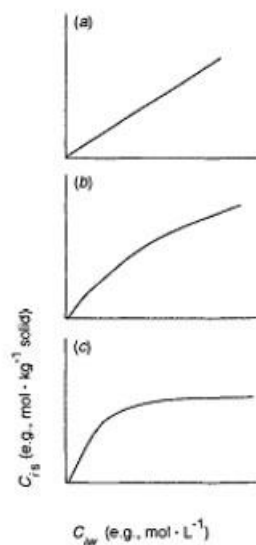
Fizikalna adsorpcija rezultat je van der Waalsovih privlačnih sila koje su po jakosti veze najslabije. Vremenski je redovito vrlo brza, a za razliku od kemisorpcije, iznos topline koji se razvija prilikom adsorpcije vrlo je malen (20-40 kJ/mol). Proces je dvosmjernan (obrnuto od adsorpcije je desorpcija) te se uspostavlja dinamička ravnoteža. Dok kemisorpcija nije toliko učestala, fizikalna adsorpcija smatra se vrlo uobičajenom pojavom.

Kemisorpcija je vremenski vrlo spor proces koji se može odvijati satima ili, čak, danima. S obzirom da se formiraju iznimno jake veze koje je teško rastaviti, može se reći da je to ireverzibilan proces, a čak i ako se dogodi desorpcija, proces više nije isti. Npr. na aktivnom ugljenu adsorbira se O₂, ali se desorbira CO. Energetski iznosi su vrlo veliki te iznose 100-400 kJ/mol.

Osim ove dvije vrste, postoji još i *elektrostatska adsorpcija*, definirana kao brz proces koji je po energetskom iznosu bliži kemijskoj. U ovom tipu, na adsorpciju značajno utječe veličina iona i veličina naboja.

2.5.1. SORPCIJSKE IZOTERME

Sorpcijske izoterme omogućuju nam uvid u raspodjelu molekula adsorbata između tekuće i čvrste faze u ravnotežnom stanju te daju informacije o adsorpcijskom kapacitetu sorbensa koji se primjenjuje. Kada ju prikazujemo grafički, sorpcijska izoterma predstavlja ovisnost ravnotežne količine adsorbata po jedinici mase adsorbensa o koncentraciji, uz uvjet konstantne temperature. Na ovaj način moguće je vidjeti mehanizam samog procesa. [35]



Slika 2.6. Prikaz različitih oblika sorpcijskih izotermi

Na slici 2.6a prikazana je linearna izoterma koja predstavlja konstantan afinitet sorbirane molekule prema sorbentu. Ovakav oblik izoterme odnosi se na slučajeve kada raspodjela homogene organske faze ima utjecaj na ukupan proces sorpcije. Slika 2.6b prikazuje slučaj kada je pri sve većim koncentracijama sorbenta teže sorbirati dodatne molekule. U krajnjem slučaju (slika 2.6c) sva aktivna mjesta su popunjena i proces sorpcije više nije moguć. [36]

2.5.1.1. Langmuirov model

Langmuirova izoterma temelji se na pretpostavkama da se na aktivna mjesta neka molekula može adsorbirati tek kada su ta mjesta prazna, ili tek onda kada se neki atom ili molekula desorbira. Dakle, zamišljena je ravnoteža između adsorpcije i desorpcije. Kada je površina sorbensa potpuno prekrivena, uspostavljena je ravnoteža u nastalom monomolekularnom sloju. Također, jedna od pretpostavki je i ta da između adsorbiranih molekula na površini sorbensa ne postoje nikakve interakcije. [34] Ovaj model može se opisati jednadžbom:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (12)$$

pri čemu je

q_e - ravnotežna količina sorbirane tvari iz otopine (mg/g),

C_e - njezina ravnotežna koncentracija (mg/L),

b - konstanta koja se definira kao ravnotežna konstanta reakcije sorpcije (L/mg)

Q_0 - maksimalni sorpcijski kapacitet, tj. ukupan broj površinskih mjesta za sorpciju po jedinici mase sorbensa (mg/g).

S obzirom na konstantan afinitet molekula prema svim dostupnim aktivnim centrima (sva mjesta imaju jednak afinitet za adsorbat), b je konstanta i jednadžba se može prikazati kao:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_0 \cdot b} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (13)$$

Neke bitne značajke ovog modela mogu se izraziti pomoću bezdimenzijskog faktora razdvajanja, R_L :

$$R_L = \frac{1}{1+b \cdot C_0} \quad (14)$$

gdje C_0 (mg/L) predstavlja početnu koncentraciju sorbirane tvari.

Vrijednosti R_L pokazuju da je adsorpcija nepovoljna kada je $R_L > 1$, linearna kada je $R_L = 1$, povoljna kada $0 < R_L < 1$, a nepovratna kada je $R_L = 0$. U dosadašnjem istraživanju, R_L faktor je bio manji od 1, što adsorpciju čini povoljnim procesom. [37]

2.5.1.2. Freundlichov model [37]

Freundlichova izoterma široko je primjenjivan model, posebice u heterogenim sustavima. Za razliku od Langmuirove, ovdje se pretpostavlja da može nastati i više slojeva adsorbiranih čestica koje mogu stupati u međusobnu interakciju. Aktivna mjesta imaju različite sorpcijske potencijale, a energija adsorpcije se eksponencijalno smanjuje po završetku cijelog procesa. Freundlichova izoterma najraniji je poznati model koji je opisivao neidealne i reverzibilne procese. Sljedećim izrazom opisana je ovisnost količine adsorbata, q_e o koncentraciji otopine, C_e :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (15)$$

pri čemu su K_F i n konstante koje opisuju kapacitet sorpcije.

Transformacijom izraza (15) dobiva se linearni oblik jednadžbe prikazan izrazom (16), pomoću kojeg je moguće odrediti parametre Freundlichovog modela adsorpcije:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (16)$$

Kada je vrijednost $1/n < 1$, smatra se da je sorpcijski proces velikog intenziteta.

2.5.1.3. Dubinin-Raduskevichev model [37, 38]

Dubinin-Raduskevicheva (D-R) izoterma je empirijski model koji se koristi za opisivanje mehanizma adsorpcije na temelju Gaussove raspodjele energije na heterogenu površinu sorbensa. Pomoću ovog modela moguće je odrediti je li sorpcija kemijska ili fizikalna na temelju iznosa *slobodne energije*, E (energija koja je potrebna za premještanje molekule s adsorpcijskog mjesta na beskonačnu udaljenost u otopinu) koji se može izračunati na sljedeći način:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (17)$$

Kada je iznos slobodne energije manji od 8 kJ/mol govorimo o fizikalnoj adsorpciji, dok je za kemisorpciju vrijednost energije veća od 8 kJ/mol.

Linearni oblik ovog modela opisuje se izrazom

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (18)$$

pri čemu je

β - konstanta povezana sa srednjom slobodnom energijom adsorpcije (mol^2/kJ^2),

q_m - maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

ε – Polanyiev potencijal (-), koji se računa izrazom

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (19)$$

Osim opisanih sorpcijskih izoterma, u Tablici 2.1 dan je pregled još nekih, često korištenih, modela.

Tablica 2.1. Prikaz jednadžbi sorpcijskih izoterma i njihovog linearnog oblika

IZOTERME	JEDNADŽBA	LINEARNI OBLIK	GRAFIČKI PRIKAZ
Freundlich	$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs. $\log C_e$
Langmuir	$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	q_e vs. $\ln C_e$
Dubinin-Raduskevich	$q_e = (q_m) \cdot \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2$	$\ln q_e$ vs. ε^2
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^g}$	$\ln \left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R)$	$\ln \left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 \right)$ vs. $\ln(C_e)$
Flory-Huggins	$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH}(1 - \theta)^{n_{FH}}$	$\log \left(\frac{\theta}{C_0} \right) = \log K_{FH} + n_{FH} \log(1 - \theta)$	$\log \left(\frac{\theta}{C_0} \right)$ vs. $\log(1 - \theta)$

2.5.2. KOEFICIJENT RASPODJELE [39, 40]

Koeficijent raspodjele, K_d bitan je parametar s obzirom da pomoću njega možemo izraziti jakost sorpcije. Njime se procjenjuje stupanj vezanosti molekula adsorbata za čvrstu podlogu u nekom sustavu koji se nalazi u ravnoteži. Iskazuje se kao količnik ravnotežne koncentracije adsorbiranog analita i njegove ravnotežne koncentracije u vodenoj fazi.

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (20)$$

Kada je proces sorbiranja uzorka na čvrstu fazu učinkovit, koeficijent raspodjele imat će visoke vrijednosti, dok niske vrijednosti K_d predstavljaju neučinkovito sorbiranje, tj. jednostavno i brzo ispiranje sorbiranog uzorka sa čvrste podloge.

Za određene situacije, koeficijent raspodjele se modificira kako bi se dobio koeficijent razdjeljenja organskog ugljika i vode, K_{oc} . Utvrđeno je da većina organskih zagađivala ima visoku vrijednost koeficijenta K_{oc} .

$$K_{oc} = K_d \cdot \frac{100}{\%OC} \quad (21)$$

Na vrijednost koeficijenta raspodjele velik utjecaj imaju sastav sorbensa, fizikalno-kemijske značajke sorbiranog analita te pH vrijednost sredine. Upravo je to jedan od parametara koji se ispituje u ovom radu.

2.5.3. SORPCIJSKA KINETIKA [41]

Adsorpcijska kinetika predstavlja važan korak u istraživanju adsorpcijskih procesa. Njome opisujemo razvoj sorpcije u ovisnosti s vremenom, sve dok se ne uspostavi ravnoteža. Tijekom određenog perioda smanjuje se koncentracija analita u otopini te se popunjava broj slobodnih aktivnih centara na sorbensu, što dovodi do smanjenja brzine cijelog procesa.

Adsorpcija je fenomen koji se odvija kroz četiri faze:

1. prijenos adsorbata do filma koji okružuje površinu čestice adsorbensa
2. vanjska difuzija
3. unutarčestična difuzija (difuzija kroz pore)
4. fizikalne ili kemijske interakcije na površini adsorbensa.

Pojedini znanstvenici su mišljenja da adsorpcijsku kinetiku kontroliraju samo vanjska i unutarčestična difuzija kroz film.

Poznato je nekoliko matematičkih modela koji opisuju adsorpcijsku kinetiku.

a) *Model pseudo prvog reda*

Model kinetike pseudo prvog reda razvio je Lagergren 1898. godine, a on opisuje brzinu adsorpcijskog procesa koja je proporcionalna broju aktivnih mjesta za vezanje adsorbanta na površini sorbensa. Ovaj model se u pravilu češće koristi za adsorpciju na homogenim adsorbensima. Integriranjem jednadžbe

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (22)$$

pri graničnim uvjetima i pojednostavljenjem izraza, dobiva se linearni oblik:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (23)$$

gdje je:

q_e – ravnotežna količina tvari adsorbirane po masi adsorbensa (ravnotežni kapacitet adsorpcije) (mg/g)

q_t – ravnotežna količina tvari adsorbirane po masi adsorbensa u vremenu t (mg/g)

t – vrijeme (min)

k_1 – konstanta brzine reakcije prvog reda (min^{-1})

Grafički prikaz $\ln(q_e - q_t)$ u ovisnosti o t daje linearnu krivulju te se pomoću jednadžbe pravca mogu odrediti vrijednosti k_1 i q_e .

b) *Model pseudo drugog reda* [37, 42]

Ovaj model može se prikazati jednadžbom koju su dali Ho i McKay

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (24)$$

Linearni oblik gornjeg izraza opisuje se sljedećim izrazom:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (25)$$

gdje k_2 predstavlja konstantu brzine reakcije drugog reda, a izražava se u $\text{g}/(\text{mg min})$.

Ovaj model se češće koristi za opis kinetike sorpcije, a za proces kemisorpcije se pokazao bolji nego model pseudo prvog reda jer uzima u obzir interakciju adsorbata i adsorbensa kroz valentne sile. Model je široko primjenjivan za adsorpciju zagađivala iz vodenih otopina, a neki od primjera gdje se ovaj model koristi su adsorpcija metalnih iona, ulja, boja itd.

Vrijednosti parametara q_e i k_2 mogu se odrediti pomoću grafičkog prikaza ovisnosti t/q_t o t . Regresijskom analizom, iz nagiba pravca odredi se q_e , a iz odsječka na y-os odredimo k_2 .

c) Model unutarčestične difuzije [37, 43]

Weber i Morris predložili su ovaj kinetički model da bi istražili mehanizam difuzije i korake koji kontroliraju proces sorpcije. Unutarčestična difuzija istovremeno obuhvaća adsorpciju na površinskim slojevima, makroporoznu i mikroporoznu difuziju. Kada je struktura sorbensa porozna, unutarčestična difuzija ponekad ima glavnu ulogu. Jednadžba koja opisuje unutarčestičnu difuziju izražava se na sljedeći način:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (26)$$

pri čemu je

k_p - konstanta brzine difuzije unutar čestica ($\text{mg/g min}^{1/2}$)

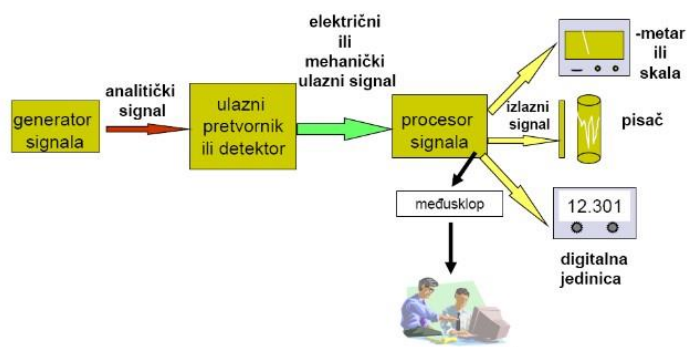
C - odsječak koji opisuje debljinu graničnog sloja.

Grafičkim prikazom ovisnosti q_t o $t^{1/2}$ može se iz nagiba pravca odrediti iznos k_p . Što je veći odsječak na y-os veći je i utjecaj graničnog sloja na brzinu sorpcije.

2.6. ANALITIČKE METODE ANALIZE [1, 44, 45]

Instrumentalna analiza podrazumijeva sve instrumentalne tehnike kojima je moguće odrediti sastav ispitivanog analita i struktura nekog uzorka. Pri izboru metode treba uzeti u obzir određene parametre kao što su jednostavnost metode, brzina i troškovi same provedbe analize. Bitno je navesti da analitičar ne bira metodu prema instrumentu koji je na raspolaganju, nego metodu koja je optimalna analogno postojećim informacijama o uzorku i analitu.

Na slici 2.7. prikazani su osnovni elementi tipičnog instrumenta koji se koristi u svrhu neke analize.



Slika 2.7. Osnovni dijelovi tipičnog instrumenta u analitičkoj kemiji

Za većinu instrumentalnih metoda potrebno je provesti postupak umjeravanja s uzorkom poznate koncentracije analita. Cilj svakog umjeravanja je uklanjanje ili minimaliziranje pogreške mjernog sustava, a kao rezultat takvog postupka dobiva se umjerna krivulja/pravac ili umjerna površina, ako je u pitanju višekomponentni sustav. Postoje tri načina za kalibraciju (umjeravanje), a to su: metoda vanjskog standarda, metoda standardnog dodatka te metoda unutarnjeg standarda.

Kalibracijski, baždarni ili radni dijagram prikazuje ovisnost signala prema količini analita dobiven mjerenjem signala serije standardnih otopina pri točno određenim uvjetima. Kod visokih ili niskih koncentracija dijagrami mogu biti u obliku krivulja, dok se linearni dio nalazi u sredini dijagrama. Takav linearni dio odnosa signala prema koncentraciji naziva se dinamičko područje, koje se može prikazati jednadžbom pravca.

2.6.1. KROMATOGRAFIJA

Kromatografija se u dosadašnjim istraživanjima pokazala kao najučinkovitija separacijska metoda, što ju čini prihvatljivom u raznim analitičkim istraživanjima i metodama. To je postupak koji se koristi za razdvajanje, identifikaciju i kvantifikaciju različitih spojeva u uzorcima koji se promatraju. Njena najveća primjena nalazi se u analizi okoliša (tlo, voda, zrak...).

Princip kromatografije temelji se na ravnotežnoj razdiobi između dviju faza. Pokretna faza nosi sastojke kroz kromatografski sustav, a zadatak nepokretne faze je selektivno zadržavanje. To znači da različiti sastojci smjese budu vezanu uz nepokretnu fazu u različitim vremenskim periodima, što dovodi do razlučivanja smjese. Uzorak kojeg treba analizirati uvodi se sa strujom plina, tekućine ili fluida pod superkritičnim uvjetima u kromatografsku kolonu koja je ispunjena krutom ili tekućom nepokretnom fazom, a može se nanijeti i na ravan sloj.

S obzirom na prirodu ravnoteže između pokretne i nepokretne faze, kromatografija se dijeli na:

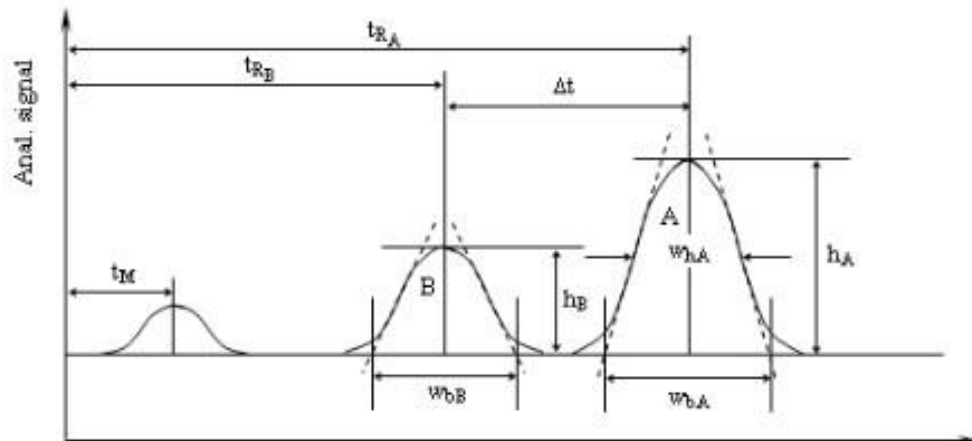
- *razdjelnu kromatografiju* – obje faze su tekuće, a nepokretna faza je kapljevina vezana na inertni čvrsti nosač
- *adsorpcijsku kromatografiju* – nepokretna faza je čvrsta, a pokretna faza je tekućina ili plin
- *kromatografiju isključenjem* – nepokretna faza na temelju veličina pora propušta ili isključuje određenu tvar
- *afinitetnu kromatografiju* – do vezanja dolazi zbog specifičnih interakcija molekula s kemijski vezanim ligandom na površini krute faze
- *ionsko-izmjenjivačku kromatografiju* - omogućava separaciju iona ili nabijenih molekula

S obzirom na oblik nepokretne faze, kromatografija može biti:

- *kolonska* – nepokretna faza je gusto pakirana u kromatografskom stupcu
- *plošna* – nepokretna faza je nanosena na inertnu podlogu kao tanki homogeni film (tankoslojna kromatografija), ili je podloga posebno pripremljen papir (papirna kromatografija)

Djelotvornost razlučivanja ovisi o parametrima kao što su duljina stupca, temperatura, radni tlak koji određuje brzinu protoka, promjer čestica punila itd. Utvrđeno je da povišenje temperature ima za posljedicu bolju difuznost uzorka i smanjenje viskoznosti pokretne faze čime se poboljšavaju kinetičke značajke.

Nakon završenog procesa separacije, rezultati se očituju uz pomoć računalnog programa na kromatogramu. Kromatogram prikazuje odnos odziva detektora, tj. koncentracije analita u eluatu prema volumenu eluata ili vremenu. Kvantificiranje se provodi na temelju visine ili površine dobivene kromatografske krivulje razlučenog sastojka. S obzirom da na njen oblik utječu temperatura kolone, sastav i brzina protoka, češće se primjenjuje mjerenje površine. Broj kromatografskih krivulja predstavlja broj komponenti u smjesi uzorka, a površina ispod kromatografske krivulje je proporcionalna količini analita u smjesi.



Slika 2.8. Kromatogram

Značajni parametri svakog kromatografskog procesa su zadržavanje, faktor zadržavanja, separacijski faktor te faktor razlučivanja.

Faktor zadržavanja - govori nam o odnosu vremena koje analit provede u pokretnoj i nepokretnoj fazi.

Separacijski faktor, α - mjera je selektivnosti kromatografskog sustava, ali ne daje informacije o širini kromatografske zone te stoga ne može potpuno predočiti mogućnost razlučivanja dvaju spojeva

Faktor razlučivanja, R_S - pokazuje koliko su dvije susjedne kromatografske krivulje kromatograma razdvojene, a separacija je uspješna kada je $R_S > 1$.

Zadržavanje se može opisati izrazom

$$t_R = t_M + t'_R \quad (27)$$

pri čemu je

t_R - vrijeme od injektiranja uzorka do maksimalnog odziva,

t_M - vrijeme od injektiranja potrebno da sama pokretna faza prođe kroz kolonu (mrtvo vrijeme)

t'_R - vrijeme tijekom kojeg tvar provede vezana na nepokretnu fazu.

2.6.1.1. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

Svaki HPLC uređaj sastoji se od sljedećih dijelova:

1. *degazer* - uklanja mjehuriće zraka iz fluida,
2. *pumpa* - pumpa pokretnu fazu do kolone i detektora te održava konstantan protok,
3. *injektor uzorka* – ispitivani uzorak se pohranjuje u vijalama iz kojih igla uzima zadani volumen uzorka
4. *pretkolona*
5. *nepokretna faza, tj. kolona* – u njoj se odvija proces separacije.

Najjednostavniji način odjeljivanja sastojaka je izokratno eluiranje pri kojem analit kroz kolonu nosi jedno otapalo (sastav pokretne faze je stalan). Međutim, bolja djelotvornost postiže se gradijentnim eluiranjem, pri čemu se sastav pokretne faze postupno mijenja.

Istraživanje kromatografije omogućilo je razvoj mnogobrojnih detektora koji se koriste u procesima razdjeljivanja. Najšire primjenjivani su: refrakcijski detektor (RI) za mjerenje refrakcijskog indeksa, fluorescentni detektor, spektrometar masa, konduktometrijski detektor, UV/VIS detektori (s fiksnom valnom duljinom, s promjenjivom valnom duljinom, s nizom dioda (DAD)).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

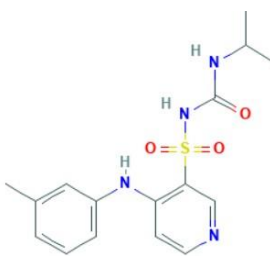
3.1.1 KEMIKALIJE

Korištene kemikalije tijekom izrade eksperimentalnog dijela ovog rada su:

- Titanijev dioksid, TiO₂; stupanj čistoće *p.a.*
- Natrijev klorid, NaCl; proizvođač: Lach:Ner; Češka; stupanj čistoće *p.a.*
- Natrijev hidroksid, NaOH; proizvođač: Gram-mol; Zagreb; stupanj čistoće *p.a.*
- Klorovodična kiselina, HCl; proizvođač: VWR Chemicals; SAD; AnalaR Normapur BHD PROLABO UK
- Acetonitril, ACN; proizvođač: J.T.Baker; Nizozemska; HPLC čistoća
- Mravlja kiselina, HCOOH; proizvođač: T.T.T. d.o.o; Sveta Nedelja; 98-100; stupanj čistoće *p.a.*
- Milli-Q voda, dobivena pomoću Millipore Simplicity uređaja

3.1.2. FARMACEUTSKI AKTIVNA TVAR – TORASEMID

Tablica 3.1. Fizikalno-kemijske karakteristike torasemida [46, 47]

Klasa farmaceutika	diuretik
Naziv po IUPAC-u	1-({4-[(3-methylphenyl)amino]pyridin-3-yl} sulfonyl)-3-(propan-2-yl)urea
Empirijska formula	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₃ S
Molarna masa	348,4 g/mol
Molekulska struktura	
CAS broj	56211-40-6
p <i>K</i> _k	7,1
Topljivost u vodi	0,0596 mg/mL

3.1.3. STAKLENE MREŽICE

Staklene mrežice imaju ulogu čvrste porozne podloge na koju je imobiliziran TiO_2 fotokatalizator. Sorpcija torasemida na staklenu mrežicu samo je preduvjet za fotokatalizu na ovoj podlozi. Staklene mrežice s imobiliziranim TiO_2 pripremljene su na Metalurškom fakultetu u Sisku. U radu su korištene staklene mrežice s tri različite mase (0,0276; 0,0370 i 0,0570 g) imobiliziranog sloja TiO_2 .



Slika 3.1. Staklene mrežice

3.2. INSTRUMENTI

3.2.1. ANALITIČKA VAGA

Analitička vaga je instrument namijenjen za precizno određivanje mase uzorka. U ovom radu korištena je *Mettler Toledo XA105 DualRange* vaga koja ima mogućnost vaganja na 5 decimala.



Slika 3.2. Analitička vaga Mettler Toledo XA105 DualRange

3.2.2. pH METAR

pH metar je analitički instrument za mjerenje aktivnosti vodikovih iona u otopini, što se potom izražava kao pH vrijednost. pH metar mjeri razlike u potencijalu između referentne elektrode (kao što je Calomel ili Ag/AgCl) i pH elektrode (staklena elektroda). Ta razlika između navedenih dviju elektroda povezana je s koncentracijom H^+ iona u otopini. [48]

U ovom radu korišten je pH-metar *Mettler Toledo, S 20 SevenEasy*, Švicarska.



Slika 3.3. pH-metar *Mettler Toledo, S 20 SevenEasy*

3.2.3. MUČKALICA

Mučkalica je instrument koji služi za mućkanje uzoraka u svrhu bolje interakcije, tj. sorbiranja. U radu je korištena mućkalica *New Brunswick Scientific, Innova 4080* koja ima opciju podešavanja željenog vremena mućkanja, temperature (5-80 °C) i brzine (25-500 okretaja/min).



Slika 3.4. Mućkalica *New Brunswick Scientific, Innova 4080*

3.2.4. ULTRAZVUČNA KUPELJ

Radi bržeg otapanja farmaceutika u smjesi Milli-Q vode i acetonitrila korištena je ultrazvučna kupelj prikazana na slici 3.4.



Slika 3.5. Ultrazvučna kupelj

3.2.5. TEKUĆINSKI KROMATOGRAFI VISOKE DJELOTVORNOSTI (HPLC-DAD)

Nakon mućkanja, instrumentalna analiza uzoraka provedena je na uređaju *Agilent 1100 Series HPLC24*. Instrument je spojen na računalo pomoću kojeg se podešavaju uvjeti kromatografa te očitavaju rezultati.



Slika 3.6. HPLC-DAD

3.3. OPIS RADA

3.3.1. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA TORASEMIDA

Temeljna standardna otopina torasemida priprema se vaganjem točno određene mase torasemida (u obliku praška) te otapanjem uzorka u određenom volumenu smjese Milli-Q vode i acetonitrila koji pospješuje njegovo otapanje. Tako pripremljena otopina dijeli se na manje volumene i razrijeđuje Milli-Q vodom kako bi se dobile radne otopine koncentracija 5, 10, 15, 20 i 25 mg/L.

3.3.2. KINETIKA

Prvi parametar koji se trebao uzeti u obzir tj. promotriti prije svih sljedećih eksperimenata je mogućnost sorpcije torasemida u različitim vremenima kontakta s mrežicom na kojoj je imobiliziran fotokatalizator TiO_2 . Pri tom su korištene staklene mrežice sa srednjom ispitivanom masom imobiliziranog sloja TiO_2 (0,0370 g) na njima. Na taj način bi se odredilo kontaktno vrijeme za postizanje ravnotežnog stanja, odnosno vrijeme unutar kojeg se ostvaruje maksimalna sorpcija ispitivanog analita.

Nakon dodavanja 10 mL otopina torasemida koncentracija 5, 15 i 25 mg/L na mrežice, uzorci, čija je pH vrijednost namještena na iznos 7, se stavljaju na mućkanje pri temperaturi od 25 °C u vremenima od 10, 20, 30, 40 i 50 min te 1, 2, 4, 6, 18 i 24 h. Nakon mućkanja, uzorci se profiltriraju preko 0,45 μm filtara izravno u vijale koje se stavljaju na analizu u HPLC-DAD.

3.3.3. FAKTORI KOJI UTJEČU NA SORPCIJU

Utjecaj pH: S obzirom da pH ima velik utjecaj na sorpciju, zadatak je bio analizirati sorbiranje torasemida na mrežice pri različitim pH vrijednostima otopina (3, 5, 7, 9 i 11). Početne pH vrijednosti otopine iznosile su otprilike 6, a kako bi se namjestila željena pH vrijednost, u otopinu se dodavaju 0.01 M HCl i 0.005 M HCl (za smanjenje pH vrijednosti) te 0.01 M NaOH i 0.005 M NaOH (za povećanje pH vrijednosti). Tako pripremljene otopine koncentracija 5, 10, 15, 20 i 25 mg/L različitih pH vrijednosti stavljaju se u kontakt sa staklenim mrežicama srednje ispitivane mase (0,0370 g) imobiliziranog TiO_2 te mućkaju 24 h.

Utjecaj temperature: Za određivanje utjecaja temperature, otopine spomenutih koncentracija pH vrijednosti 7 stavljaju se sa staklenim mrežicama srednje ispitivane mase (0,0370 g) imobiliziranog TiO_2 na mućkanje 24 sata, a temperature u reaktorima (mućkalicama) trebalo je namjestiti na 25, 30 i 35 °C.

Utjecaj mase katalizatora: Pripremljene otopine torasemida čiji pH iznosi 7 stavljaju se u kontakt s pripremljenim mrežicama različitih masa (0,0276; 0,0370 i 0,0570 g) imobiliziranog TiO₂ katalizatora te mućkaju.

Utjecaj ionske jakosti: Za promatranje utjecaja ionske jakosti, radne otopine čiji pH iznosi 7 pripremljene su u otopini NaCl koncentracija 0,001 M, 0,01 M i 0,1 M te su zajedno sa staklenim mrežicama srednje ispitivane mase (0,0370 g) postavljene na mućkanje.

Za svaku koncentraciju radne otopine napravljena su po 3 ponavljanja kako bi dobiveni rezultati bili što točniji.

Za dobivanje kalibracijskog dijagrama, u vijale je svaki put trebalo staviti standardne otopine koncentracija 1, 2, 5, 10, 15, 20 i 25 mg/L te postaviti na analizu u kromatograf.

3.3.4. ANALIZA UZORAKA

Nakon prethodno provedenih postupaka, dobivene uzorke trebalo je analizirati uz pomoć tekućinskog kromatografa visoke djelotvornosti s nizom dioda (HPLC-DAD) koji omogućuje snimanje cijelog spektra injektiranog sastojka u UV/VIS području.

Za analizu uzoraka korištena je gradijentna metoda u kojoj se s vremenom mijenja sastav pokretne faze kao što je prikazano u Tablici 3.2. Kao pokretna faza (A) korištena je 0.1%-tna otopina mravlje kiseline u vodi, dok je nepokretna faza (B) 0.1%-tna otopina mravlje kiseline u acetonitrilu. Kao kolona je korištena Xbridge C18 (3.5μm, 150 mm x 4.6 mm). Protok u sustavu je 1 mL/min, a $t_R = 4,56$ min.

Tablica 3.2.

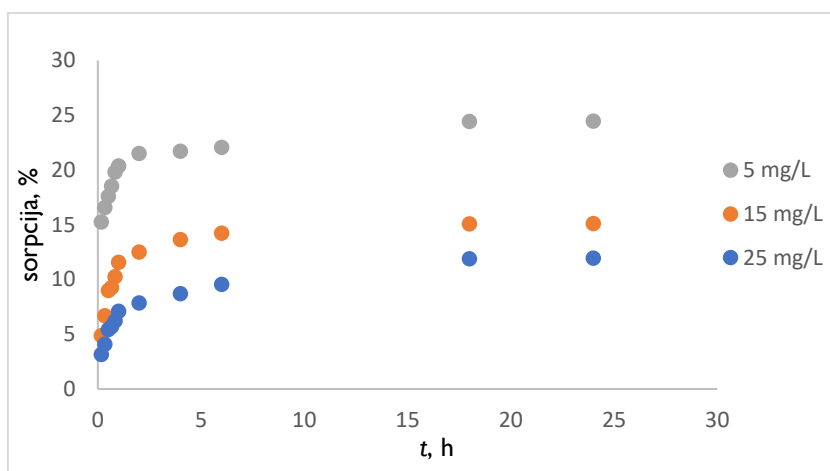
Vrijeme/min	Volumen faze A/%	Volumen faze B/%
0	80	20
6	20	80
6,01	80	20
8	80	20

Nakon podešavanja određenih uvjeta i postavljanja parametara, kao što su protok faza i tlak u sustavu, započinje snimanje uzoraka, a rezultati se očitavaju usporedbom dobivenih površina na kromatogramu.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. VRIJEME SORPCIJE I KINETIKA

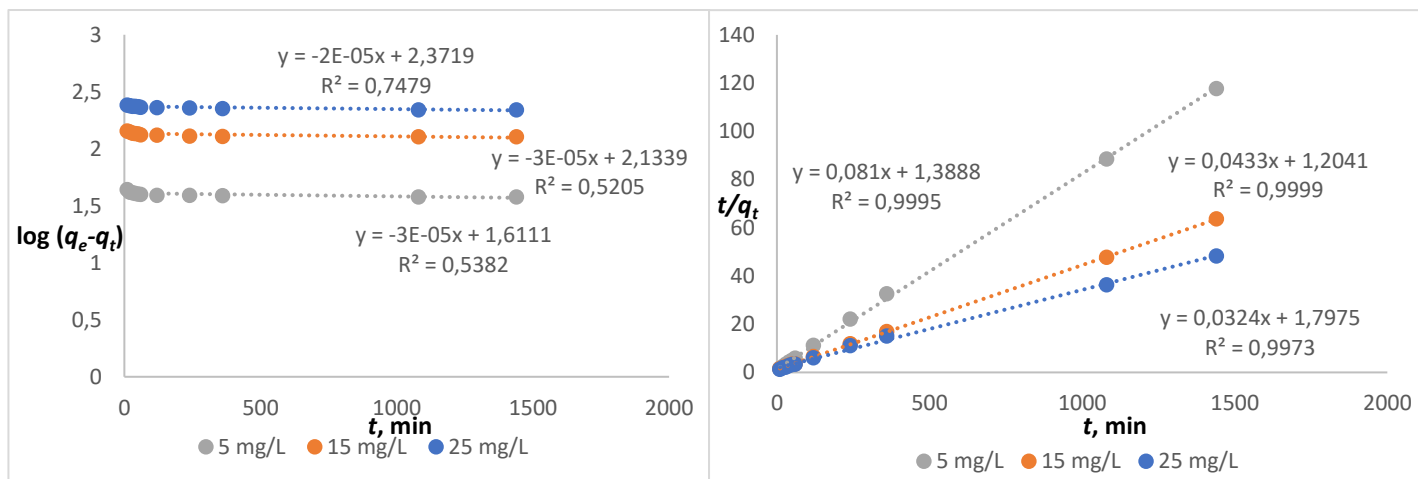
Na samom početku eksperimenta neophodno je odrediti vrijeme mućkanja potrebno da bi se postigla maksimalna moguća sorpcija farmaceutiku na staklenu mrežicu. Istraživanje je provedeno s otopinama torasemida koncentracija 5, 15 i 25 mg/L, po 2 ponavljanja. Mućkanje je trajalo u periodima od 10, 20, 30, 40 i 50 minuta te 1, 2, 4, 6, 18 i 24 sata. Filtiranjem otopine nakon mućkanja u vijale te stavljanjem na analizu u HPLC-DAD uređaj dobivaju se sljedeći rezultati.



Slika 4.1. Sorpcija otopine torasemida različitih koncentracija na staklenu mrežicu s imobiliziranim TiO_2 u ovisnosti o vremenu

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da već nakon otprilike 2 sata nema drastične promjene u količini torasemida na staklenim mrežicama. Međutim, ne može se reći da je u tom vremenu postignut maksimum sorpcije. Optimalno vrijeme potrebno za maksimalnu sorpciju neovisno o koncentraciji torasemida iznosi 24 sata.

U svrhu određivanja kinetike sorpcije, odnosno brzine cijelog procesa, primjenjeni su modeli pseudo prvog i pseudo drugog reda te model unutarčestične difuzije. Ispitivanje ovog parametra provodi se na prethodno opisan način, a rezultati su prikazani grafički i tablično.

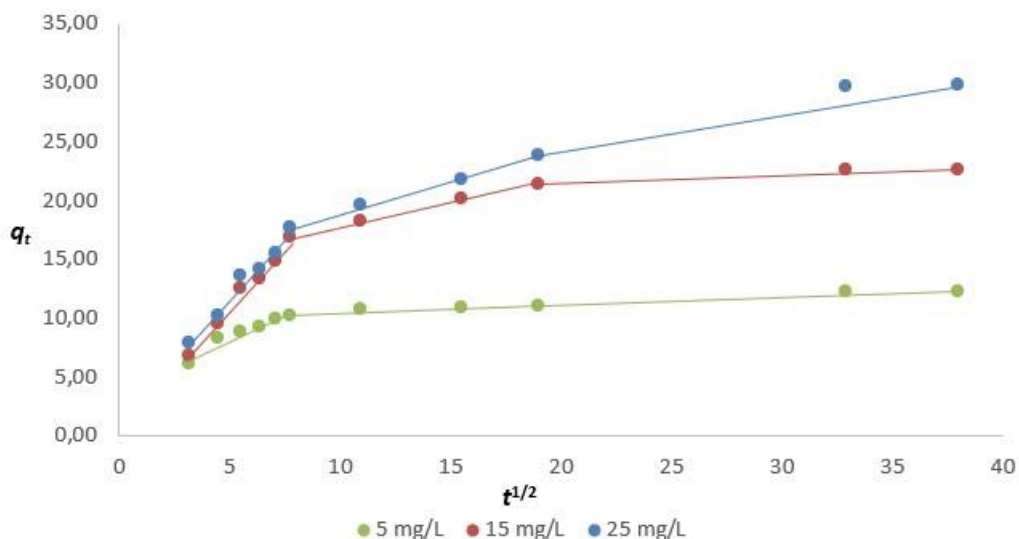


Slika 4.2. Model pseudo prvog reda (lijevo) i model pseudo drugog reda (desno)

Tablica 4.1. Koeficijenti kinetičkih modela pseudo prvog i pseudo drugog reda

		5 mg/L	15 mg/L	25 mg/L
Pseudokinetički model 1. reda	k_1 (min^{-1})	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	$q_{e,exp}$ ($\mu\text{g/g}$)	12,23	22,64	29,83
	$q_{e,calc}$ ($\mu\text{g/g}$)	40,841	136,113	235,451
	R^2	0,5382	0,5205	0,7479
Pseudokinetički model 2. reda	k_2 (g/mg min)	$4,724 \cdot 10^{-3}$	$1,557 \cdot 10^{-3}$	$5,840 \cdot 10^{-4}$
	$q_{e,exp}$ ($\mu\text{g/g}$)	12,23	22,64	29,83
	$q_{e,calc}$ ($\mu\text{g/g}$)	12,346	23,095	30,864
	R^2	0,9995	0,9999	0,9973

Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti dvije činjenice. Koeficijent determinacije, R^2 veće vrijednosti (možemo reći idealne) postiže se primjenom pseudokinetičkog modela 2. reda. Također, ovim modelom dobivaju se puno bolja podudaranja vrijednosti između $q_{e,exp}$ i $q_{e,calc}$. Shodno tome, može se zaključiti da ovaj model najbolje opisuje sorpciju torasemida na staklene mrežice s imobiliziranim TiO_2 . Povećanjem početne koncentracije torasemida raste i vrijednost parametra q_e koji predstavlja ravnotežnu količinu tvari adsorbirane po masi adsorbensa, dok vrijednost konstante brzine, k_2 opada. Najveća vrijednost konstante brzine sorpcije postignuta je pri koncentraciji od 5 mg/L te iznosi $4,724 \cdot 10^{-3}$ g/mg min, a najmanja u iznosu od $5,84 \cdot 10^{-4}$ g/mg min pri koncentraciji od 25 mg/L.



Slika 4.3. Model unutarčestične difuzije

Tablica 4.2. Koeficijenti modela unutarčestične difuzije

Koncentracija	Prvi dio			Drugi dio			Treći dio		
	k_{p1} (mg/g min ^{1/2})	C_1	R^2	k_{p2} (mg/g min ^{1/2})	C_2	R^2	k_{p3} (mg/g min ^{1/2})	C_3	R^2
25 mg/L	2,087	1,2602	0,9781	0,5374	13,603	0,9968	0,3357	17,767	0,9414
15 mg/L	2,1292	0,1707	0,9899	0,4021	13,807	0,9958	0,0747	19,95	0,9454
5 mg/L	0,8262	4,0480	0,9368	0,0673	9,8054	0,8342	0,0682	9,7793	0,9416

Prema slici 4.3. vidljivo je da se eksperimentalni podatci mogu podijeliti na tri linearna područja, što potvrđuje činjenicu da je sorpcija složeni, višefazni proces koji se sastoji od tri osnovna koraka: (i) difuzija kroz granični sloj/transport molekula na vanjsku površinu sorbensa, (ii) difuzija adsorbata kroz pore sorbensa, (iii) ravnotežni stupanj u kojem dolazi do zasićenja aktivnih mjesta. Mnoga istraživanja su pokazala da je difuzija kroz granični sloj stupanj koji određuje brzinu u procesima koji su karakterizirani razrijeđenom koncentracijom adsorbata, slabo promiješanim sustavima te malim česticama adsorbata, dok je unutarčestična difuzija stupanj koji uvjetuje brzinu u procesima gdje je koncentracija adsorbata velika, sustavi su snažno promiješani, a čestice adsorbata su nešto veće. Kada kinetiku kontrolira unutarčestična difuzija, krivulja koja prikazuje ovisnost q_t o $t^{1/2}$ prolazi kroz ishodište. [43, 49, 50]

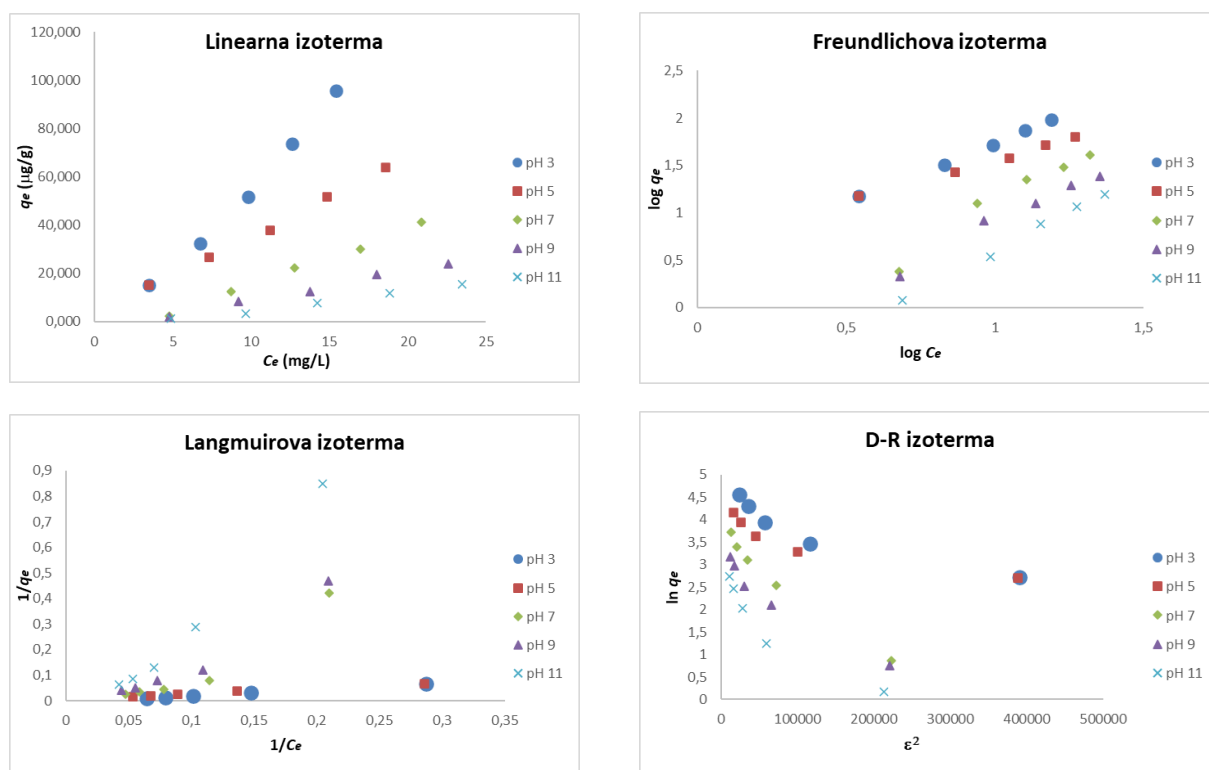
Usporedbom parametara u trima fazama može se vidjeti kako se konstanta brzine difuzije unutar čestica, k_p smanjuje tijekom procesa sorpcije, što je i za očekivati s obzirom da se proces usporava kako se aktivna mjesta popunjavaju. Također je uočljivo da odsječak koji opisuje debljinu graničnog sloja, C raste tijekom cijelog procesa. Iz grafičkog prikaza (slika 4.3.) vidljivo je da se tijekom prve faze sorpcija odvija vrlo brzo s naglim porastom kapaciteta sorpcije, dok je u drugoj i trećoj fazi proces nešto sporiji, s blagim porastom kapaciteta.

4.2. SORPCIJSKE IZOTERME

Za opis procesa sorpcije torasemida korištene su linearna, Freundlichova i Langmuirova izoterma te Dubinin-Radushkevichev model. Na taj način promatra se utjecaj pH, temperature, ionske jakosti i mase katalizatora.

4.2.1. UTJECAJ pH NA SORPCIJU TORASEMIDA

Dodavanjem razrijeđenih otopina HCl i NaOH u radne otopine torasemida (5, 10, 15, 20 i 25 mg/L) podešava se pH otopina na željenu vrijednost. U ovom radu ispituje se utjecaj pH vrijednosti 3, 5, 7, 9 i 11. Na slici 4.4. dan je prikaz rezultata.



Slika 4.4. Grafički prikaz sorpcijskih izoterma torasemida pri različitim pH vrijednostima

Tablica 4.3. Parametri sorpcijskih izoterma torasemida pri različitim pH vrijednostima

Izoterma	Parametar	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11
Linearna	K_d (mL/g)	6,7791	3,2529	2,3455	1,2407	0,7964
	R^2	0,9924	0,9977	0,9964	0,9931	0,9904
Freundlich	n	0,8057	1,1550	0,5295	0,6437	0,5952
	$K_F ((\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n})$	3,1218	4,9068	0,1550	0,2128	0,0816
	R^2	0,9982	0,9950	0,9614	0,9793	0,9968
Langmuir	Q_0 ($\mu\text{g/g}$)	-161,2903	175,4386	-7,5131	-9,4073	-5,3447
	b (L/mg)	-0,0246	0,0263	-0,0534	-0,0403	-0,0377
	R^2	0,9999	0,9927	0,9269	0,9589	0,9898
D-R	β (mol^2/kJ^2)	$4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
	q_m ($\mu\text{g/g}$)	78,0227	50,9783	38,6985	21,1894	12,0143
	E (kJ/mol)	0,3536	0,4082	0,2236	0,2236	0,2236
	R^2	0,8721	0,8349	0,9784	0,9513	0,8809

Primjenom četiri različita modela sorpcijskih izoterma dobivene su različite vrijednosti parametara pri navedenim pH vrijednostima. Regresijski koeficijenti, R^2 parametri su koji govore o adekvatnosti modela za proces sorpcije te usporedbom njihovih vrijednosti može se zaključiti da linearni model najbolje opisuje sorpcijsko ponašanje torasemida na staklene mrežice s imobiliziranim slojem TiO_2 s obzirom da su sve vrijednosti $R^2 > 0,99$. Vrijednost koeficijenta raspodjele, K_d najveća je pri $\text{pH}=3$, a daljnjim povećanjem pH smanjuje se njegova vrijednost.

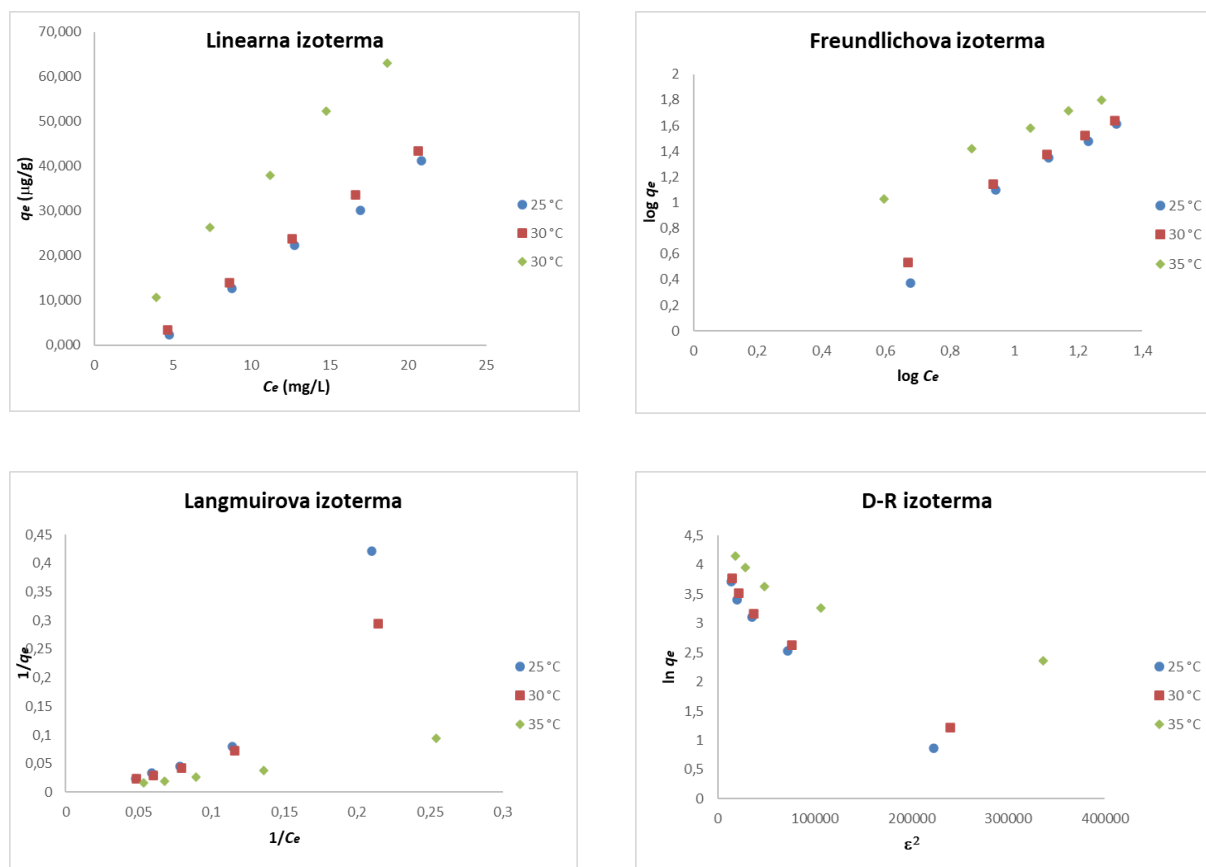
Prema Freundlichovu modelu, parametar n označava intenzitet sorpcije. Općenito, kada se vrijednosti ovog parametra kreću između 2 i 10 riječ je o sorpciji velikog intenziteta, dok se za vrijednosti $n < 1$ može reći da je sorpcija slaba. Shodno dobivenim rezultatima, može se zaključiti da torasemid nema velik afinitet sorbiranja pri ovih pH vrijednostima. Najveća vrijednost postiže se u blago kiselom mediju, pri $\text{pH}=5$, kada n iznosi 1.1550 pa se ni tada ne može reći da je intenzitet velik.

Dubinin-Radushkevichev model daje informaciju o srednjoj energiji adsorpcije te se s obzirom na taj podatak može zaključiti kakva je priroda samog procesa. S obzirom na male vrijednosti slobodne energije, E (< 8 kJ/mol) može se zaključiti da je ova sorpcija fizikalna. Također je vidljivo da se maksimalni adsorpcijski kapacitet, q_m smanjuje povećanjem pH vrijednosti.

Iz Langmuirovog modela uočljivo je da su vrijednosti parametara Q_0 i b negativne, osim za slučaj kada je $\text{pH}=5$. Iz toga možemo zaključiti da ovaj model nije adekvatan za opisivanje procesa sorpcije torasemida na staklene mrežice.

4.2.2. UTJECAJ TEMPERATURE NA SORPCIJU TORASEMIDA

Za promatranje utjecaja temperature na sorpciju torasemida pripremljene otopine radnih koncentracija stavljene su na mućkanje 24 sata pri temperaturama 25 °C, 30 °C i 35 °C. Rezultati su prikazani grafički (slika 4.5.) i tablično (tablica 4.4.).



Slika 4.5. Grafički prikaz sorpcijskih izoterma torasemida pri različitim temperaturama

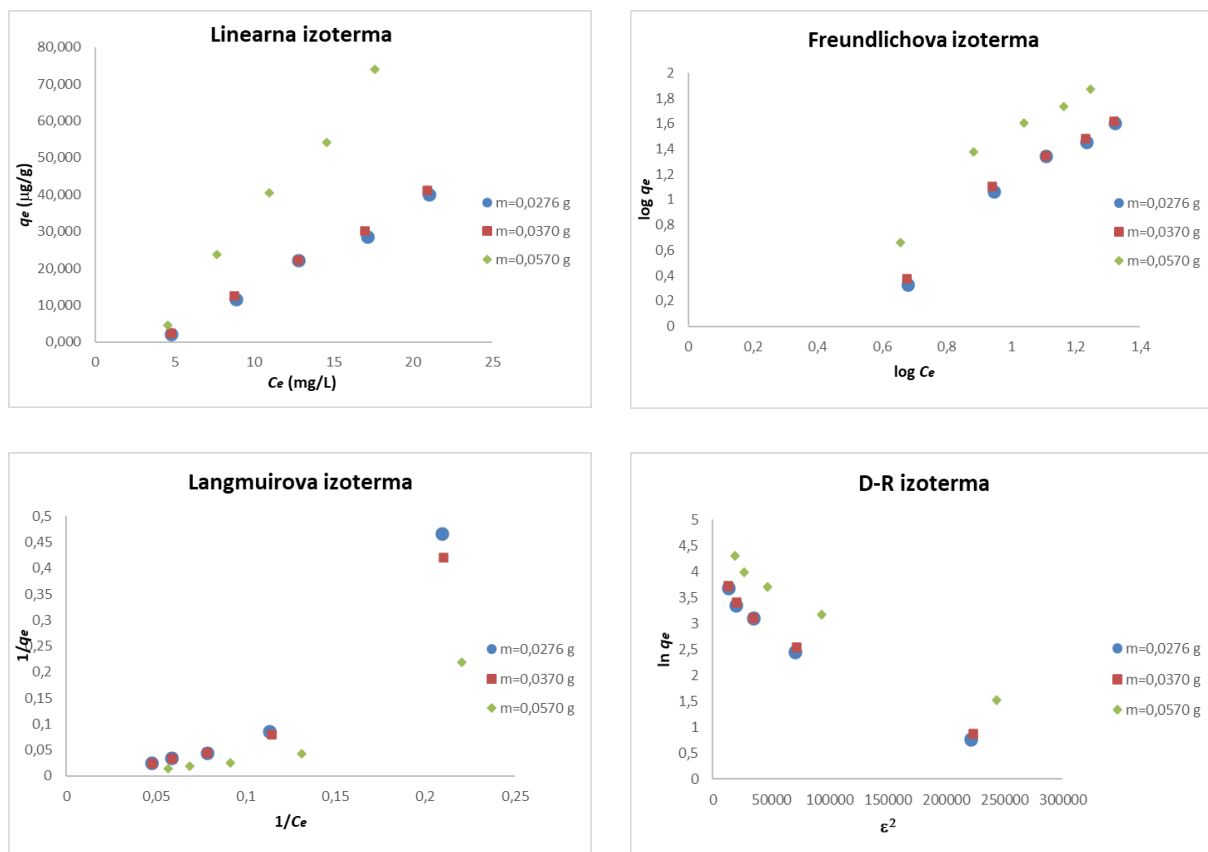
Tablica 4.4. Parametri sorpcijskih izoterma torasemida pri različitim temperaturama

Izoterma	Parametar	25 °C	30 °C	35 °C
Linearna	K_d (mL/g)	2,3455	2,4915	3,5385
	R^2	0,9964	0,9998	0,9938
	n	0,5295	0,5890	0,8813
Freundlich	$K_F ((\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n})$	0,1550	0,2901	2,4249
	R^2	0,9614	0,9765	0,9884
Langmuir	Q_0 ($\mu\text{g/g}$)	-7,5131	-12,4844	-120,4819
	b (L/mg)	-0,0534	-0,0482	-0,0212
	R^2	0,9269	0,9489	0,9847
D-R	β (mol^2/kJ^2)	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
	q_m ($\mu\text{g/g}$)	38,6985	39,8411	55,9915
	E (kJ/mol)	0,2236	0,2236	0,3162
	R^2	0,9784	0,9654	0,9388

Iz tablice s parametrima sorpcijskih izoterma vidljivo je da najveće vrijednosti koeficijenta determinacije, R^2 poprima linearni model, stoga se može reći da on najbolje opisuje sorpciju torasemida pri temperaturama 25 °C, 30 °C i 35 °C. Vrijednosti koeficijenta raspodjele, K_d blago rastu porastom temperature, te za slučajeve gdje temperatura iznosi 25 °C i 30 °C nema velike razlike u vrijednostima. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da porastom temperature raste i količina sorbiranog torasemida.

4.2.3. UTJECAJ MASE SORBENSA NA SORPCIJU TORASEMIDA

Za ispitivanje ovisnosti mase sorbensa korištene su mrežice s tri različite mase imobiliziranog TiO_2 katalizatora (0,0276; 0,0370 i 0,0570 g).



Slika 4.6. Grafički prikaz sorpcijskih izoterma torasemida pri različitim masama katalizatora

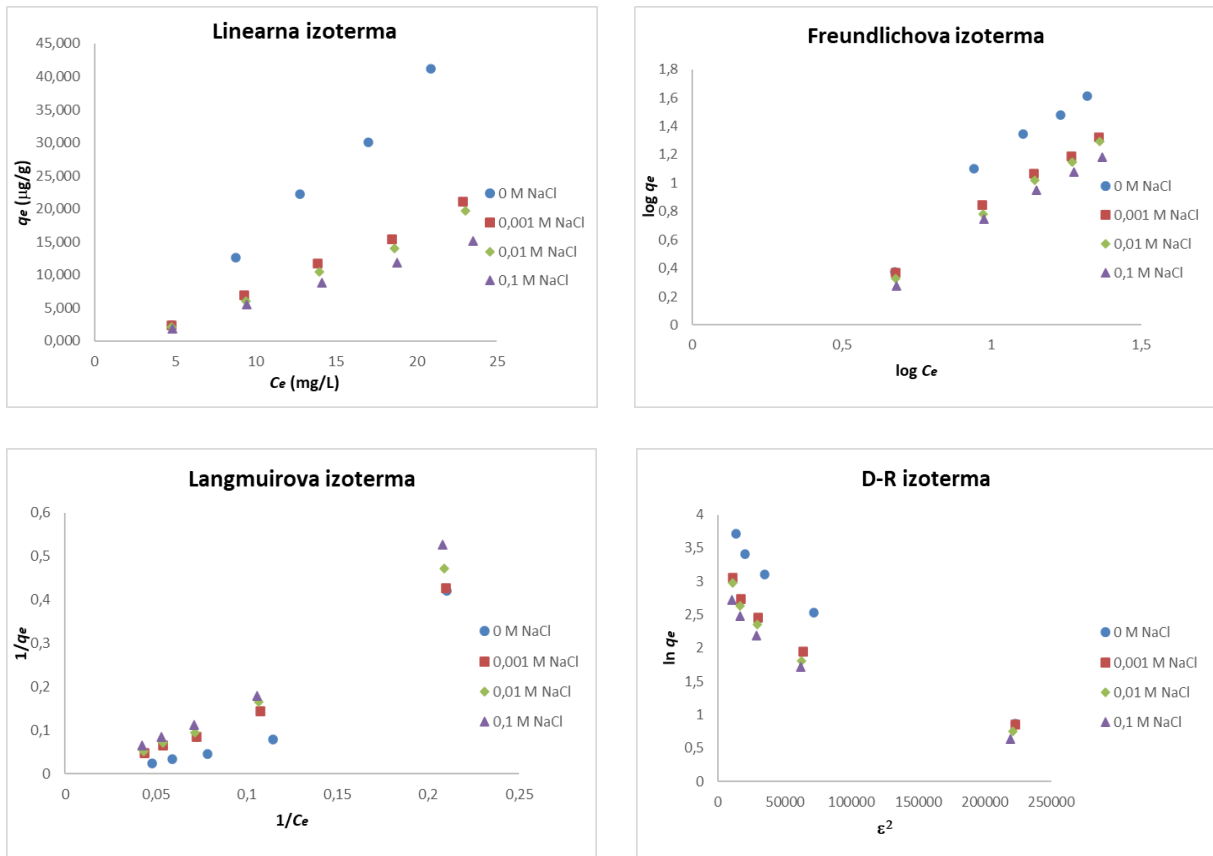
Tablica 4.5. Parametri sorpcijskih izoterma torasemida pri različitim masama katalizatora

Izoterma	Parametar	m=0,0276 g	m=0,0370 g	m=0,0570 g
Linearna	K_d (mL/g)	2,2815	2,3455	5,1033
	R^2	0,9916	0,9964	0,9932
Freundlich	n	0,5138	0,5295	0,5054
	$K_F ((\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n})$	0,1262	0,1550	0,2983
	R^2	0,9619	0,9614	0,9457
Langmuir	Q_0 ($\mu\text{g/g}$)	-6,6050	-7,5131	-12,5945
	b (L/mg)	-0,0541	-0,0534	-0,0631
	R^2	0,9287	0,9269	0,9009
D-R	β (mol^2/kJ^2)	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
	q_m ($\mu\text{g/g}$)	37,5848	38,6985	77,3855
	E (kJ/mol)	0,2236	0,2236	0,2236
	R^2	0,9764	0,9784	0,9896

S obzirom na najveće vrijednosti R^2 linearni model izabran je kao najbolji model za opis sorpcije pri različitim masama katalizatora. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da se porastom mase katalizatora sorbira i više farmaceutika, a to pokazuje i vrijednost koeficijenta raspodjele, K_d , koji najveću vrijednost (5,1033 mL/g) postiže pri najvećoj ispitivanoj masi katalizatora (0,0570 g).

4.2.4. UTJECAJ IONSKE JAKOSTI NA SORPCIJU TORASEMIDA

Ovaj dio eksperimenta provodi se pripremom standardnih otopina s otopinama NaCl koncentracija 0,1 M; 0,01 M; 0,001 M i 0 M.



Slika 4.7. Grafički prikaz sorpcijskih izoterma torasemida pri različitim koncentracijama NaCl

Tablica 4.6. Parametri sorpcijskih izoterma torasemida pri različitim koncentracijama NaCl

Izoterma	Parametar	0 M NaCl	0,001 M NaCl	0,01 M NaCl	0,1 M NaCl
Linearna	K_d (mL/g)	2,3455	1,0104	0,9413	0,7052
	R^2	0,9964	0,9956	0,9930	0,9988
Freundlich	n	0,5295	0,7245	0,7152	0,7672
	$K_F ((\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n})$	0,1550	0,2909	0,2489	0,2660
	R^2	0,9614	0,9919	0,9957	0,9895
Langmuir	Q_0 ($\mu\text{g/g}$)	-7,5131	-13,9665	-12,8205	-12,8866
	b (L/mg)	-0,0534	-0,0310	-0,0304	-0,0275
	R^2	0,9269	0,9811	0,9862	0,9808
D-R	β (mol^2/kJ^2)	$1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$
	q_m ($\mu\text{g/g}$)	38,6985	17,3519	15,6802	12,9812
	E (kJ/mol)	0,2236	0,2357	0,2357	0,2357
	R^2	0,9784	0,9292	0,9139	0,9381

I u ovom slučaju linearni model pokazao se kao najbolji s obzirom na vrijednosti regresijskih koeficijenata ($R^2 > 0,99$). Iz grafičkog prikaza i na temelju vrijednosti koeficijenta raspodjele, K_d vidljivo je da procesu sorpcije ne pogoduje povećanje ionske jakosti (NaCl). Najveći sorpcijski kapacitet torasemida postignut je pri 0 M NaCl te vrijednost K_d iznosi 2,3455 mL/g, a najmanji je pri 0,1 M NaCl, pri čemu je $K_d=0,7052$ mL/g.

5. ZAKLJUČAK

Zbog potencijalnog izlaganja ovom farmaceutiku, njegovog transporta i sudbine, odnosno ponašanja u okolišu, bitno je ispitati utjecaj određenih parametara na sorpciju ove aktivne tvari. Na temelju provedenih ispitivanja te obradom dobivenih rezultata opisan je proces sorpcije torasemida na staklenu mrežicu s imobiliziranim TiO_2 , pri čemu je ovaj eksperiment samo preduvjet za fotokatalizu na spomenutoj podlozi. Provođenjem ispitivanja u vremenu od 24 sata istražen je utjecaj pH, temperature, ionske jakosti te mase imobiliziranog katalizatora na sorpciju torasemida, kao i sama kinetika cijelog procesa.

Kako bi se utvrdilo vrijeme potrebno za postizanje maksimalne sorpcije torasemida, otopine su stavljane na mućkanje u različitim periodima, a obradom rezultata dokazano je da optimalno vrijeme potrebno za maksimalnu sorpciju neovisno o koncentraciji torasemida iznosi 24 sata.

Kinetika sorpcije torasemida na staklenu mrežicu najbolje se opisuje modelom pseudo drugog reda. Razlog tome su vrijednosti regresijskih koeficijenata koje su vrlo blizu broja 1, koji ukazuje na idealno podudaranje modela s eksperimentalnim podacima. Osim toga, ovim modelom postižu se puno bolja podudaranja vrijednosti između $q_{e,exp}$ i $q_{e,calc}$. Iz grafičkog prikaza modela vidljivo je kako količina adsorbata unesenog po masi adsorbensa u ravnoteži raste, a povećanjem početne koncentracije torasemida vrijednost konstante brzine, k_2 opada. Konstanta brzine je najveća pri koncentraciji od 5 mg/L te iznosi $4,724 \cdot 10^{-3}$ g/mg min, a najmanja u iznosu od $5,840 \cdot 10^{-4}$ g/mg min pri koncentraciji od 25 mg/L. Model unutarčestične difuzije dao je informaciju da se proces sorpcije torasemida na staklenu mrežicu s imobiliziranim TiO_2 odvija u nekoliko faza, pri čemu se tijekom prve faze sorpcija odvija vrlo brzo, s naglim porastom kapaciteta sorpcije, dok je u drugoj i trećoj fazi proces nešto sporiji, s blagim porastom kapaciteta.

Daljnjim ispitivanjem utjecaja, dobiveni rezultati obrađeni su uz primjenu linearne, Freundlichove, Langmuirove te Dubinin-Radushkevicheve izoterme. Usporedbom regresijskih koeficijenata može se zaključiti da sorpciju torasemida najbolje opisuje linearna izoterma čije su vrijednosti $R^2 > 0,99$.

Usporedbom koeficijenata raspodjele može se zaključiti da je proces sorpcije torasemida pogodan u kiselom mediju, s obzirom da se najveća vrijednost K_d postiže kada je pH=3 te ona iznosi 6,7791 mL/g. To je vidljivo i pomoću grafičkog prikaza iz kojeg se može iščitati informacija o ravnotežnoj količini sorbiranog torasemida ($q_e=95,604$ mg/g). Daljnjim povećanjem pH smanjuje se kapacitet sorpcije, pa tako za pH=11 vrijednost koeficijenta raspodjele iznosi 0,7964 mL/g.

Ionska jakost (μ ili I) otopine mjera je jakosti električnog polja uzrokovanog prisutnošću iona u nekoj (najčešće vodenoj) otopini. Ispitivanje ovog parametra pokazalo je da procesu sorpcije torasemida ne pogoduje povećanje ionske jakosti te se koeficijent sorpcije smanjuje porastom koncentracije NaCl u otopini.

Istraživanjem utjecaja temperature (25 °C, 30 °C i 35 °C) na sorpciju torasemida primjećuju se male promjene, tj. blagi porast sorpcije porastom temperature.

Iz grafičkog prikaza za utjecaj mase katalizatora vidljivo je da se porastom mase katalizatora sorbira i više farmaceutika, a to pokazuje i vrijednost koeficijenta raspodjele, K_d , koji najveću vrijednost (5,1033 mL/g) postiže pri najvišoj ispitivanoj masi katalizatora (0,0570 g), dok se dvostruko manja K_d vrijednost (2,2815 mL/g) ostvaruje pri dvostruko manjoj masi imobiliziranog katalizatora (0,0276 g).

Promatrajući Freundlichov model može se zaključiti da parametri K_F i n , koji opisuju uspješnost procesa, nemaju velike vrijednosti. Sve vrijednosti parametra n (osim jedne) su manje od broja 1, što ukazuje na mali intenzitet sorpcije. Najveća vrijednost postiže se u blago kiselom mediju, pri pH=5, kada n iznosi 1.1550 te se ni tada ne može reći da je intenzitet velik.

Obradom rezultata, primjenjujući Langmuirov model, može se primjetiti kako su sve vrijednosti parametara Q_0 i b negativne. Takvi rezultati ukazuju na neprimjerenost ovog modela u procesu sorpcije torasemida na staklenu mrežicu s TiO_2 .

Dubinin-Radushkevichev model vrlo je koristan s obzirom da se pomoću njegovih parametara vrlo lako može opisati sama priroda procesa. Kada je iznos slobodne energije manji od 8 kJ/mol govorimo o fizikalnoj adsorpciji, dok je za kemisorpciju vrijednost energije veća od 8 kJ/mol. S obzirom na male vrijednosti slobodne energije, E (<8 kJ/mol) može se zaključiti da je sorpcija torasemida na staklenu mrežicu s imobiliziranim TiO_2 fizikalni proces.

6. LITERATURA

1. Grupa autora, Analitika okoliša (ur. M. Kaštelan-Macan, M. Petrović), HINUS i FKIT, Zagreb 2013.
2. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=15479> (pristup 18. lipnja 2021.)
3. K. Selthofer-Relatić, Diuretici – puno više od terapije edema, *Medicus* **25** (2) (2016) 139-143.
4. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Torasemid> (pristup 18. lipnja 2021.)
5. A. Küster, N. Adler, Pharmaceuticals in the environment: scientific evidence of risks and its regulation, *Philosophical Transactions of the Royal Society B* **369** (2014) 1-8.
6. S. Zrnčević, Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, *Hrvatske vode*, **24** (2016) 119-136
7. M. Šabić, M. Vuković Domanovac, Z. Findrik Blažević, E. Meštrović, Kinetika bioremedijacije farmaceutske industrijske otpadne vode, *Kemija u Industriji*, **64** (5-6) (2015) 229–236.
8. V. Sambolek, Učinkovitost razgradnje 17 β -estradiola u vodi UV-A/FeZSM5 procesom, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015
9. A. Pintar, Razgradnja 17 β - estradiola u vodi UV-C/H₂O₂ procesom, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
10. F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kemija u Industriji*, **60** (7-8) (2011) 387–403.
11. M. Periša, S. Babić, Farmaceutici u okolišu, *Kemija u Industriji*, **65** (9-10) (2016) 471-482.
12. J. Stjepanović, Ispitivanje fotokatalitičke djelotvornosti kompozita polipirrol/titanijev dioksid pri vidljivom svjetlu, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
13. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, 1. dio, IX. Izdanje, Školska knjiga, Zagreb 1995., str. 283.
14. A. Štrk, Fotokatalitička razgradnja salicilne kiseline s imobiliziranim TiO₂, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
15. https://hr.wikipedia.org/wiki/Metalna_veza (pristup 7. srpnja 2021.)
16. M.R. Al-Mamun, S. Kader, M.S. Islam, M.Z.H. Khan, Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **7** (2019) 1-17.
17. H. Choi, S.R. Al-Abed, D.D. Dionysiou, E. Stathatos, P. Lianos, TiO₂-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse, *Sustainability Science and Engineering* **2** (2010) 229-254.

18. V. Bolis, C. Busco, M. Ciarletta, C. Distasi, J. Erriquez, I. Fenoglio, S. Livraghi, S. Morel, Hydrophilic/hydrophobic features of TiO₂ nanoparticles as a function of crystal phase, surface area and coating, in relation to their potential toxicity in peripheral nervous system, *Journal of Colloid and Interface Science* **369** (2012) 28-39.
19. D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A. A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO₂, *Nature Materials*, 2013, str. 1-4.
20. N. Miranda-García, S. Suárez, M. Ignacio Maldonado, S. Malato, B. Sánchez, Regeneration approaches for TiO₂ used in the elimination of emerging contaminants in water, *Catalysis Today* **230** (2014) 27-34.
21. R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, S. C. Ameta, *Photocatalysis (chapter 6) u: Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment* (2018) 135-175.
22. C. H. Ao, S. C. Lee, J. C. Yu, Photocatalyst TiO₂ supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **156** (2003) 171–177.
23. T. D. Pham, B. K. Lee, M. V. Nguyen, C. H. Lee, Germicide feasibility of TiO₂/glass fiber and Ag-TiO₂/glass fiber photocatalysts, *Advanced Materials Research* **518-523** (2012) 864-868.
24. I. Ivanova, J. Schneider, H. Gutzmann, J. O. Kliemann, F. Gärtner, T. Klassen, D. Bahnemann, C. B. Mendive, Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO₂ coated metal substrates, *Catalysis Today* **209** (2013) 84–90.
25. E. Adamek, W. Baran, J. Ziemiańska-Błaszczyk, A. Sobczak, Immobilisation of TiO₂-P25 on a glass fibre mat: Preparation, photocatalytic activity and stability, *Solar Energy* **188** (2019) 1232-1242.
26. I. Jajčinović, M. Borošić, I. Brnardić, I. Grčić, S. Kurajica, Usporedba pripreve fotokatalizatora nanošenjem TiO₂ na nosač različitim metodama, 17th International Foundrymen Conference, Opatija, 2018.
27. I. Jajčinović, I. Brnardić, M. Borošić, K. Tolić, Impact of TiO₂ drying procedure on removal of micropollutants from water, 2nd international conference; „The Holistic Approach to Environment“, Sisak, 2021.
28. P. Dabić, Interni materijali za kolegij *Novi anorganski materijali*, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (pristup 15. srpnja 2021.)
29. D. Levy, M. Zayat, *The Sol–Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications*, First Edition, Wiley-VCH, Weinheim 2015.
30. S. Sakka, *Sol-Gel Process and Applications*, (chapter 11.1.2.) u: *Handbook of Advanced Ceramics*, Second Edition, Academic Press, Cambridge, Massachusetts, 2013.

31. G. J. Owens, R. K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C. M. Han, C. Mahapatra, H. W Kim, J. C. Knowles, Sol–gel based materials for biomedical applications, *Progress in Materials Science* **77** (2016) 1-79.
32. J. I. Nieto-Juárez, R. A. Torres-Palma, A.M. Botero-Coy, F. Hernández, Pharmaceuticals and environmental risk assessment in municipal wastewater treatment plants and rivers from Peru, *Environment International* **155** (2021) 1-11.
33. <http://struna.ihjj.hr/naziv/sorbens/2566/#naziv> (pristup 16. srpnja 2021.)
34. K. Košutić, Interni materijali za kolegij *Fizikalna kemija II*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
35. A. Kezerle, Uklanjanje sintetskih bojila metilenskog modrila i kongo crvenila iz vodenih otopina adsorpcijom na pivski trop, Doktorska disertacija, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek, 2020.
36. R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, D. M. Imboden, Sorption I: General introduction and sorption processes involving organic matter, *Environmental Organic Chemistry*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., 2013., 275-283.
37. C. Theivarasu, S. Mysamy, Equilibrium and Kinetic adsorption studies of Rhodamine-B from aqueous solutions using cocoa (*Theobroma cacao*) shell as a new adsorbent, *International Journal of Engineering Science and Technology* **2** (11), 2010, 6284-6292.
38. K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* **156** (2010) 2–10.
39. K. M. Doretto, S. Rath, Sorption of sulfadiazine on Brazilian soils, *Chemosphere* **90** (2013) 2027–2034.
40. <https://www.ecetoc.org/report/measured-partitioning-property-data/adsorption-desorption-distribution-kd-and-organic-carbon-water-partition-koc-coefficients/> (pristup 19. srpnja 2021.)
41. Z. Glavaš, A. Štrkalj, Kinetika adsorpcijskog procesa za sustav otpadna kalupna mješavina/Cu (II) ioni, Izvorni znanstveni članak, 2015., str. 186
42. R. K. Gautam, M. C. Chattopadhyaya, Kinetics and Equilibrium Isotherm Modeling: Graphene-Based Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals From Water (chapter 5) u: *Nanomaterials for Wastewater Remediation* (ed. R.K. Gautam, M.C. Chattopadhyaya), Butterworth-Heinemann, 2016., str. 79-109.
43. D. Mutavdžić Pavlović, A. Glavač, M. Gluhak, M. Runje, Sorption of albendazole in sediments and soils: Isotherms and kinetics, *Chemosphere* **193** (2018) 635-644.
44. A. J. M. Horvat, K. Margeta, Instrumentalna analiza, radni materijal za internu uporabu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2009.
45. D. Mutavdžić Pavlović, K. Tolić, Interni materijali za kolegij *Procesna i instrumentalna analiza*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (pristup 20. srpnja 2021.)

46. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Torseamide> (pristup 20. srpnja 2021.)
47. https://www.chemicalbook.com/chemicalproductproperty_en_cb1397929.htm (pristup 20. srpnja 2021.)
48. https://www.mt.com/hr/hr/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/pH-meter.html#question_pHmeter_1 (pristup 20. srpnja 2021.)
49. G. F. Malash, M. I. El-Khaiary, Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models, *Chemical Engineering Journal* **163** (2010) 256–263.
50. K. L. Tan, B. H. Hameed, Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **74** (2017) 25–48.

7. ŽIVOTOPIS

Julijan Zrno [REDACTED] 2012. godine završava Osnovnu školu Ivane Brlić-Mažuranić u Prigorju Brdovečkom te upisuje srednjoškolski obrazovni program farmaceutskog tehničara u Zdravstvenom učilištu u Zagrebu. Srednju školu završava 2016. godine te se opredjeljuje za stručno osposobljavanje u ljekarni u Zaprešiću. 2017. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemijsko inženjerstvo. Stručnu praksu odradio je u farmaceutskoj firmi Pliva Hrvatska d.o.o.

Od stranih jezika koristi se engleskim u govoru i pismu. U računalnom radu koristi se programima Microsoft Office paketa (Word, Excel, PowerPoint) te je upoznat s osnovama programa Matlab.