

Utjecaj kemijske i termičke reaktivacije TiO₂-SnS₂ na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje diklofenaka u vodi pod simuliranim sunčevim zračenjem

Pelesk, Antonio

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:099027>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-20**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Antonio Pelesk

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Antonio Pelesk

**Utjecaj kemijske i termičke reaktivacije $\text{TiO}_2 - \text{SnS}_2$ na
učinkovitost fotokatalitičke razgradnje diklofenaka u vodi
pod simuliranim sunčevim zračenjem**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Doc.dr.sc. Hrvoje Kušić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc.dr.sc. Hrvoje Kušić

Izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2016.

Diplomski rad izrađen je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.

SAŽETAK

U ovom radu provedeno je istraživanje u nekoliko koraka, koje se sastojalo od nanošenja fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ na staklene pločice, nakon čega su pločice onečišćene diklofenakom i razgradnim produktima u solar/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ procesu. Onečišćene pločice tretirane su na dva različita načina: termičkom obradom, pri povišenim temperaturama od $200\text{ }^\circ\text{C}$ do $350\text{ }^\circ\text{C}$, te kemijskom reaktivacijom. Uvjeti u pojedinim eksperimentima toplinske i kemijske reaktivacije određeni su statističkim dizajnom eksperimenta. Nakon provedenih obrada s ciljem obnavljanja aktivnosti pločica, utvrđeni su optimalni uvjeti pri kojima je moguće ostvarenje najboljeg uklanjanja diklofenaka iz otpadne vode, što je bio konačni cilj. Rezultati su kodirani i opisani kinetičkim modelima te dobivene vrijednosti međusobno uspoređene, kako za pojedine postupke reaktivacije, tako i za pločice. Utjecaj procesnih parametara je analiziran pomoću Pareto dijagrama.

Rezultati su pokazali da toplinska reaktivacija dovodi načelno do smanjenja adsorpcijskog kapaciteta pločica, kao i kemijska reaktivacija što je vidljivo iz vrijednosti postotaka uklanjanja. Valjanost izračunatih modela procijenjena je analizom varijance (ANOVA). Vrijednosti F i p dokazuju valjanost pojedinog modela. Prilikom ocjenjivanja modela iz grafičkih prikaza dokazano je da dobiveni odziv valjan te da ostaci prate normalu razdiobe.

Ključne riječi: fotokatalizator $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$, staklene pločice, toplinska reaktivacija, kemijska reaktivacija, diklofenak

ABSTRACT

In this paper the research was carried out in several steps, which consisted of applying the photocatalyst $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ on glass tiles, after which the tiles contaminated with diclofenac and degradation products in the solar / $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ / H_2O_2 process. Contaminated tiles were treated in two different ways: by thermal treatment at elevated temperatures of from 200 °C to 350 °C and chemical reactivation. Conditions in some experiments, thermal and chemical reactivation are determined with the statistical design of experiment. After the treatment with the aim of recovery activity of the tiles, are determined optimal conditions in which it is possible to gain maximum removal of diclofenac from the waste water, which was the ultimate goal. The results are coded and described by kinetic models and the values obtained were compared with each other, both for individual processes of reactivation, and the tiles. The influence of process parameters was analyzed using Pareto diagram.

The results showed that the thermal reactivation generally leads to a decrease in the adsorption capacity of the tiles, as well as chemical reactivation what can be seen from the percentages removal value. The validity of the calculated model is estimated by analysis of variance (ANOVA). The values of F and p prove the validity of a particular model. In evaluating the model from graphic appearance has been proven that the resulting response is valid and that remains followed the normal distribution.

Keywords: photocatalyst $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$, glass tiles, thermal reactivation, reactivation of chemical, diclofenac

SADRŽAJ:

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 3 |
| 2.1. Onečišćenje voda | 3 |
| 2.1.1. Prioritetne tvari u vodi | 3 |
| 2.1.2. Farmaceutici u vodi | 7 |
| 2.1.3. Diklofenak | 9 |
| 2.2. Metode obrade vode | 11 |
| 2.3. Napredni oksidacijski procesi | 13 |
| 2.4. Fotokataliza uz TiO_2 | 16 |
| 2.4.1. Reaktivacija fotokatalizatora | 17 |
| 2.4.2. Nano $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ | 20 |
| 2.5. Statističko planiranje procesa | 23 |
| 2.5.1. Metoda odzivnih površina | 24 |
| 2.5.2. Faktorski plan | 26 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 27 |
| 3.1. Kemikalije | 27 |
| 3.2. Instrumenti | 27 |
| 3.3. Analitičke metode | 28 |
| 3.4. Plan i provedba eksperimenta | 30 |
| 3.4.1. Priprema tankog sloja fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ na staklenim pločicama | 30 |
| 3.4.2. Ispitivanje aktivnosti $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora pod simuliranim sunčevim zračenjem | 32 |
| 3.4.3. Reaktivacija fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ ozonom i visokom temperaturom | 33 |
| 3.5. Dizajn eksperimenta | 35 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 36 |
| 4.1. Toplinska reaktivacija | 36 |
| 4.2. Kemijska reaktivacija | 43 |
| 5. ZAKLJUČAK | 47 |
| 6. POPIS SIMBOLA | 48 |
| 7. LITERATURA | 50 |
| ŽIVOTOPIS | 53 |

1. UVOD

Otpadne vode su vode koje sadrži različite onečišćujuće tvari, odnosno ne može se koristiti kao čista voda i ne smije se odlagati na način koji je opasan za ljude, žive organizme i okoliš. Onečišćenje voda ima ozbiljan utjecaj na sva živa bića, negativno utječe na korištenje vode za piće, potrebe kućanstva, rekreaciju, ribolov, prijevoza i trgovine. Procijenjeno je da ukupni globalni volumen otpadne vode proizvedene u 1995. godini bio veći od 1500 km³. To je problem, jer gotovo 900 milijuna ljudi u svijetu nemaju pristup pitkoj vodi. Oko 1,5 milijuna djece mlađe od pet godina umire svake godine od posljedica bolesti povezanih s nedostatkom pristupa vodi i sanitarijama kao što je navedeno od strane Svjetske zdravstvene organizacije (WHO)¹. Najčešće se koristi ekonomski održivo kloriranje za pročišćavanje vode.² No, zajedno s povećanjem standarda za pitku vodu, navelo je znanstvenike da traže učinkovitu, sigurniju i ekonomičniju alternativu za kloriranje vode, kako bi uklonili potencijalno štetne učinke na zdravlje kao nusproizvod nedovoljno obrađene vode. Pošto kloriranjem mogu nastati i opasniji derivati prisutnih onečišćivala što je nedostatak. Raznovrsni procesi obrade otpadnih voda su isprobani pomoću fizikalne, kemijske i biološke metode. Neke od tih metoda imaju nedostatke i ne mogu se primijeniti za tretmane velikih razmjera. Kao jedan od nedostataka kod navedenih metoda je formiranje taloga. Kemijskom koagulacijom i flokulacijom koriste se velike količine kemikalija i generira se mulj koji može sadržavati opasne tvari, tako da je odlaganje takvog mulja i dalje problem. Među kemijskim metodama, oksidacija je učinkovita i odnosi se na obradu otpadnih voda velikih razmjera. Općenito zrak, kisik, ozon i oksidansi, kao što NaOCl i H₂O₂ služe za kemijsku obradu.³ Napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs) za pročišćavanje otpadnih voda dobili su na važnosti u posljednjih nekoliko godina. Napredni oksidacijski procesi generiraju vrlo reaktivne hidroksilne radikale ($\cdot\text{OH}$), uz različite metode proizvodnje tih istih hidroksilnih radikala, čime se omogućuje bolja usklađenost sa specifičnim zahtjevima za obradu. Napredne oksidacijske tehnologije mogu koristiti solarnu energiju, puno bolje od umjetnog izvora koji se oslanja na električnu energiju, što je skuplje. Heterogena fotokataliza osvjetljivanjem s vidljivim svjetlom i UV zračenjem na površini poluvodiča stvara hidroksilne radikale. Fotokataliza kao takva se može koristiti za uspješno i učinkovito uklanjanje

onečišćivala u vodi i otpadnoj vodi. Napredni oksidacijski procesi se mogu koristiti u raznim kombinacijama za uspješno pročišćavanje otpadnih voda poput ozonizacije (O_3), ozonom u kombinaciji s vodikovim peroksidom (O_3 / H_2O_2) i UV zračenjem (O_3 / UV) ili oboje ($O_3 / H_2O_2 / UV$), ozonom u kombinaciji s katalizatorima ($O_3 /$ katalizatori), UV / H_2O_2 , Fenton i foto-Fenton procesi (Fe^{2+} / H_2O_2 i $Fe^{2+} / H_2O_2 / UV$) i ultrazvučni procesi.^{4,5}

2.OPĆI DIO

2.1. Onečišćenje voda

Kad govorimo o onečišćenju voda možemo krenuti od njihovih uzročnika, primjerice, u poljoprivredi često koriste kemikalije, poput pesticida i herbicida, kako bi zaštitili svoje usjeve od bolesti i nametnika. Pesticidi i herbicidi dospijevaju u nadzemne i podzemne vode te tako mogu dospjeti u jezera, potoke ili rijeke, uzrokujući onečišćenje vode. Također, industrijski procesi su jedni od glavnih uzročnika zagađenja, pri čemu proizvedeni otrovni otpad može dospjeti u vodu te postati opasnim za vodeni svijet te za čovjeka jer postojanje teških metala, aromata, te njihovih halogeniranih derivata u vodi povezuje se s urođenim manama, karcinomom, te s plodnošću i razvojnim problemima u djece. Industrijske nesreće do kojih nažalost dolazi sve češće mogu poremetiti vodeni okoliš u kratkom vremenskom razdoblju. Osim ljudskog faktora tu su i prirodne katastrofe kao uzrok zagađenja voda. Učinci onečišćenja voda su dalekosežni i utječu ne samo na okoliš, nego i na ljudska bića i životinje. Onečišćenje voda utječe na oceane, jezera, rijeke i pitku vodu, što postaje rašireno i globalno pitanje najviše zbog brojnih bolesti, zdravstvenih poteškoća te smrtnih slučajeva koji dolaze od onečišćenja voda. Kao zaključak možemo reći da onečišćenje voda ima ogroman utjecaj na naš okoliš i zdravlje, te da isto tako može poremetiti osjetljivu ravnotežu između prirode i čovjeka. Zato se poduzimaju naporu na svim frontama u cilju sprečavanja i otklanjanja onečišćenja voda na lokalnoj i globalnoj razini.⁶ Onečišćenje voda je ispuštanje tvari ili energije, izravno ili neizravno u vodene sustave djelovanjem čovjeka i njegovih aktivnosti.

2.1.1. Prioritetne tvari u vodi

Tvari u vodi nalaze se u raspršenom ili otopljenom obliku, najčešće u koncentracijama u području ng L^{-1} ili $\mu\text{g L}^{-1}$.⁷ Pod prioritetne opasne tvari spadaju pojedinačna onečišćivala ili grupe onečišćivala koja predstavljaju značajnu opasnost za vodni okoliš te su posebno klasificirana kao takva. Mjere poduzete kod takvih onečišćivala usmjerene su na trenutni prestanak ili postupno isključivanje njihovih emisija.

Određene pojedinačne tvari koje pripadaju skupinama tvari odabranih na osnovi toksičnosti, razgradljivosti i bioakumulacije za koje se utvrđene granične vrijednosti koncentracija za ispuštanje su:

1. kadmij i kadmijevi spojevi,
2. organohalogeni spojevi i tvari iz kojih mogu nastati takvi spojevi u vodenom okolišu,
3. organofosforni spojevi,
4. organokositreni spojevi,
5. postojana mineralna ulja i ugljikovodici naftnog podrijetla,
6. postojeane sintetičke tvari koje mogu plutati, lebdjeti ili potonuti i koje mogu omesti uporabu vode,
7. tvari za koje je dokazano da posjeduju kancerogena svojstva ili poprimaju takva svojstva u vodenom okolišu,
8. živa i živini spojevi

Nadalje, tvari koje pripadaju skupinama tvari iz prethodno navedenog popisa, za koje nisu utvrđene granične vrijednosti ispuštanja predviđene direktivom EU 2000/60/EZ, te određene pojedinačne tvari i kategorije tvari koje pripadaju niže nabrojanim skupinama tvari, a koje imaju štetan učinak na vodeni okoliš su:

1. anorganski spojevi fosfora i elementarni fosfor,
2. biocidi i njihovi derivati koji se ne nalaze u prethodnom popisu,
3. cijanidi,
4. fluoridi,
5. metali i njihovi spojevi: cink, bakar, nikal, krom, olovo, titan, srebro itd.,
6. razgradljiva mineralna ulja i ugljikovodici naftnog podrijetla,
7. toksični ili nerazgradljivi organski spojevi silicija i tvari koje mogu uzrokovati nastanak takvih spojeva u vodi, isključujući one koji su biološki neškodljive ili koje brzo prelaze u neškodljive tvari,
8. tvari koje imaju negativan učinak na ravnotežu kisika, posebice amonij i nitriti,
9. tvari koje imaju štetan učinak na okus i/ili miris proizvoda iz vodenog okoliša namijenjenih ljudskoj potrošnji i spojevi koji mogu uzrokovati nastanak takvih tvari u vodi.

U Tablici 1. dane su ukupno 41 prioritetne opasne tvari i ostale onečišćujuće tvari, no u tablici su istaknute samo bitnije tvari.

Tablica 1. Popis izabranih prioritetnih opasnih tvari iz EU direktive 2000/60/EZ:

| Redni broj | Opasne tvari | CAS broj | PGK – prosječna godišnja koncentracija | | MDK-maksimalna dozvoljena koncentracija | |
|------------|-------------------------------------------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| | | | $\mu\text{g L}^{-1}$ | $\mu\text{g L}^{-1}$ | $\mu\text{g L}^{-1}$ | $\mu\text{g L}^{-1}$ |
| | | | Površinske vode | Ostale vode* | Površinske vode | Ostale vode* |
| 1. | alaklor | 15972-60-8 | 0,3 | 0,3 | 0,7 | 0,7 |
| 2. | antracen | 120-12-7 | 0,1 | 0,1 | 0,4 | 0,4 |
| 3. | atrazin | 1912-24-9 | 0,6 | 0,6 | 2 | 2 |
| 4. | benzen | 71-43-2 | 10 | 8 | 50 | 50 |
| 5. | kadmij i njegovi spojevi (ovisno o tvrdoći vode)** | 7440-43-9 | $\leq 0,08$ (kategorija 1) 0,08 (kategorija 2) 0,09 (kategorija 3) 0,15 (kategorija 4) 0,25 (kategorija 5) | 0,2 | $\leq 0,45$ (kategorija 1) 0,45 (kategorija 2) 0,6 (kategorija 3) 0,9 (kategorija 4) 1,5 (kategorija 5) | |
| 6. | C10-13 Kloroalkan | 85535-84-8 | 0,4 | 0,4 | 1,4 | 1,4 |
| 7. | 1,2-dikloretan | 107-06-2 | 10 | 10 | - | - |
| 8. | diklormetan | 75-09-2 | 20 | 20 | - | - |
| 9. | di(2-etilheksil)ftalat (DEHP) | 117-81-7 | 1,3 | 1,3 | - | - |
| 10. | olovo i njegovi spojevi | 7439-92-1 | 7,2 | 7,2 | - | - |
| 11. | naftalen | 91-20-3 | 2,4 | 1,2 | - | - |
| 12. | nikal i njegovi spojevi | 7440-02-0 | 20 | 20 | - | - |
| 13. | nonilfenol (4-nonilfenol) | 104-40-5 | 0,3 | 0,3 | 2 | 2 |
| 14. | pentaklorfenol | 87-86-5 | 0,4 | 0,4 | 1 | 1 |
| 15. | tetraklorugljik | 56-23-5 | 12 | 12 | - | - |
| 16. | tetrakloretilen | 127-18-4 | 10 | 10 | - | - |
| 17. | trikloretilen | 79-01-6 | 10 | 10 | - | - |

* Prijelazne i priobalne vode

** Za kadmij i njegove spojeve (br. 6), vrijednosti SKVO se mijenjaju ovisno o tvrdoći vode specificiranoj u pet kategorija vode (1. kategorija $< 40 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$; 2. kategorija $40 \text{ do } < 50 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$; 3. kategorija $50 \text{ do } < 100 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$; 4. kategorija $100 \text{ do } < 200 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$; i 5. kategorija $\geq 200 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$).

Popis ostalih opasnih tvari u koje spada još dodatnih 75 opasnih tvari:

1. anorganski pokazatelji – amonij, nitrati, nitriti, ukupni dušik, fluoridi, itd.
2. fenoli – krezol, 2 – klorfenol, pikrinska kiselina, itd.
3. halogenirani ugljikovodici – bromoform, vinilklorid, diklorbenzen, diklorpropan, itd.
4. metali i metaloidi i njihovi spojevi – aluminij, antimon, arsen, barij, itd.
5. nitrirani ugljikovodici – dinitrobenzen, dinitrotoluen, nitroklorbenzen, itd.
6. pesticidi – heptaklor, klordan, metoksiklor, toksafen, itd.
7. ugljikovodici – mineralna ulja, toluen, ksileni (*o*-, *m*-, *p*-), stiren, itd.
8. ostali organski spojevi – akrolein, akrilonitril, formaldehid, sintetički anionski tenzidi, itd.⁸

Europska komisija je predložila direktivu u području kontrole i identifikacije prioriternih tvari koja nadopunjuje Okvirnu direktivu o vodama (ODV) 2000/60/EZ i Direktivu 2008/105/EZ o standardima kakvoće okoliša. Nakon opsežnih konzultacija i rasprava, sukladno ustaljenoj proceduri, nova Direktiva 2013/39/EU o prioriternim tvarima u području vodne politike usvojena je u kolovozu 2013. godine. Neke tvari s liste su zbog karakteristika postojanosti u okolišu, bioakumulativnosti i toksičnosti (engl. *persistent, bioaccumulative and toxic, PBT*), dodatno označene kao prioriternne opasne tvari, dok su na listu dodane dodatne tvari. Zemlje članice moraju uspostaviti programe kontrole emisija i mjera kojima će se smanjiti i/ili potpuno obustaviti ispuštanje u vodeni okoliš. Okvirna direktiva o vodama propisuje reviziju liste prioriternih tvari svake četiri godine. Propisuje da revidirani standardi kakvoće voda (SKVO) za postojeće prioriternne tvari uzmu u obzir u planovima upravljanja vodnim područjima za razdoblje 2015. do 2021. s ciljem postizanja dobrog kemijskog stanja površinskih voda do kraja 2021. godine. Temeljem SKVO-a određuje se kemijsko stanje površinskih voda. Novoutvrđene prioriternne tvari i SKVO treba uzeti u obzir pri utvrđivanju dodatnih programa praćenja te u preliminarnim programima mjera koje je potrebno donijeti do kraja 2018., a postizanje dobrog kemijskog stanja površinskih voda za te tvari do kraja 2027. godine.

Revizijom ODV-a i Direktive o standardima kakvoće vodenog okoliša, Europska komisija je predložila 12 novih tvari kao i pripadajući SKVO. Predložene tvari su:

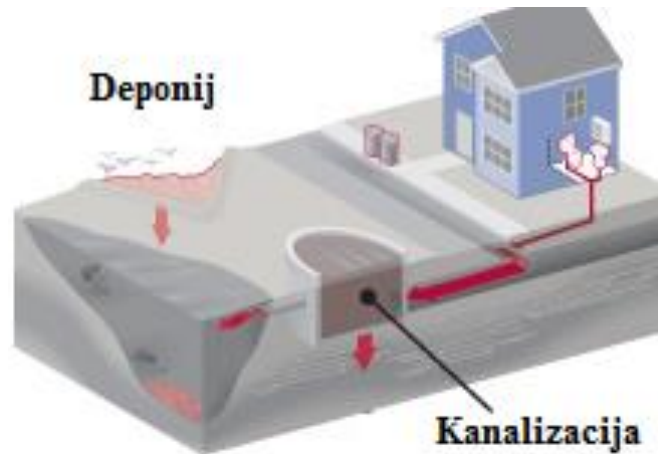
1. aktivne tvari biocida: cibutrin, diklorvos, terbutrin,
2. aktivne tvari sredstava za zaštitu bilja: aklonifen, bifenoks, cipermetrin, dikofol, heptaklor, kinoksifen,
3. industrijske kemikalije: perfluorooktansulfonska kiselina (PFOS), heksabromociklododekan (HBCDD),
4. nusprodukti sagorijevanja: dioksini, poliklorirani bifenili (PCB-i) slični dioksinima.

Od 12 novih tvari, 6 tvari je označeno kao prioritetne opasne tvari (dikofol, heptaklor, kinoksifen, PFOS, HBCDD, dioksini i PCB-i slični dioksinima). Novom direktivom uvodi se i tzv. „*watch* lista“, tj. popis od najviše 10 tvari ili skupina tvari, a koje nisu bile uključene u sustavnom praćenju niti su bile predmet dosadašnjih propisa, tako da o njihovoj pojavi u vodenom okolišu nema puno podataka. Prvi popis tvari za praćenje dala je Europska komisija u rujnu 2014., a ažurirat će ga svake dvije godine. Lista bi se po potrebi mijenjala i nadopunjavala sa svrhom dobivanja uvida u potencijalni rizik određenog onečišćivala za vodeni okoliš, a ujedno bi se izbjeglo ispitivanje prisustva neke tvari u vodnom okolišu u periodu dužem od potrebnog, budući da bi pojedina tvar bila uključena u ovu listu najduže četiri godine. Europska komisija će do rujna 2017. godine trebati odrediti mjere koje će se poduzimati na razini Unije i/ili države članice. Novom direktivom o prioritetnim tvarima, koja mijenja i dopunjava Direktive 2000/60/EZ i 2008/105/EZ, te emisije u vodenom okolišu. Prioritetne opasne tvari bi trebale biti obustavljene unutar sljedećih 20 godina.⁹

2.1.2. Farmaceutici u vodi

Farmaceutici su biološki aktivne tvari koje u određenim količinama i pri određenim uvjetima služe ublažavanju, liječenju i sprječavanju oboljenja čovjek i životinja. Apsorpcijom u organizmu farmaceutici prolaze kroz proces biotransformacije, pri čemu organizam metaboličkim reakcijama prevodi farmaceutik u metabolite koji se lakše izlučuju iz organizma. U domaćinstvima velike količine farmaceutika i metabolita izlučuju se putem urina i fekalija (Slika 1), pošto naše tijelo metabolizira samo dio lijeka koji primijesimo. No, uz

navedeno raste i potrošnja farmaceutika kao kremama i losionima, a neapsorbirani dijelovi lijeka mogu doprinijeti onečišćenju pri ispiranju s tijela. Svake je godine količina antibiotika izmjerena u rijekama i jezerima širom svijeta sve veća.



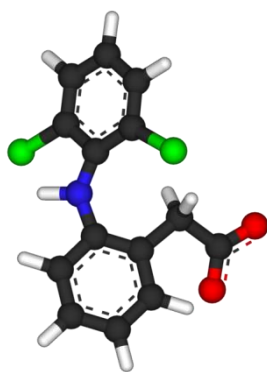
Slika 1. Prikaz najčešćih izvora otpadnih voda

Mjerodavne institucije i znanstvenici uzorkuju i ispituju otpadne, podzemne i površinske vode i redovito otkrivaju prisutnost tetraciklina, sulfonamida, makrolida, fluorokinolona i drugih antibakterijskih farmaceutika. No, uz zadovoljavanje zakonskih propisa u vodi će uvijek zaostajati male koncentracije tvari koje do tada nisu bile pod utjecajem ispitivanja i praćenja u vodi koje nalažu zakonske regulative. Antibiotici u vodama, već i pri niskim koncentracijama, izazivaju pojavu rezistentnih bakterija. To znači da su vode u okolišu "obogaćene" tragovima antibiotika postale rezervoar za razvoj mikroorganizama otpornih na djelovanje tih lijekova. Jedan od najčešćih farmaceutika koje nalazimo često u otpadnim vodama je diklofenak koji je nesteroidni protuupalni lijek, te se nalazi u efluentima uređaja za obradu komunalnih voda jer aerobna oksidacija bakterijama je selektivna, te neka onečišćivala kao diklofenak i toksična onečišćenja prolaze kroz taj proces i završe u prirodnim površinskim vodama. Stoga se koriste napredni oksidacijski procesi jer hidroksilni radikali imaju malu selektivnost, brzu i djelotvornu razgradnju, te uklanjaju sva onečišćivala. Uz to vežemo dva cilja gdje u prvom dovedemo ta onečišćivala do povoljnog stupnja oksidacije i gdje su nusprodukti pogodni za aerobnu oksidaciju, odnosno drugi cilj da ih dovedemo do točke do koje je moguća njihova potpuna mineralizacija.

Drugi problem koji uzrokuju farmaceutici i općenito organske tvari u vodi jesu kemijske reakcije sa sredstvima za obradu voda. Najčešće se radi o postupku kloriranja. Kloriranje otpadnih, ali i pitkih voda provodi se radi uklanjanja štetnih tvari ili patogenih bakterija. No pri kemijsko-tehnološkoj obradi voda često dolazi do neočekivanih i neželjenih posljedica. Zbog reakcija s klorom organske tvari se u vodi pregrađuju u druge kemijske tvari, koje mogu biti mnogo toksičnije od početnoga farmaceutikoga spoja. Kako bi smanjili njihovu koncentraciju ili uklonili farmaceutike u potpunosti razvijaju se ekonomski i ekološki prihvatljive metode.¹⁰

2.1.3. Diklofenak

Diklofenak (po IUPACu 2-[(2,6-diklorfenil)amino]benzenoetena kiselina) spada u grupu nesteroidnih protuupalnih lijekova (Slika 2). Jedna tableta sadrži najčešće 100 mg diklofenaka u obliku natrijeve soli kao aktivne tvari. Diklofenak se koristi za ublažavanje boli i smanjenja upale kod: reumatoidnog artritisa, osteoartritisa, akutnog napada gihta, ankilozantnog spondilitisa, bolova u leđima, uganuća, iščašenja, sportskih ozljeda, tzv. smrznutog ramena, dislokacija, prijeloma, upala tetiva i ostalih zglobnih struktura (tendinitis, tenosinovitis, burzitis).



Slika 2. Struktura diklofenaka

Također se koristi za liječenje boli i upale nakon stomatoloških i manjih kirurških zahvata.¹¹ Među najrasprostranjenijim lijekovima u okolišu su diklofenak, klofibrična kiselina,

acetaminofen, ibuprofen, acetilsalicilna kiselina, karbamazepin, atorvastatin, itd. U novijim istraživanjima proučavaju se ostaci lijekova u okolišu, njihova toksičnost i biološko djelovanje na osnovne biološke funkcije, kao što je reprodukcija. Utjecaju lijekova iz okoliša naročito su podložni vodeni organizmi, koji su tijekom cijelog života putem otpadnih voda izloženi njihovom djelovanju. Neki od značajnijih primjera negativnog djelovanja lijekova u okolišu na životinjski svijet su otkriće povezanosti neobično velike stope smrtnosti tri vrste ptica grabljivica u Indiji i Pakistanu s diklofenakom, analgetskim i antiinflamatornim lijekom u širokoj upotrebi. Jedan od većih problema je i razvoj rezistencije bakterija u okolišu na antibiotike kojima su sve više izloženi.¹²

2.2. Metode obrade vode

Obrada vode obuhvaća niz postupaka kako bi se voda mogla primijeniti za konačnu upotrebu, a to može biti pitka voda, pojna voda za termoelektre, rashladna ili protupožarna voda za industrijska postrojenja, itd. Cilj obrade vode je uklanjanje onečišćivala iz vode ili smanjivanje koncentracije onečišćivala ispod dozvoljenih granica kako bi bila primjenjiva za upotrebu. Konačno tako obrađena voda se mora vratiti u prirodni okoliš bez negativnih ekoloških utjecaja. Obrada ili pročišćavanje vode se može podijeliti na tri glavne skupine:

Fizikalni procesi pročišćavanja (mehanički i fizikalno-kemijski): pred metode za uklanjanje velikih krutih tvari iz otpadnih voda kao odvajanje grana na rešetkama prije ulaza vode u pročišćivač voda. Rešetke se mogu podijeliti na grube (otvori od 50 do 100 mm), srednje (otvori od 10 do 25 mm), fine (otvori od 3 do 10 mm). Dok su metode obrade otpadnih voda: sedimentacija koja se koristi za odvajanje pijeska, šljunka i ostalih krupnih čestica mineralnog podrijetla. Adsorpcija na aktivnom ugljenu na čiju se površinu vežu otopljene tvari iz vode. Koagulacija s kojom se remeti stabilnost raspršenih čestica u vodi dodavanjem sredstva za koagulaciju s obzirom na vrstu vode koju obrađujemo. Flokulacija u kojem se koagulirane čestice spajaju u još veće cjeline (pahuljice), koje se kao takve brže talože i lakše izdvajaju iz otopine. Ionska izmjena koja uključuje razmjenu određenih iona za druge u otpadnoj vodi.

Biološki procesi pročišćavanja: proces koji se temelji na aktivnosti mikroorganizama koji razgrađuju mrtvu organsku tvar stvarajući nove stanice. Razlikujemo dva procesa razgradnje:

- Aerobni proces je proces koji se javlja u slučaju kada u vodi ima dovoljno otopljenog kisika. Taj se kisik troši prilikom razgradnje organske tvari. Najčešće kada govorimo o obradi aktivnog mulja, obrade u biološkom fitru, aeriranim lagunama, itd.
- Anaerobni proces je proces koji javlja kada u vodi nema otopljenog kisika. Razvijaju se dva stupnja: prvi u kojem se organska tvar razgradi do organskih kiselina. Drugi u kojem te organske kiseline postaju hrana za bakterije koje proizvode metan kao indikator anaerobnog procesa.
- Nedostatak obrade je nemogućnost razgradnje svih onečišćivala, posebice toksičnih organskih spojeva.

Kemijski procesi pročišćivanja: kloriranje, ozonizacija, neutralizacija, oksidacija-redukcija. Kemijska obrada se sastoji od korištenja kemijske reakcije ili reakcije kako bi se poboljšala kvaliteta vode. Vjerojatno najčešće korišteni kemijski proces je kloriranje. Klor kao jak kemijski oksidans, koristi se za uklanjanje bakterija. Još jedan jaki oksidacijski agens, koji se također koristi kao oksidacijski dezinficijens je ozon. Uz ozon koriste se još i kalijev permanganat i vodikov peroksid kao oksidansi. Neutralizacija se pak sastoji od dodavanja kiseline ili baze za podešavanje pH razine prema neutralnosti. U procese kemijske oksidacije spadaju i napredni oksidacijski procesi koji predstavljaju alternativu obradi otpadnih voda.¹³

2.3. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs) su procesi u kojima u različitim kemijskim reakcijskim sustavima bez ili uz utjecaj energije dolazi do stvaranja vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala koji imaju visok oksidacijski potencijal i mogu brzo oksidirati većinu složenih organskih spojeva u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. Napredni oksidacijski procesi se primjenjuju pri zaštiti okoliša, obradi otpadnih voda i razgradnji različitih onečišćivala u vodi. Često je zapaženo da onečišćivala koja su otporna na biološku razgradnju karakterizira i visoka kemijska stabilnost, pa je vrlo teško postići njihovu potpunu mineralizaciju, pa su zbog toga potrebni reakcijski sustavi mnogo učinkovitiji od onih u tradicionalnim oksidacijskim procesima primjenjivanim u obradi voda. Stoga se pribjegava primjeni naprednih oksidacijskih procesa kojima je cilj mineralizacija organskih onečišćivala do CO₂, H₂O i anorganskih produkata ili barem pretvorba u bezopasne biološki razgradive produkte. Napredne oksidacijske procese karakterizira proizvodnja hidroksilnih radikala, koji su izuzetno reaktivne oksidacijske vrste s visokim oksidacijskim potencijalom od 2,8 V koji brzo i neselektivno reagiraju s različitim organskim molekulama s konstantom brzine reakcije reda veličine 10⁹ M⁻¹s⁻¹. Mnogi jaki oksidansi su slobodni radikali. Slobodni radikali nastaju iz homolitičkog cijepanja kovalentne veze:



Hidroksilni radikal je električki neutralan. Mala selektivnost je pogodna za primjenu u pročišćivanju voda. Primjeri organskih tvari koje se mogu oksidirati hidroksilnim radikalima dani su u Tablici 2.

Tablica 2. Organske tvari podložne oksidaciji s hidroksilnim radikalima

| | |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| kiseline | mravlja, glukonska, propionska, vinska, mliječna |
| alkoholi | benzil, terc-butil, etilenglikol, glicerol, metanol |
| aldehidi i ketoni | acetaldehid, benzaldehid, formaldehid, izobutilaldehid, metiletilketon, dihidroxiaceton |
| aromati | benzen, fenol, anilin, toluen, ksilen, hidrokinon |
| amini | ciklički amini, dietilamin, dimetilformamid, EDTA |
| eteri | tetrahidrofur |

Organski spojevi koji se ne mogu oksidirati s hidroksilnim radikalima su octena kiselina, maleinska kiselina, oksalna kiselina, aceton, kloroform i tetrakloretna. Kao i svaki proces i napredni oksidacijski procesi imaju svoje prednosti i nedostatke. Prednosti naprednih oksidacijskih procesa u primjeni su :

- brza i djelotvorna razgradnja onečišćenja (važno kada imamo prisutne toksične i biološki nerazgradive spojeve); mogućnost potpune mineralizacije,
- mala selektivnost hidroksilnih radikala pri oksidaciji različitih onečišćivala,
- najčešće nema sekundarnog otpada kao npr. taloga i muljeva,
- mnogostranost – mogući su različiti načini dobivanja hidroksilnih radikala i tako udovoljavaju specifičnim zahtjevima obrade,
- pristupačni reagensi,
- blagi radni uvjeti pri atmosferskom tlaku i temperaturi.

Nedostaci naprednih oksidacijskih procesa su najčešće ekonomski aspekti, zbog cijene reaktanata ne mogu konkurirati ekonomičnijim obradama kao što su biološke. No, napredni oksidacijski procesi mogu biti iskorišteni da upotpune biološku obradu, baš zbog razgradnje toksičnih i biološki nerazgradivih spojeva.

Kada govorimo o mnogostranosti naprednih oksidacijskih procesa, hidroksilni radikali mogu nastati pod djelovanjem tri tipa energije:

- kemijske energije
- energije zračenja
- električne energije

Dok se procesi dijele sukladno tome na:

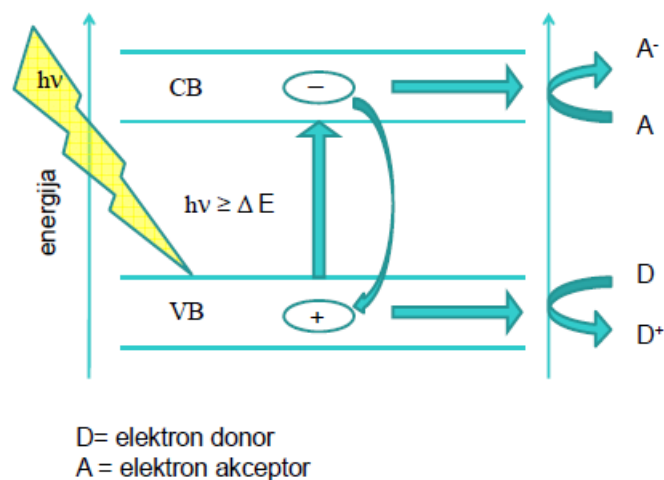
- kemijske (homogeni i heterogeni procesi) iz: O_3 , O_3/H_2O_2 , Fe^{2+}/H_2O_2 (Fenton proces), modificirani ili Fentonu slični procesi,
- fotokemijski (homogeni i heterogeni): UV, UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ O_3/H_2O_2 , UV/ Fe^{2+}/H_2O_2 (UV/Fenton), UV/modificirani Fenton procesi, solarni procesi,
- fotokatalitičke: UV/ TiO_2 , UV/ ZnO_2 , solarni procesi,
- električne: visokonaponsko električno pražnjenje (korona), elektro-Fenton procesi,
- mehaničke: ultrazvuk (UZV).

Kada je inicirana reakcija nastanka slobodnih radikala slijedit će serija jednostavnih reakcija. Međutim interakcija hidroksilnih tvari s prisutnim organskim onečišćivačima je složena zbog velikog broja reakcija koje su moguće. S tako kompleksnim mehanizmom vrlo je teško predvidjeti sve produkte oksidacije.¹⁴

2.4. Fotokataliza uz TiO₂

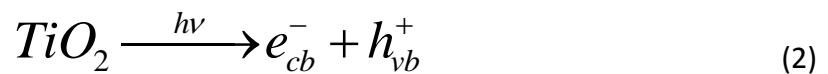
Katalizator je tvar koja ubrzava kemijsku reakciju i nakon koje ostaje nepromijenjena. Kod fotokatalize ključnu ulogu imaju fotosenzibilni poluvodički materijali. Fotokatalitičke reakcije su katalitičke reakcije koje uključuju apsorpciju svjetlosti od strane katalizatora ili supstrata, što je ključni korak u procesu razgradnje onečišćivala prisutnog u vodi. Jedan od fotokatalizatora koji je i poluvodič je TiO₂.

TiO₂ je stabilan, netoksičan, lako dostupan, jeftin i djelotvoran fotokatalizator koji nije štetan za okoliš. TiO₂ je najpoznatiji i najčešće korišteni fotokatalizator koji se odlikuje sposobnošću apsorpcije UV zračenja valnih duljina manjih od 385 nm. Kada se površina poluvodičkog katalizatora TiO₂ osvjetli fotonima odgovarajuće valne duljine, dolazi do prijelaza elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu. Kao posljedica nastaju parovi elektron-šupljina koji mogu reagirati s adsorbiranim molekulama na površini poluvodiča stvarajući radikale koji su jaki oksidansi (Slika 3). U procesima obrade voda fotokatalitičkom oksidacijom najčešće se koriste čisti ili dopirani metalni oksidni poluvodiči kao fotokatalizatori kako bi bili aktivniji pod prirodnom svjetlošću, pošto je problem metalnih oksida kao poluvodiča (TiO₂) što nisu dovoljno aktivirani pod vidljivim zračenjem. Oni se najčešće zasnivaju na TiO₂ i to uglavnom na polimorfu anatasa te rutila. UV/TiO₂ ima brojne prednosti u odnosu na klasične oksidacijske metode kao provođenje pri sobnoj temperaturi, nije potrebna dodatna termička aktivacija a za pokretanje reakcije potrebno je samo UV zračenje niskog intenziteta.



Slika 3. Prijenos elektrona iz valentne (VB) u vodljivu (CB) vrpcu uslijed apsorpcije fotona

Nastajanje parova elektron-šupljina na površini katalizatora apsorpcijom svjetlosti moći će se prikazati jednadžbom:



Ako je prisutan elektrondonor D , adsorbiran na površini fotokatalizatora tada u reakciji s fotogeneriranim šupljinama nastaje D^+ . Ako je na površini prisutan elektron akceptor A , u reakciji s fotogeneriranim elektronima u vodljivoj vrpce nastaje reducirani oblik A^- .

U procesima fotokatalitičke obrade voda, elektron akceptor A je otopljeni kisik (ili npr. vodikov peroksid), a elektron donor D je prisutno onečišćivalo koje se oksidira direktno ili indirektno ($\cdot OH$). Šupljine valentne vrpce reagiraju s adsorbiranom vodom H_2O (elektron donor, D) ili OH^- pri čemu nastaju hidroksilni radikali. Na površini fotokatalizatora elektron akceptor O_2 reagira s elektronima vodljive vrpce, pri čemu nastaje superoksid radikal anion, odnosno hidroperoksilni radikal. Razgradnja prisutnih onečišćivala, supstrata M , može se odvijati izravnom oksidacijom šupljinama na površini fotokatalizatora ili indirektnim mehanizmom, oksidacijom s nastalim hidroksilnim radikalima:



Kako brzine adsorpcije i desorpcije ovise o temperaturi, tako i ukupna brzina fotokatalitičke razgradnje ovisi o temperaturi. Osim za fotokatalitičku razgradnju organskih onečišćivala UV/TiO₂ se koristi za fotokonverziju toksičnih anorganskih supstrata u manje štetne spojeve.¹⁴

2.4.1. Reaktivacija fotokatalizatora

Za uspješnu primjenu fotokatalizatora u tehnologiji obrade voda mora zadovoljavati nekoliko osnovnih značajki: mora imati što je moguće manji energetska procjep, odnosno širinu zabranjene zone E_g , mora biti kemijski i biološki inertan, mora biti netopiv u vodi, mora

biti pogodan za aktivaciju što je moguće jeftinijim i standardnijim izvorima zračenja, mora biti otporan na koroziju i mora biti jeftin.¹⁵ Fotokatalizator se može nalaziti u obliku koloidnih čestica suspendiran u vodi (što su čestice manjih dimenzija veća im je aktivna površina) ili nanesen na stijenke posude u kojoj se fotokatalitički proces odvija. U potonjem slučaju je manja učinkovitost procesa po volumenu reaktora zbog manjeg površinskog kontakta katalizator-adsorbirana organska tvar, međutim prednost je što nije potrebna naknadna separacija suspendiranih čestica iz suspenzije.¹⁶

Metode reaktivacije fotokatalizatora su:

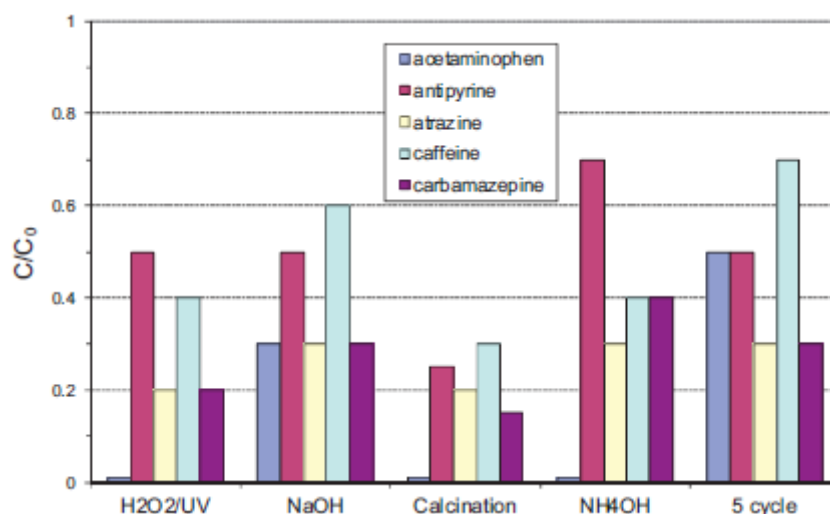
- termička reaktivacija – zagrijavanje katalizatora na temperaturu na kojoj se međuprodukti raspadaju;
- fotokatalitička reaktivacija – uz UV zračenje i izlaganje vlažnom zraku ili čistom zraku;
- propuštanjem struje vlažnog zraka preko površine katalizatora;
- reaktivacija ozonom u atmosferi vodene pare i ispiranje alkalnim otopinama.

Glavni nedostatak TiO_2 je aktivacija pod djelovanjem UV zračenja. Iz tog razloga, postoji potreba za novim materijalima na bazi TiO_2 koji bi mogli biti osjetljive na vidljivu svjetlost. Jedan od mogućih načina za produljenje spektralnog odziva TiO_2 je modifikacija s usko pojavnim poluvodičima kao što su Cu_2O , Fe_2O_3 , CdSe . Pod djelovanjem UV zračenja fotoelektroni i šupljine nastaju na TiO_2 česticama. Ovi nosioci naboja odlikuju se vrlo jakim redoks svojstvima, te su u stanju oksidirati i smanjiti mnoge organske i anorganske tvari na površini fotokatalizatora.¹⁷

Dakle, metoda reaktivacije služi za uklanjanje adsorbiranih tvari. Međutim, malo je napora uloženo i postignutih dogovora kako tretirati otpadne tvari u onečišćenoj vodi. Iz literature načini reaktivacije uključuju uporabu bazificirajućeg reagensa kao što je NaOH , NH_4OH , toplinskih procesa, uporabom UV zračenja i oksidacijom s H_2O_2 u kombinaciji sa ili bez UV zračenja.¹⁸

U cilju da se oporave inicijalne performanse fotokatalizatora Wagner, Riggs i suradnici¹⁹ su ocijenili nekoliko reaktivacijskih strategija. Oksidativni postupci uključuju tretiranje katalizatora s vodenom otopinom H_2O_2 , u kombinaciji s UV zračenjem ili termičkim tretmanom u atmosferi bogatom kisikom. Za drugi pristup smatra se tretman s jakim ili slabim baza, kao što su NaOH i NH_4OH ($K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$). Unutar fotokatalitičkog reaktora

izrađenog od borosilikatnog stakla volumena 0,1 L koji se ozračuje. Test sa simuliranim Sunčevim zračenjem ima fiksno zračenje od 765 W m^{-2} .



Slika 4. Usporedba rezultata dobivenih za različite reaktivacije acetaminofena, antipirina, atrazina, kofeina i karbamazepina u $t_{30w} = 90 \text{ min}$, u odnosu na korišteni fotokatalizator (5. ciklus). $C_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ za svako onečišćivalo.

Usporedno istraživanje učinaka različitih reaktivacija od fotokatalitičke aktivnosti za razgradnju acetaminofena, antipirina, atrazina, kofeina i karbamazepina prikazan je na Slici 4.¹⁸, $t_{30w} = 90 \text{ min}$. Osim toga, rezultati dobiveni s katalizatorima dobiveni testiranjem u CPC (engl. *compound parabolic collectors*) reaktorima s destiliranom vodom tijekom četiri uzastopna ciklusa i testiranih pri simuliranom Sunčevom zračenju, predstavljeni su za usporedbu i označeni kao peti ciklus. Korišteni katalizatori pokazali su značajne smanjenje količine EC (engl. *effective concentration*) ispitivanih farmaceutika. Valja napomenuti razlike između radnih uvjeta testova provedenih u CPC instalaciji i onih u laboratorijskom mjerilu. Količina fotokatalizatora i vrijeme zadržavanja su neki od parametara koji se trebaju uzeti u obzir kako bi objasnili uočene razlike. Usprkos poteškoćama vezanih za rad na $\mu\text{g L}^{-1}$, dobivamo točke na razinama karakterističnim za isticanje novih zagađenja i sorti spojeva. Acetaminofen je vrlo osjetljiv na sve vrste reaktivacijskih procesa i može biti potpuno eliminiran nakon bilo kojeg procesa reaktivacije, osim s NaOH-a. Suprotno tome, antipirin je bio neosjetljiv na bilo koji reaktivacijski proces, te se tek nakon kalciniranja koncentracija smanjila za 50% u odnosu na peti ciklus. Atrazin i karbamazepin i drugi spojevi se teško

uklanjaju, a samo oksidacijski tretman pokazuje pozitivan učinak u uklanjanju. Kofein je spoj koji se teško razgrađuje, ubiti to je onaj koji pokazuje najvišu koncentraciju u referentnom testu s vrijednošću od $C/C_0 = 0,7$. Nakon kalciniranja ta vrijednost smanjuje se na 0,3, što je poboljšanje u eliminaciji za skoro 67%. Dobiveni rezultati omogućuju nam da zaključimo da alkalni tretmani s NaOH ili NH₄OH pokazuju pozitivne učinke samo za acetaminofen i kofein. Unatoč smanjenju koncentracije, nisu u potpunosti razgrađeni, te i nakon 90 min imamo i dalje značajnu koncentraciju. S druge strane, oksidativni tretmani s H₂O₂/UV ili toplinskom obradom u atmosferi bogatoj kisikom dobivamo najviši stupanj katalitičke reaktivacije TiO₂ katalizatora za razgradnju većine EC-a.²⁰

2.4.2. Nano TiO₂-SnS₂

Početni korak fotokatalitičkog procesa sastoji se od generiranja šupljina elektron parova nakon ozračivanja fotonom. Foto-inducirane šupljine elektron parova mogu se odvojiti u masi, a onda elektroni ili šupljine mogu migrirati na površinu i sudjelovati u kemijskim reakcijama s vrstama površinski adsorbiranim na poluvodiču. Međutim, moguća je i rekombinacija parova elektron-šupljina, pri čemu se oslobađa toplina i posljedično smanjuje efikasnost fotokatalizatora. Faktori koji utječu na brzinu rekombinacije su vrsta poluvodiča, uređenost kristalne strukture, prisutnost površinskih defekata, veličina čestica, prisutnost oksidansa u otopini i sl. Oksidni fotokatalizatori s relativno širokom zabranjenom zonom ($E_g \sim 3.0$ eV), kao što su TiO₂ i ZnO, mogu apsorbirati samo UV svjetlost, tj. samo 3% Sunčevog spektra. Tako je razvoj učinkovite vidljive svjetlosti koja odgovara fotokatalizatorima neophodna da mogu bolje iskoristiti Sunčevu svjetlost. Formiranjem strukture hetero spajanja između dvaju poluvodiča je jedna od strategija za izgradnju vidljivim svjetlom aktiviranog fotokatalizatora i poboljšati njegovu fotokatalitičku učinkovitost, u našem slučaju radi se o tzv. *homojunction* spojištu dvaju n i n tipa poluvodiča. Hetero spoj se sastoji od dvije različite vrste poluvodičkih materijala s odgovarajućom grupom mogućnosti koji se koriste za ispitivanje osjetljivosti supstrata. Odgovarajuća hetero struktura može produžiti apsorpcije svjetla, poboljšati razdvajanje naboja, povećati vijek separacije naboja te povećati površinsku učinkovitost prijenosa naboja. Poboljšana fotokatalitička aktivnost pripisuje se

velikom opsegu električnog polja uz pomoć kojeg se prenosi naboj na spoju poluvodiča, nastalog učinkovitim odvajanjem šupljina i elektrona. Jedan od uobičajenih načina za izradbu hetero spojišta je jednostavno fizičko miješanje dva poluvodiča čime dolazi do kontakt poluvodiča, uzrokovanog slučajnim sudarom čestica. Kontakt između dvaju poluvodiča TiO_2 - SnS_2 je isključivo fizička, dok im veza nije osobito čvrsta, a hetero spoj može biti lako uništen, pogotovo kad je smjesa raspršena u otopini. U usporedbi s gore navedenim postupkom, formiranje kemijske aglomeracije između heterofaznih čestica pripremljenih tehnikom *in-situ*, ima stabilniju i čvršću međupovršinu kako bi poboljšala transport naboja i izbjegnula samo aglomeraciju dviju komponenti. Prema našem saznanju heterofazni fotokatalizatori su uglavnom na bazi TiO_2 tvoreći kompozit s npr. CdS-TiO_2 , $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, ZnO-TiO_2 , $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$ itd.

N-tip poluvodiča SnS_2 kristalizira u slojevitoj strukturi sličnoj PbI_2 sa šesterokutnom primitivnom jediničnom ćelijom. Malena širina zabranjene zone kod kristalnog SnS_2 (2,35 eV) čini materijal obećavajućim fotokatalizatorom. SnS je doduše p-tip poluvodiča koji ima iskrivljenu strukturu NaCl , a svaki Sn atom je koordiniran sa šest S atoma u nepravilnom oktaedru. U usporedbi s SnS_2 , kristalni SnS ima manju širinu zabranjene zone koja iznosi 1.32 eV.²¹ Dok SnS_2 i SnS imaju dobru oksidacijsku i toplinsku stabilnost pri sobnoj temperaturi, također su stabilni u kiselini i neutralnom okolišu. Prema njihovim elektronskim svojstvima i odgovarajućem stupnju podudaranja Fermijevih razina s TiO_2 , oboje SnS_2 i SnS mogu imati visoku fotokatalitičku učinkovitost i koriste se kao odličan materijal za formiranje hetero strukture s TiO_2 .

SnS_2 ima malu širinu zabranjene zone, otporan je na fotokoroziju, vodljiva vrpca mu je negativnija od one u TiO_2 , te se njegovim korištenjem postiže brzo i učinkovito injektiranje elektrona. Nanokompozitni fotokatalizator nano- $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ će imati superiorna svojstva u odnosu na nano- TiO_2 s obzirom na: aglomeraciju tijekom obrade, potrebu za separacijom nakon obrade, oksidacijsku moć, te aktivaciju pod Sunčevim zračenjem.

Imobilizacija nano- $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora će riješiti problem aglomeracije i potrebu za separacijom. SnS_2 generira više elektrona i šupljina, te može apsorbirati fotone na većim valnim duljinama te biti aktiviran pod vidljivim zračenjem, tako će naboji (h^+ i e^-) prelaziti iz vodljive vrpce SnS_2 u manje aktivni TiO_2 , te omogućiti nano- $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ aktivaciju pod

Sunčevim zračenjem. Dodatak oksidansa (tj. H₂O₂) će povećati oksidacijsku moć pod djelovanjem Sunčevog zračenja:

- nastajanje reaktivnih radikalskih vrsta (HO·) ne može se očekivati uslijed direktne fotolize H₂O₂ pod Sunčevim zračenjem, dok će foto-generirani elektroni nastali zračenjem nano-TiO₂-SnS₂ potaknuti reakciju:



- koncentracija radikalskih vrsta znatno će se uvećati, te smanjiti mogućnost re-kombinacije fotogeneriranih h^+ i e^- , što ima za cilj povećanje oksidacijske moći.²²

2.5. Statističko planiranje procesa

Dizajn eksperimenta (DOE) je dizajn bilo kojeg zadatka koji ima za cilj opisati ili objasniti varijacije informacija pod uvjetima za odražavanje varijacija. Izraz se obično povezuje s pravim eksperimentima u kojima dizajn uvodi uvjete koji izravno utječu na varijacije, ali može se odnositi i na dizajn kvazi-eksperimenta u kojima su prirodni uvjeti ti koji utječu na varijacije odabrane za promatranje. U svom najjednostavnijem obliku, eksperiment ima za cilj predvidjeti ishod uvedenih promjena nastalih od preduvjeta, koji se odražava u varijablu i naziva prediktor. Pretpostavlja se da promjena u prediktoru općenito rezultira promjenom u drugim varijablama, otuda naziv promjenjiva varijabla. Glavna briga u eksperimentalnom dizajnu uključuje uspostavu valjanosti, pouzdanosti i replikacije. Na primjer, ovi problemi se mogu djelomično riješiti pažljivim odabirom prediktora, čime se smanjuje rizik od pogreške mjerenja te osigurava dovoljno detaljna dokumentacija metode.

Osnovni koraci dizajn eksperimenta:

1. treba pogledati podatke. Pregledati odstupanja pri upisu i očite probleme. Konstruirati što je moguće više grafova da se dobije veća slika:
 - odziva distribucije (histogrami),
 - odziva u odnosu na vrijeme kako bi rasuli parcele (ovisi o mogućim vremenskim efektima),
 - odziva u odnosu na razine faktora (prvi pogled na opseg utjecaja faktora).

Tipični DOE dijagrami (koji podrazumijevaju standardne modele za efekte i pogreške):

- glavni efekti dijagrama,
- blok dijagrama,
- normalni ili polu normalni učinci dijagrama,
- interakcija dijagrama.

Ponekad pravi grafovi i dijagrami podataka vode do očitih odgovora za eksperimentalna objektivna pitanja i tada se može preskočiti korak 5. U većini slučajeva, nastaviti će se s popravljanjem i validiranjem modela.

2. Napraviti teorijski model,

3. Izrada modela iz podataka, uz pojednostavljenje modela ako je to moguće koristeći postepene metode regresije i/ili parametar p -vrijednosti signifikantnog informacijama,
4. Testiranje modela na temelju pretpostavka nastalih prilikom korištenja ostalih grafova,
5. Korištenje rezultata za dobivanje odgovora na pitanja naših eksperimentalnih ciljeva – pronalaženje važnih faktora, pronalaženje optimalnih postavki.²³

2.5.1. Metoda odzivnih površina

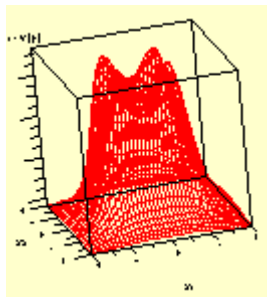
U statistici, metoda odzivnih površina (engl. *response surface modelling*, RSM) istražuje odnose između nekoliko varijabli objašnjavajući i dajući odgovore za jednu ili više varijabli. Metoda je uveo G. E. P. Box i K. B. Wilson 1951. Osnovna ideja RSM je koristiti slijed dizajniranih eksperimenata da bi se dobio optimalan odgovor. Box i Wilson predlažu da se koristi model drugog stupanja polinoma. Oni priznaju da je taj model samo aproksimacija, ali ga treba koristiti, jer takav model je lako procijeniti i primijeniti, čak i kad se malo zna o tom procesu. U određenim okolnostima, model uključuje samo osnovne učinke i međudjelovanja koje bi bilo prikladno opisati odzivom površine kada:

1. analiza rezultata pokazuje da nema dokaza o "čistoj kvadratnoj" zakrivljenosti u odzivu našeg interesa (tj. odzivu na centru koji je približno jednak prosjeku odziva koji odgovara nizu faktorijela),

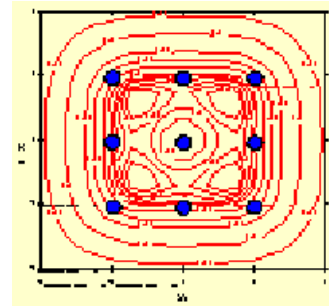
2. dizajn matrice korišten izvorno uključuje granice postavka faktora dostupne za pokretanje procesa.

U drugim okolnostima, kompletan opis ponašanja procesa može zahtijevati kvadratni ili kubni model. Ako smo definirali granice faktora na odgovarajući način i/ili uzeli u obzir sve prednosti alata dostupnih u višestrukoj regresijskoj analizi (npr. transformacije odziva i faktora), i zatim pronašli industrijski proces koji zahtijeva model trećeg reda, to nas dovodi do neuobičajne situacije. Stoga, ćemo se samo usredotočiti na nacрте koji su korisni za nadogradnju kvadratnog modela. Nacрте često predviđaju nedostatke, koji bi pomogli u određivanju kada je potreban model višeg reda. U rotirajućem dizajnu, varijanca predviđenih

vrijednosti y je funkcija udaljenosti točke od središta dizajna i nije smjerna funkcija točke koja se nalazi od centra. Dakle, eksperimentalni dizajn matrice ne smije imati utjecaja na ispitivanje u bilo kojem smjeru. U rotirajućem dizajnu, konture povezane s varijancama procijenjene su koncentričnim krugovima (slika 5 i 6), gdje prikazuju trodimenzionalno zemljište i konture, odnosno informacijske funkcije povezane s 32 dizajna.



Slika 5. Prikaz trodimenzionalnog zemljišta

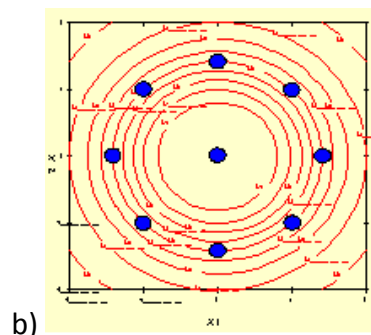
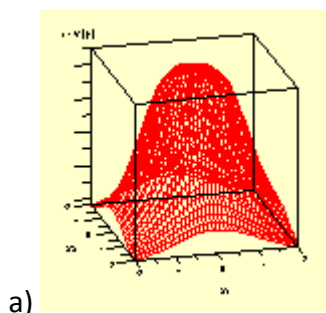


Slika 6. Prikaz koncentričnih krugova

Funkcija informacije:

$$\frac{1}{V(\hat{y})}$$

, gdje V označava varijancu (od predviđene vrijednosti \hat{y}). Svaka slika jasno pokazuje da sadržaj informacije dizajna nije samo funkcija udaljenosti od centralnog prostora dizajna, nego da je i funkcija smjera. Slika 7. prikazuje odgovarajuće grafove informacijskih funkcija za rotaciono kvadratni dizajn. U svakoj od tih slika, vrijednost informacijskih funkcija ovisi samo o udaljenosti točke od središta mjesta.²⁴



Slika 7. a) Trodimenzionalni primjer informacijskih funkcija za rotirajući kvadratni dizajn za dva faktora, b) Kontour karta informacijskih funkcija za rotirajući kvadratni dizajn za dva faktora

2.5.2. Faktorski plan

Dizajn u kojem se svaka postavka svakog faktora pojavljuje pri svakom okruženju svakog drugog faktora je puni faktorski dizajn. Dobiveni eksperimentalni podaci statistički se obrađuju i razvija se jednadžba drugog reda koja predstavlja empirijski model za opisivanje odzivne površine. Često je eksperimentalni dizajn onaj kojem su svi ulazni faktori postavljeni na dvije razine. Te razine nazivaju se "visoka" i "niska" ili "1" i "-1". Dizajn sa svim mogućim visoko-niskim kombinacijama svih ulaznih faktora naziva se puni faktorski dizajn u dvije razine. Ako postoje k faktori, svaki na dvije razine, puni faktorski dizajn ima 2^k niz. Puni faktorski dizajn nije preporučljiv za 5 ili više faktora. Kada je faktorski plan 5 ili veći, onda puni faktorski plan zahtijeva veliki broj nizova i nije vrlo učinkovit.²⁵

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

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

Katalizatori - komercijalni TiO_2 , P25, EVONIK; komercijalni SnS_2 , mk-NANO 900, MK Impex Corp., Kanada

Oksidans - vodik peroskid (H_2O_2), 30%, Kemika

Pomoćne kemikalije:

- mobilna faza: Metanol (CH_3OH), HPLC čistoće, J.T. Baker, Nizozemska
- za podešavanje pH vrijednosti: razrijeđena sumporna kiselina (H_2SO_4), Kemika i razrijeđena natrijeva lužina ($NaOH$), Kemika
- pomoćne kemikalije za pripremu imobiliziranog fotokatalizatora „spin coating“ tehnikom:
 - etanol C_2H_5OH , absolutni, Sigma Aldrich
 - titanijev(IV)izopropoksid, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, 97%, Sigma Aldrich
 - perklorna kiselina, $HClO_4$, 70% p.a., Kemika
 - tetraetil ortosilikat, $Si(OC_2H_5)_4$, 99% GC čistoća, Sigma Aldrich
 - Levasil® 200/30, Obermeier

3.2. Instrumenti

- HPLC, Series 10 :
 - ✓ degaser, DGU-14A, Shimadzu
 - ✓ 2 × pumpa, LC-10ADVP, Shimadzu
 - ✓ UV detektor, diode array tipa, SPD-M10AVP, Shimadzu
 - ✓ kolona, EC 250/4.6 120-5 C18 Nucleosil, Macherey-Nagel
 - ✓ softver, ClassVP, SHIMADZU, Japan
- TOC- V_{CPN} Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu

- Prenosivi pH metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments GmbH
- Simulator sunčevog zračenja (Oriol Research Arc Lamp Source, Newport, SAD)
- KW-4A Spin Coater, Chemat Technology, SAD
- generator ozona OL80W/FM, OzoneLab, Kanada

3.3. Analitičke metode

Visoko djelotvorna tekućinska kromatografija (engl. *High performance liquid chromatography* - HPLC): metoda velike selektivnosti i razlučivosti kroz minijaturizaciju, korištenjem vrlo komplicirane stacionarne faze. Te faze koriste mikro-sferne čestice s promjerom od 2-5 μ m ili porozni monolitni materijal koji dovodi do značajnog pada tlaka u stupu. Veliki pritisak mora djelovati na mobilnu fazu kako bi se dobio kontinuirani tok i kako bi analizirana tvar prošla kroz kolonu, odnosno kako bi se na taj način pratila konverzija diklofenaka (Slika 8).



Slika 8. HPLC uređaj, series 10, Shimadzu

TOC analiza (engl. *total organic carbon*): S prethodnim postupkom izgaranja, analiza se izvodi kad ugljikovi spojevi sagorijevaju u okruženju bogatim kisikom, što rezultira potpunom pretvorbom ugljika u ugljični dioksid. Tako se mjeri ukupni sadržaj ugljika u vodi, izražen kao zbroj ugljika sadržanog u različita organskim frakcijama. Ovaj postupak nije primjenjiv za uzorke vode s vrlo niskim koncentracijama ugljika. TOC je količina ugljika kovalentno vezana na organske molekule. Određivanje TOC – a: započinje od postupak uklanjanja anorganskog

ugljika s kiselinom, kao što je HCl uveden u tekući uzorak. Tako se anorganski ugljik pretvara u plin ugljikov dioksid koji se odstrani iz tekućine pomoću plina nosioca. Preostali organski ugljik zatim se oksidira sa UV zračenjem i ugljični dioksid koji nastaje oksidacijom se izlaže konduktometrijskoj detekciji u vodljivoj ćeliji (Slika 9).²⁶



Slika 9. TOC analizator, TOC-VCPN, Shimadzu

3.4. Plan i provedba eksperimenta

Prije same provedbe eksperimenta na okrugle staklene pločice nanesen je *spin coating* tehnikom tanki sloj fotokatalizatora TiO_2 i SnS_2 u zadanom omjeru. Samo ispitivanje aktivnosti fotokatalizatora provedeno je pod djelovanjem simuliranog Sunčevog zračenja, uz prisutni diklofenak u vodenoj otopini. Nakon kojeg slijedi reaktivacija fotokatalizatora s dvije zasebne metode: ozonom u vodenoj otopini i pri visokim temperaturama u peći na metalnom stalku. Poslije reaktivacije pločice su ponovno podvrgnute eksperimentima pod simuliranim Sunčevim zračenjem uz dodatak oksidansa kako bi se utvrdila učinkovitost reaktiviranog fotokatalizatora te usporedile dvije metode reaktivacije i ostvareno uklanjanje diklofenaka u vodenom mediju.

3.4.1. Priprema tankog sloja fotokatalizatora TiO_2 - SnS_2 na staklenim pločicama

Priprema solova za imobilizaciju fotokatalizatora na staklene supstrate prema radu Tashibija i suradnika²⁷ uključuje pripremu dvaju zasebnih solova, tzv. sol 1F, te sol 396W. Sol 1F je nano-suspenzija amorfnihi TiO_2 čestica. Sol 1F priprema se dodatkom 83,33 mL titanijeva izopropoksida u prethodno pripremljenu otopinu sastavljenu od 6,78 mL etanola, 5,56 mL perkloratne kiseline, te 250 mL vode. Dodatkom titanijeva izopropoksida u tikvicu s okruglim dnom, koja sadržava pripremljenu zakiseljenu alkoholnu otopinu, dolazi do trenutne precipitacije TiO_2 , koji se potom dispergira tijekom refluksiranja pod hladilom u trajanju od 48 h. Sol 396W priprema se polaganim dokapavanjem 3,72 mL tetraetil ortosilikata u 2 mL vode uz intenzivno miješanje. Nakon 15 min, dodaje se alikvot od 12 μL koncentrirane klorovodične kiseline u heterogenu smjesu tetraetil silikata i vode. Miješanje se nastavlja tijekom 45-60 min, nakon čega se dobiva prozirni sol 396W.

U konačnom koraku pripreme sola za nanošenje *spin-coating* tehnikom, u čašu dodaje se sljedećim redoslijedom:

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

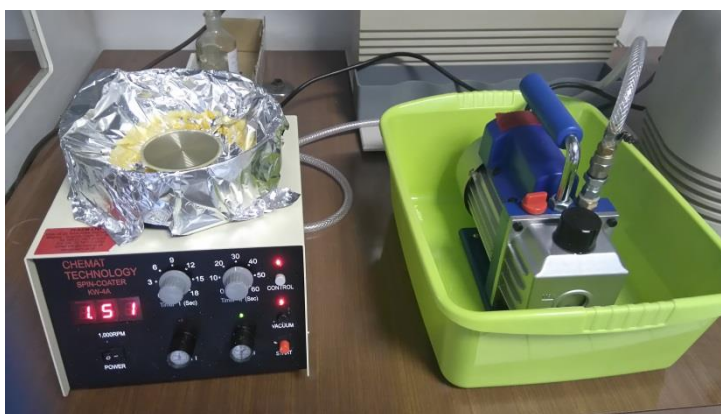
- 10 mL apsolutnog etanola

Dobiveni sol miješa se u trajanju od 5-10 min, nakon čega nastaje suspenzija žućkasto bijele boje. Potom se kvantitativno dodaje odvaga od 4g fotokatalizatora, suspenzija se ponovno miješa u trajanju od 5-10 min, te se homogenizira u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 10 min.

Staklene pločice koje su korištene za imobilizaciju fotokatalizatora očišćene su deterdžentom, te odmašćene etanolom, te posušene na zraku pri 110 °C. Pločice se postavljaju na nosač *spin-coatera* (Chemat Technologies KW-4A, SAD) koji uz pomoć vakuuma fiksira pločicu (Slika 11). Zatim se na geometrijski centar pločica dodaje 750 µL suspenzije te se postupak *spin coatinga* provodi pri 1500 o/min u trajanju od 30 s. Pločice s imobiliziranim slojevima potom se toplinski tretiraju na zraku pri 200 °C u trajanju od 2 h (Slika 10).



Slika 10. Primjer staklene pločice sa imobiliziranim slojem $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora



Slika 11. Proces dobivanja tankog sloja fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ na staklenim pločicama

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

Ispitivanje aktivnosti fotokatalizatora započinje pripremom otopine diklofenaka (DCF) mase 0,0318 g/L (100 μM) u odmjernoj tikvici. Iz tikvice se ulije u menzuru 0,09 L tako priređene otopine diklofenaka, koja se postavlja na magnetsku miješalicu i u nju uranja pH metar kako bi se namjestio $\text{pH}_{\text{POČ}}$ otopine na 4, uz pomoć par kapi razrijeđene H_2SO_4 . Od tako pripremljene otopine uzima se 900 μL i pomiješa s 100 μL metanola u viali, koja predstavlja uzorak prije adsorpcije $t = -30$ min. Ispitivanje aktivnosti se odvija u kotlastom reaktoru s vodenim hlađenjem u plaštu (Slika 12) koji je služio da temperatura reakcijske smjese bude konstantna, volumen reaktora je 0,175 L, u koji se postavlja staklena pločica na kojoj se nalazi nanoseni $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ i ulije 0,09 L diklofenaka.



Slika 12. Kotlasti reaktor s vodenim hlađenjem

Tako priređen reaktor se postavlja na tresilicu kako bi otopina bila homogena tijekom eksperimenta (Slika 13). Prvi dio eksperimenta se odvija u tami, kako bi se postigla adsorpcijska ravnoteža, dok je tresilica namještena na 30 minuta i 90 okretaja po minuti. Nakon pola sata uzima se alikvot od 900 μL uzorka koji se isto tako pomiješa sa 100 μL metanola koji ujedno služi kao mobilna faza u viali tijekom analize na HPLC uređaju. Naknadno se u reaktor dodaje 140 μL 30% vodikovog peroksida (H_2O_2) prije početka drugog dijela eksperimenta koji se provodi tako da su reakcijska smjesa i fotokatalizator izloženi kulminiranom zračenju simuliranog Sunčevog spektra. Alikvot od 900 μL se uzima tijekom eksperimenta u intervalima od 15 minuta (0, 15, 30, 45, 60) koji se miješa sa 100 μL metanola u viali koja se stavlja na analizu u HPLC uređaj. Ostatak reakcijske smjese se odvoji

u staklenu bočicu za analizu na TOC uređaju za određivanje ukupnog organskog ugljika u otopini diklofenaka, dok se drugi dio koristi kako bi se odredio konačni pH_{KON} otopine nakon eksperimenta. Eksperiment se ponavlja tim postupkom 18 puta s drugim pločicama na koje je nanesen fotokatalizator.



Slika 13. Proces ispitivanja aktivnosti $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora pod simuliranim sunčevim zračenjem

3.4.3. Reaktivacija fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ ozonom i visokom temperaturom

Nakon što je ispitana aktivnost fotokatalizatora u prethodnom dijelu eksperimenta, slijedila reaktivacija. Od osušenih 18 pločica, 9 je podvrgnuto kemijskoj reaktivaciji ozonom u staklenom reaktoru, dok je ostalih 9 podvrgnuto termičkoj reaktivaciji koja se provodila u laboratorijskoj peći. Reaktivacija ozonom provodila se u staklenom reaktoru volumena 0,75 L u kojem smo stabilizirali staklenu pločicu $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora i u reaktor ulili 0,6 L ultračiste vode. Tako pripremljen reaktor poklopljen je sa staklenim poklopcem kroz koji je bio uronjen stakleni raspršivač sa sinter staklom radi osiguravanja boljeg otapanja ozona u otopini. Reaktor smo dobro učvrstili i postavili u digestor. Ozon korišten u reaktoru dobiven je generiranjem iz 99,9% čistog kisika, tzv. medicinskog kisika prolazeći kroz ozonizator (OL80W-FM, OzoneLAB, Kanada) (Slika 14). Reaktivacija se provodila u tri različita uvjeta, gdje se za svake tri pločice mijenjao protok (0,25, 0,75 te 1) i snaga ozonizatora (2, 5, i 8), što je rezultiralo različitim koncentracijama ozona u ulaznom reaktorskom toku (0,1, 0,35 i 0,6 mM min^{-1}) u vremenima od 10, 35 i 60 minuta. Nakon čega su se pločice izvadile iz reaktora i stavile na sušenje, kako bi se ponovo ispitala aktivnost fotokatalizatora pod simuliranim

sunčevim zračenjem. Ostalih 9 pločica reaktivirane su u laboratorijskoj peći (LP-08, Instrumentaria, Hrvatska) tako da su tri pločice uvodili na aluminijskim držačima pri temperaturama od 200, 275 i 350 °C i vremenu od 2, 3 i 4 sata. Nakon toplinske reaktivacije pločice su ostavljene na hlađenje na sobnu temperaturu kako bi bile spremne za drugi ciklus ispitivanja aktivnosti fotokatalizatora pod simuliranim sunčevim zračenjem, prethodno opisanog u ranijem poglavlju.



Slika 14. Proces reaktivacije fotokatalizatora $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ ozonom

3.5. Dizajn eksperimenta

Eksperimenti koji su provedeni sastojali su se od tri ciklusa: dva ispitivanja aktivnosti fotokatalizatora prije i poslije reaktivacije; te sama reaktivacija. Prilikom reaktivacije utvrđivali smo optimalne uvjete pri kojima bi bilo moguće najbolje uklanjanje diklofenaka. Pa smo stoga tijekom izvođenja eksperimenta imali različite uvjete kodno označenih od -1, 0, 1 koji su označavali najblaže, najekstremnije i srednje uvjete provođenja eksperimenta. Takvi kodni brojevi spadali su pod X_1 koji predstavlja ulaznu koncentraciju ozona od (0,1, 0,35 i 0,6 mM min⁻¹), te temperaturu kod toplinske reaktivacije, dok je X_2 predstavljao vrijeme u minutama kod ozonizacije, te u satima kod toplinske reaktivacije.

Tablica 3. Eksperimentalni plan za reaktivaciju TiO₂-SnS₂ fotokatalizatora ozonom:

| Ozonizacija | | | |
|-------------|-----------------------------------------|-------|-----------------|
| X_1 | F(O ₃)/mM min ⁻¹ | X_2 | t(reaktiv.)/min |
| -1 | 0,1 | -1 | 10 |
| 0 | 0,35 | 0 | 35 |
| 1 | 0,6 | 1 | 60 |

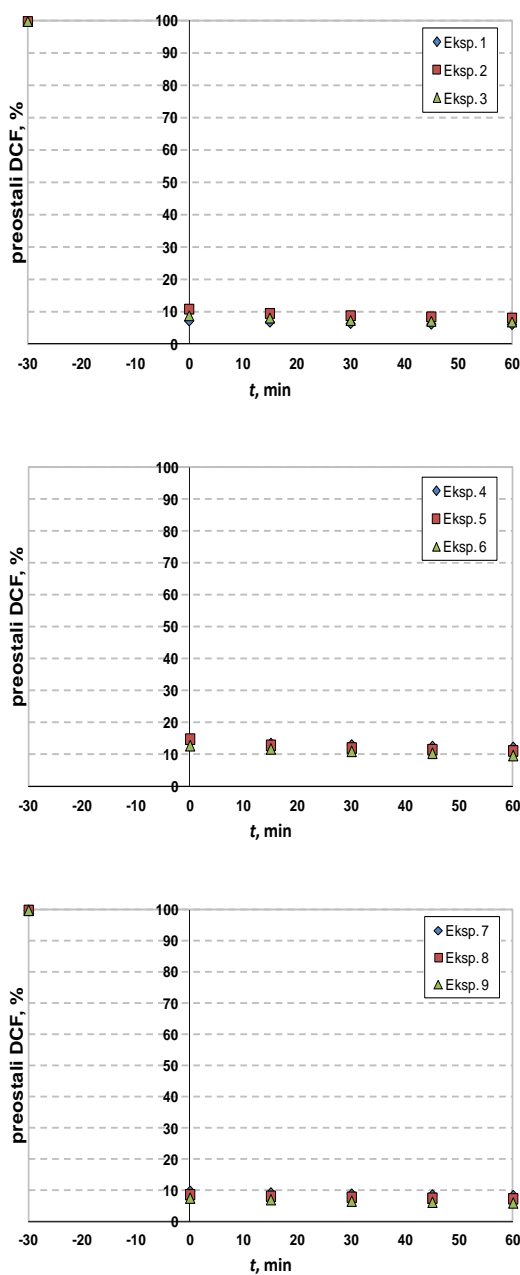
Tablica 4. Eksperimentalni plan za reaktivaciju TiO₂-SnS₂ fotokatalizatora povišenom temperaturom:

| Toplinska reaktivacija | | | |
|------------------------|----------------|-------|---------------|
| X_1 | T(reaktiv.)/°C | X_2 | t(reaktiv.)/h |
| -1 | 200 | -1 | 2 |
| 0 | 275 | 0 | 3 |
| 1 | 350 | 1 | 4 |

4. REZULTATI I RASPRAVA

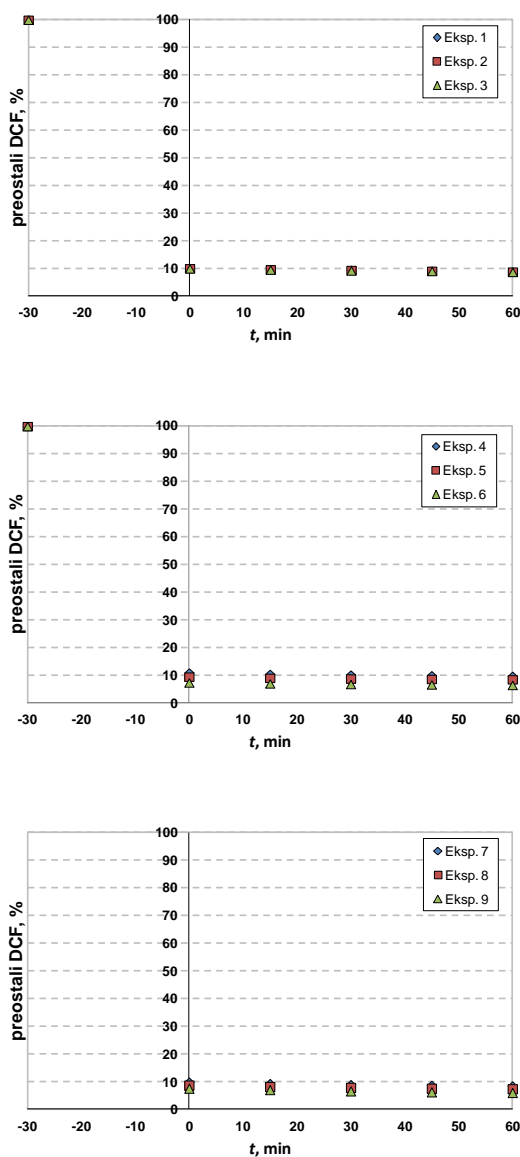
4.1. Toplinska reaktivacija

Uklanjanje diklofenaka postignuto sa svježim, imobiliziranim fotokatalizatorima namijenjenih naknadnoj toplinskoj reaktivaciji nakon solar/TiO₂-SnS₂(50)/H₂O₂ procesa pri optimalnim uvjetima (pH = 4, [H₂O₂] = 5 mM) iznosi 91,5 ± 2,1%. Na slici 15. prikazana je kinetika uklanjanja diklofenaka tijekom provedenih eksperimenata.



Slika 15. Kinetika uklanjanja diklofenaka u solar/TiO₂-SnS₂(50)/H₂O₂ procesu pri optimalnim uvjetima, pH = 4, [H₂O₂] = 5 mM sa svježim fotokatalizatorom

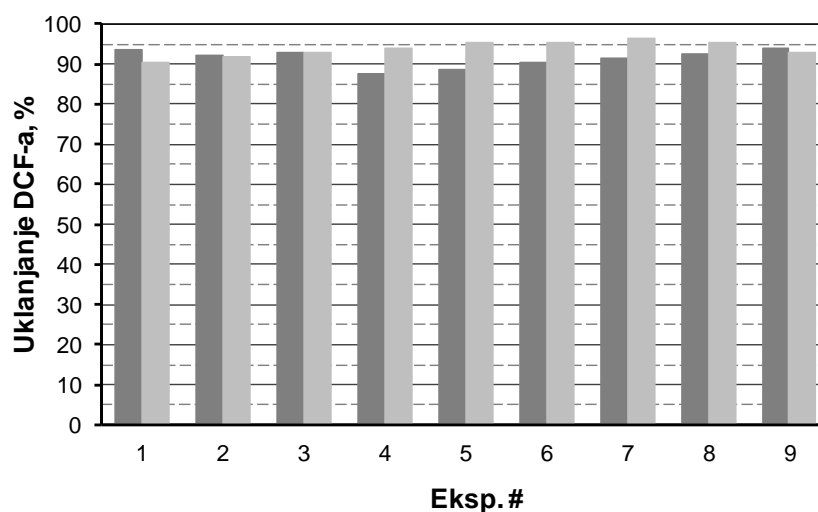
Za svaki eksperiment iz FFD matrice korištene su zasebne pločice, koje nisu apsolutno identične uslijed varijacija u homogenosti i količini fotokatalizatora na njihovoj površini koje se javljaju tijekom pripreme. Stoga se javlja razlika u adsorpcijskom kapacitetu i uklanjanju DCF-a u vremenu $t = 60$ min. Međutim, u ponovljenim eksperimentima nakon reaktivacije, korištene su pločice koje pripadaju odgovarajućem rednom broju eksperimenta iz faktorskoga plana.



Slika 16. Kinetika uklanjanja diklofenaka u solar/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2(50)/\text{H}_2\text{O}_2$ procesu pri optimalnim uvjetima, $\text{pH} = 4$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5$ mM nakon toplinske reaktivacije iz FFD plana danog u tablici 4.

Toplinska reaktivacija dovela je načelno do smanjenja adsorpcijskog kapaciteta pločica (Slika 16). Potrebno je uzeti u obzir kako je moguće prenošenje adsorbiranog DCF-a i razgradnih produkata u ponovljenom ciklusu s pločica koje su podvrgnute toplinskoj obradi pri niskim temperaturama, što doprinosi prividnom smanjenju adsorpcijskog kapaciteta. Prosječno uklanjanje DCF-a nakon toplinske reaktivacije iznosi $93,9 \pm 1,9\%$.

Grafička usporedba uklanjanja DCF-a u vremenu $t = 60$ min sa svježim i toplinski reaktiviranim fotokatalizatorom prikazana je na slici 17.



Slika 17. Usporedba uklanjanja diklofenaka sa svježim fotokatalizatorom (tamniji stupci) i toplinski reaktiviranim fotokatalizatorom (svjetliji stupci).

Uklanjanje DCF-a u eksperimentima nakon toplinske obrade za korišteni fotokatalizator može se predvidjeti modelom $M1$:

$$M1 \quad Y_1 = 95,295 + 1,633X_1 + 0,041X_2 - 1,54 X_1 \times X_2 - 1,52 X_1^2 - 0,54 X_2^2 \quad (6)$$

Uklanjanje organskog sadržaja modelne otopine DCF-a može predvidjeti modelom $M2$:

$$M2 \quad Y_1 = 0,71 + 0,063X_1 + 0,034X_2 - 5,41 \cdot 10^{-3} X_1 \times X_2 + 0,026X_1^2 + 2,96 \cdot 10^{-3} X_2^2 \quad (7)$$

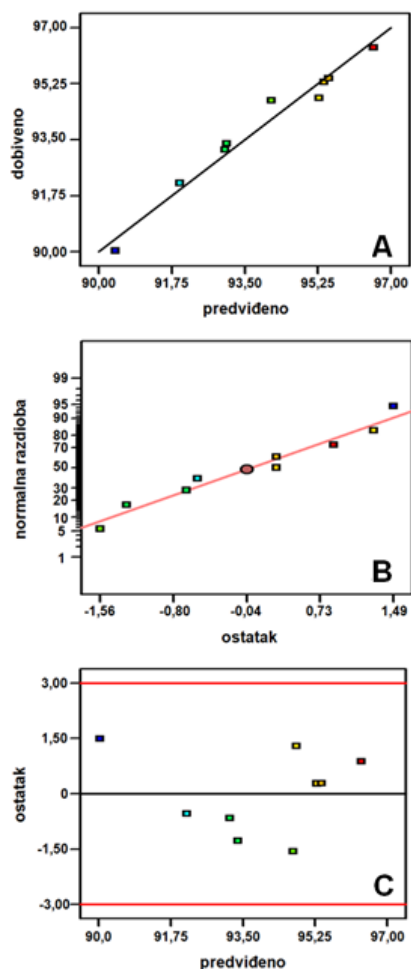
Valjanost izračunatih modela procijenjena je analizom varijance (ANOVA). Izračunata vrijednost F za model $M1$ (19,70), te p (0,0168) ukazuju na točnost modela $M1$. Vrijednost F za model $M2$ (10,09), te p (0,0429) također ukazuju na točnost modela $M2$. U tablici 5. detaljnije su prikazani izračunati statistički pokazatelji za modele $M1$ te $M2$.

Tablica 5. Statistički pokazatelji analize varijance (ANOVA) modela *M1* i *M2* za predviđanje učinkovitosti toplinske reaktivacije fotokatalizatora u solar/TiO₂-SnS₂(50)/H₂O₂ procesu:

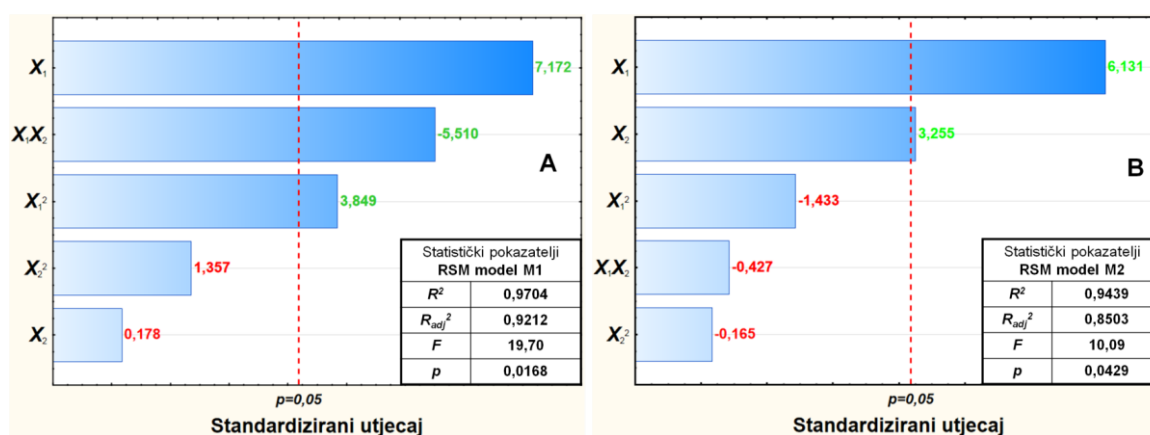
| | Statistička analiza | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------|---------|----|----|---------|---------|-------|-------|--------|--------|
| | SS | | df | | MSS | | F | | p | |
| | M1 | M2 | M1 | M2 | M1 | M2 | M1 | M2 | M1 | M2 |
| Model | 30,67 | 0,032 | 5 | 5 | 6,13 | 6,48E-3 | 19,70 | 10,09 | 0,0168 | 0,0429 |
| X ₁ | 16,02 | 0,024 | 1 | 1 | 16,02 | 0,024 | 51,44 | 37,59 | 0,0056 | 0,0087 |
| X ₂ | 9,87E-3 | 6,8E-3 | 1 | 1 | 9,87E-3 | 6,8E-3 | 0,032 | 10,60 | 0,87 | 0,0473 |
| X ₁ ² | 4,61 | 1,32E-3 | 1 | 1 | 4,61 | 1,32E-3 | 14,81 | 2,05 | 0,031 | 0,2472 |
| X ₂ ² | 0,57 | 1,75E-3 | 1 | 1 | 0,57 | 1,75E-3 | 1,84 | 0,027 | 0,2679 | 0,8794 |
| X ₁ ×X ₂ | 9,46 | 1,17E-4 | 1 | 1 | 9,46 | 1,17E-4 | 30,37 | 0,18 | 0,0118 | 0,6984 |
| Ostatak | 0,93 | 1,93E-3 | 3 | 3 | 0,31 | 6,42E-4 | | | | |
| Ukupno | 31,60 | 0,034 | 8 | 8 | | | | | | |

Visoke i slične vrijednosti koeficijenta determinacije modela *M1*, $R^2 = 0,9704$, te korigiranog koeficijenta determinacije, $R^2_{adj} = 0,9212$, govore u prilog točnosti i valjanosti modela *M1*. Prema p vrijednostima, X_1 , X_1^2 te $X_1 \times X_2$ parametri su utjecajni. U slučaju modela *M2*, p vrijednosti ukazuju isključivo na utjecajnost parametara X_1 te X_2 . Prilikom ocjenjivanja modela potrebno je analizirati vrijednosti ostatka iz grafičke dijagnostičke analize, slika 18. Sa slike 18. (A) može se vidjeti da točke leže u blizini dijagonalne linije što ukazuje na vrlo male vrijednosti ostataka. Na temelju analize ostataka na Slici 18. (B) može se uočiti da su točke ostatka smještene u neposrednoj blizini dijagonalne linije, što ukazuje na usklađenost modela s normalnom raspodjelom. Izražena nejednakost varijance nije prisutna, te su ostatci međusobno nezavisni. Analiza ostataka provedena na Slici 18. (C) pokazuje kako su točke raštrkane slučajnim rasporedom unutar gornje i donje granice za ekstremne vrijednosti od -3 do 3, tj. nema ekstremnih vrijednosti koje bi ukazale na odstupanja u razvijenom modelu *M1*. Na osnovi sva tri grafička prikaza može se zaključiti kako je dobiveni odziv valjan te da ostaci prate normalu razdiobe. Iz navedenoga proizlazi da je model *M1* obuhvatio sve relevantne značajke promatranog sustava. Analogna analiza provedena je za ostale modele.

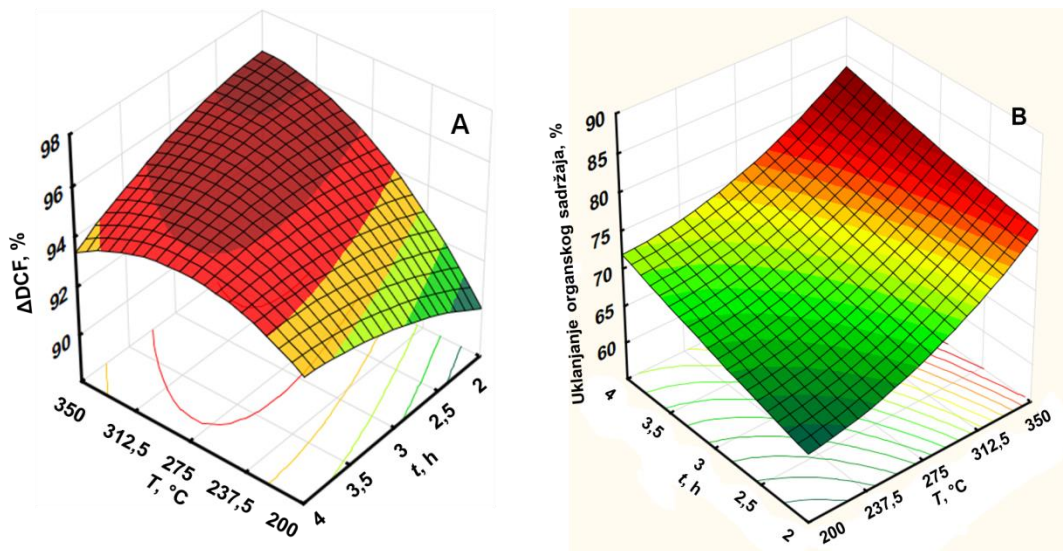
Utjecaj procesnih parametara može se analizirati pomoću Pareto dijagrama (Slika 19). Dijagrami prikazuju odnos utjecajnosti procesnih parametara, pri tome zorno predočavajući i granicu utjecajnosti parametara ($p = 0,05$). Za model *M1* vidljivo je kako je najutjecajniji parametar X_1 , odnosno temperatura reaktivacije, nakon čega slijedi kombinirani utjecaj temperature i vremena toplinske obrade $X_1 \times X_2$ te naposljetku vrijeme, X_2 .



Slika 18. Dijagnostička analiza ostatka *M1* modela uključujući (A) grafičku ovisnost dobivenih i predviđenih vrijednosti odziva, (B) grafički prikaz ovisnosti normalne vjerojatnosti o vrijednostima ostatka, (C) grafički prikaz ovisnosti predviđenih vrijednosti odziva o vrijednostima ostatka.



Slika 19. Pareto dijagrami utjecaja procesnih parametara na učinkovitost uklanjanja DCF-a (A) te organskog sadržaja modelne otopine DCF-a (B) nakon toplinske reaktivacije u solar/ TiO_2 - $SnS_2(50)/H_2O_2$ procesu



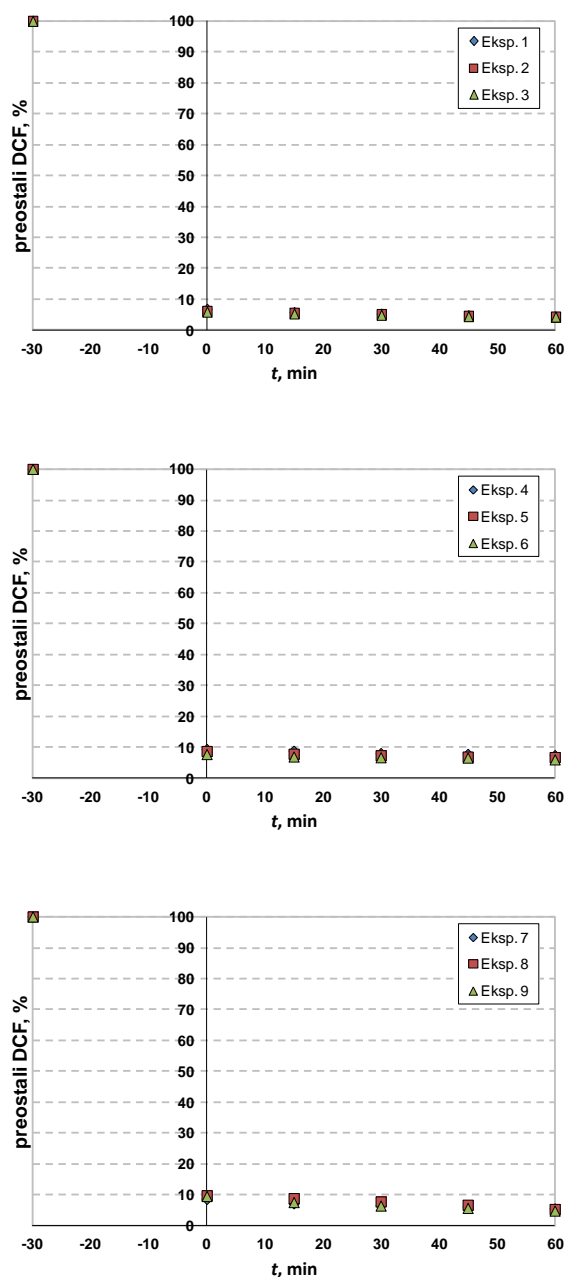
Slika 20. 3D dijagrami utjecaja procesnih parametara toplinske reaktivacije $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2(50)$ na učinkovitost uklanjanja DCF-a (A) i uklanjanje organskog sadržaja modelne otopine DCF-a (B)

Trodimenzionalni grafički prikazi modela *M1* (Slika 20., A), te *M2* (Slika 20., B) daju jasnu predodžbu utjecaja procesnih parametara na učinkovitost toplinske reaktivacije. Toplinska reaktivacija s kodiranim uvjetima $X_1 = -1$ te $X_2 = -1$ u faktorskom planu, što odgovara temperaturi od 200 °C tijekom 2 h, nije dovoljna za ostvarenje jednakog uklanjanja DCF-a i organskog sadržaja modelne otopine DCF-a u ponovljenom ciklusu. Konkretno, fotokatalizator korišten u eksperimentu #1 u ponovljenom ciklusu ostvario je 3,39% manje uklanjanje DCF-a. Gotovo istovjetna učinkovitost uklanjanja DCF-a u ponovljenom ciklusu ostvarena je u eksperimentu #2, odnosno pri temperaturi od 200 °C tijekom 3h. U eksperimentima #4 - #8 ostvareno je znatno povećanje učinkovitost uklanjanja DCF-a, te organskog sadržaja modelne otopine DCF-a. Pri adekvatnim uvjetima toplinske obrade, adsorbirani DCF i njegovi razgradni produkti toplinski se razgrađuju na površini korištenog fotokatalizatora, vraćajući time prvobitnu aktivnost fotokatalizatora. Međutim, povećanje fotokatalitičke aktivnosti može se objasniti povećanjem kristaličnosti amornog TiO_2 koji se nalazi u vezivu. Amorfni TiO_2 nalazi se u velikom udjelu u solu 1F, stoga je u znatnom udjelu prisutan i u konačnim pločicama. Fazni prijelaz amornog TiO_2 u anatas javlja se pri temperaturi od oko 250 °C. Povećanjem temperature ubrzava se fazni prijelaz u anatas. Gornja granica temperature toplinske reaktivacije $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ u atmosferi uvjetovana je

oksidacijskom postojanošću SnS_2 , koja se odvija na temperaturi iznad $370\text{ }^\circ\text{C}$. Pri temperaturama iznad $200\text{ }^\circ\text{C}$ pogodan učinak na povećanje uklanjanja organskog sadržaja modelne otopine DCF-a ima i potencijalna razgradnja preostalih organskih nečistoća iz pripreme pločica. Preostale organske nečistoće mogu se desorbirati s površine u masu otopine, time povećavajući ukupan organski sadržaj modelne otopine DCF-a.

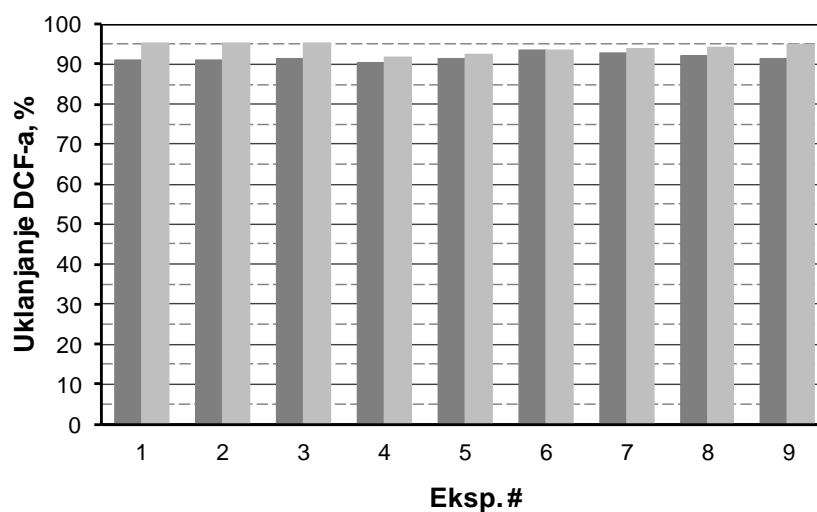
4.2. Kemijska reaktivacija

Fotokatalizatori namijenjeni eksperimentima s kemijskom reaktivacijom ostvarili su prosječno uklanjanje DCF-a od $91,7 \pm 0,9\%$. Kinetika uklanjanja DCF-a u prvom ciklusu prikazana je na slici 21.



Slika 21. Kinetika uklanjanja diklofenaka u solar/TiO₂-SnS₂(50)/H₂O₂ procesu pri optimalnim uvjetima, pH = 4, [H₂O₂] = 5 mM nakon kemijske reaktivacije iz FFD plana danog u tablici 3.

Na slici 22. prikazana je grafička usporedba uklanjanja DCF-a u vremenu $t = 60$ min u prvom i drugom ciklusu.



Slika 22. Usporedba uklanjanja diklofenaka sa svježim fotokatalizatorom (tamniji stupci) i kemijski reaktiviranim fotokatalizatorom (svjetliji stupci).

Nakon kemijske reaktivacije ostvareno je prosječno uklanjanje DCF-a od $94,0 \pm 1,1\%$. Modelom *M3* predviđeno je uklanjanje DCF-a u eksperimentima nakon kemijske reaktivacije:

$$\mathbf{M3} \quad Y_1 = 92,58 - 0,47X_1 + 0,38X_2 + 0,22 X_1 \times X_2 + 2,11 X_1^2 + 0,09 X_2^2 \quad (8)$$

Uklanjanje organskog sadržaja modelne otopine DCF-a predviđeno je modelom *M4*:

$$\mathbf{M4} \quad Y_1 = 0,73 + 2,468 \cdot 10^{-3}X_1 + 0,033X_2 + 1,77 \cdot 10^{-3}X_1 \times X_2 + 0,041X_1^2 + 0,016 X_2^2 \quad (9)$$

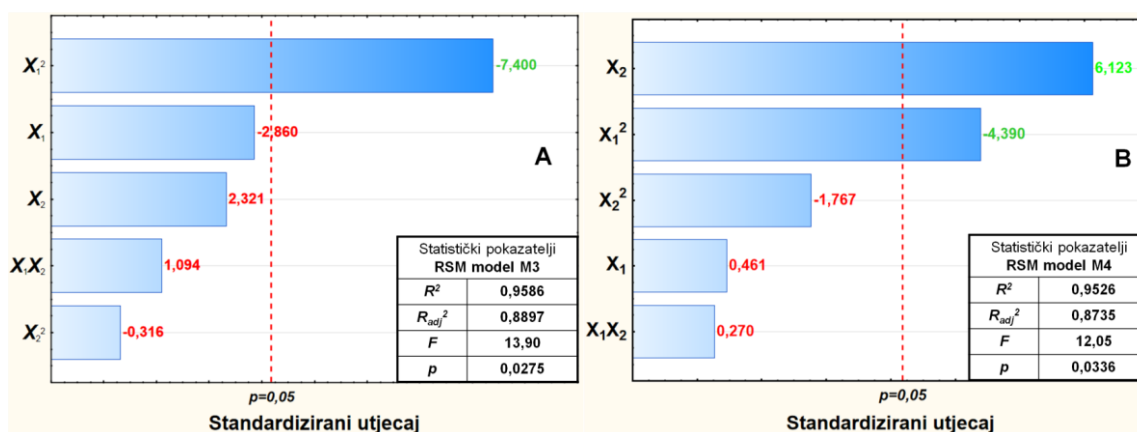
Valjanost izračunatih modela *M3* i *M4* također je procijenjena analizom varijance (ANOVA). Izračunata vrijednost F za model *M1* (13,90) te p (0,0275) ukazuju na točnost modela *M3*. Za model *M4* vrijednost F za model *M4* (12,05) te p (0,0336) također ukazuju na njegovu točnost. U tablici 6. detaljnije su prikazani izračunati statistički pokazatelji za modele *M3*, te *M4*.

Tablica 6. Statistički pokazatelji analize varijance (ANOVA) modela *M3* i *M4* za predviđanje učinkovitosti kemijske reaktivacije fotokatalizatora u solar/TiO₂-SnS₂(50)/H₂O₂ procesu:

| Model | Statistička analiza | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------|---------|----|----|-------|---------|-------|-------|--------|--------|
| | SS | | df | | MSS | | F | | p | |
| | M3 | M4 | M3 | M4 | M3 | M4 | M3 | M4 | M3 | M4 |
| Model | 11,35 | 0,010 | 5 | 5 | 2,27 | 2,07E-3 | 13,90 | 12,05 | 0,0275 | 0,0336 |
| X ₁ | 1,34 | 3,66E-5 | 1 | 1 | 1,34 | 3,66E-5 | 8,18 | 0,21 | 0,0646 | 0,6761 |
| X ₂ | 0,88 | 6,46E-3 | 1 | 1 | 0,88 | 6,46E-3 | 5,39 | 37,56 | 0,1030 | 0,0087 |
| X ₁ ² | 8,93 | 3,31E-3 | 1 | 1 | 8,93 | 1,25E-5 | 54,64 | 0,073 | 0,0051 | 0,0219 |
| X ₂ ² | 0,016 | 5,37E-4 | 1 | 1 | 0,016 | 3,31E-3 | 0,100 | 19,28 | 0,7726 | 0,1753 |
| X ₁ ×X ₂ | 0,2 | 1,25E-5 | 1 | 1 | 0,20 | 5,37E-4 | 1,20 | 3,12 | 0,3539 | 0,8047 |
| Ostatak | 0,49 | 5,16E-4 | 3 | 3 | 0,16 | 1,72E-4 | | | | |
| Ukupno | 11,84 | 0,011 | 8 | 8 | | | | | | |

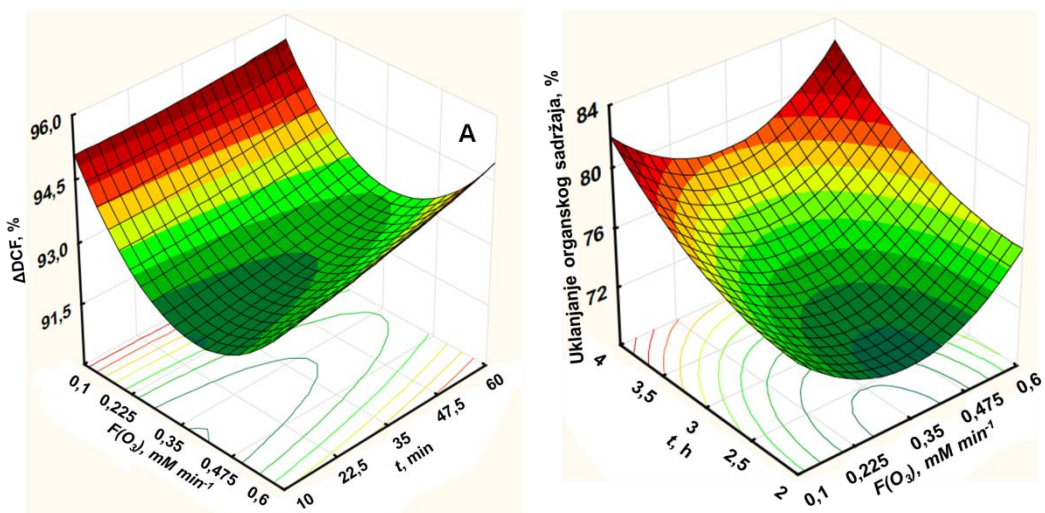
Visoke i slične vrijednosti koeficijenta determinacije modela *M3*, $R^2 = 0,9586$, te korigiranog koeficijenta determinacije, $R^2_{adj} = 0,8897$, govore u prilog točnosti i valjanosti modela *M4*. Grafička analiza ukazala je na valjanost dobivenih odziva modela *M3* i *M4*, te da ostatci prate normalnu razdiobu.

Pareto dijagram za model *M3* prikazan je na Slici 23 (A), te za model *M4* na Slici 23 (B). Parametar X_1^2 je jedini utjecajan parametar za uklanjanje DCF-a u kemijskoj reaktivaciji. Za uklanjanje organskog sadržaja modelne otopine DCF-a u modelu *M4* najutjecajnijim parametarom je X_2 , a utjecajnim se pokazao i X_1^2 .



Slika 23. Pareto dijagrami utjecaja procesnih parametara na učinkovitost uklanjanja DCF-a (A), te organskog sadržaja modelne otopine DCF-a (B) nakon kemijske reaktivacije u solar/TiO₂-SnS₂(50)/H₂O₂ procesu

Na Slici 24. prikazani su 3D dijagrami utjecaja procesnih parametara na učinkovitost kemijske reaktivacije na uklanjanje DCF-a te organskog sadržaja modelne otopine DCF-a u drugom ciklusu. Rezultati ukazuju na smanjenu učinkovitost kemijske reaktivacije pri koncentraciji ozona koja odgovara 0 kodiranoj vrijednosti ($0,35 \text{ mM min}^{-1}$) u odnosu na -1 te 1. Najveća učinkovitost ostvarena je pri najvećoj koncentraciji ozona od $0,6 \text{ mM min}^{-1}$ te pri najduljem trajanju kemijske reaktivacije. Međutim, pri nižim koncentracijama ozona u trajanju od 4 sata, rezultati nakon reaktivacije ukazuju na sličnu učinkovitost.



Slika 24. 3D dijagrami utjecaja procesnih parametara na učinkovitost uklanjanja DCF-a (A) te organskog sadržaja modelne otopine DCF-a (B) nakon kemijske reaktivacije u solar/ TiO_2 - $\text{SnS}_2(50)/\text{H}_2\text{O}_2$ procesu

Smanjenje učinkovitosti reaktivacije pri koncentraciji ozona od $0,35 \text{ mM min}^{-1}$ koja odgovara kodiranoj vrijednosti 0, je vjerojatno posljedica nepovoljne razgradnje adsorbiranih razgradnih produkata DCF-a na površini pločice. Odnosno, moguće je kako tijekom kemijske reaktivacije pri tim uvjetima nastaju tvari koje imaju velik afinitet ponovnoj adsorpciji na površinu katalizatora. Doduše, povećanjem trajanja kemijske reaktivacije aktivnost se naknadno povećava jer vjerojatno dolazi do daljnje razgradnje spojeva na površini katalizatora te njihove desorpcije.

5. ZAKLJUČAK

Uklanjanje diklofenaka postignuto sa svježim, imobiliziranim fotokatalizatorima namijenjenih naknadnoj toplinskoj reaktivaciji nakon solar/TiO₂-SnS₂(50)/H₂O₂ procesa pri optimalnim uvjetima (pH = 4, [H₂O₂] = 5 mM) iznosi 91,5 ± 2,1%. Prosječno uklanjanje DCF-a nakon toplinske reaktivacije iznosi 93,9 ± 1,9%. Uklanjanje DCF-a u eksperimentima nakon toplinske obrade i uklanjanje organskog sadržaja modelne otopine DCF-a dana je modelima. Valjanost izračunatih modela procijenjena je analizom varijance (ANOVA). Izračunata vrijednost F za model $M1$ (19,70), te p (0,0168) ukazuju na točnost modela $M1$. Vrijednost F za model $M2$ (10,09), te p (0,0429) također ukazuju na točnost modela $M2$. Prilikom ocjenjivanja modela potrebno je analizirati vrijednosti ostatka iz grafičke dijagnostičke analize, te na osnovi sva tri grafička prikaza može se zaključiti kako je dobiveni odziv valjan, te da ostaci prate normalu razdiobe. Iz navedenoga proizlazi da je model $M1$ obuhvatio sve relevantne značajke promatranog sustava. Iz Pareto dijagrama vidljivo je kako je za model $M1$ najutjecajniji parametar X_1 , odnosno temperatura reaktivacije. U trodimenzionalnom grafičkom prikazu modela dolazimo do zaključka kako su za najveće uklanjanje DCF-a i organskog sadržaja modelne otopine DCF-a potrebne temperature od 350 °C, ali se vremena provedbe obrnuto proporcionalno razlikuju, dok je najveće uklanjanje DCF-a prisutno pri 2 sata, organskog sadržaja modelne otopine DCF-a je najveće uklanjanje pri 4 sata, za toplinsku reaktivaciju. Za kemijsku reaktivaciju fotokatalizatori su ostvarili prosječno uklanjanje DCF-a od 91,7 ± 0,9%. Dok je nakon kemijske reaktivacije ostvareno prosječno uklanjanje DCF-a od 94,0 ± 1,1%. Kao i kod toplinske reaktivacije izračunata je vrijednost F za model $M3$ (13,90) te p (0,0275) ukazuju na točnost modela $M3$. Za model $M4$ vrijednost F za model $M4$ (12,05) te p (0,0336) također ukazuju na njegovu točnost. Grafička analiza ukazala je na valjanost dobivenih odziva modela $M3$ i $M4$, te da ostatci prate normalnu razdiobu. Iz Pareto dijagrama vidljivo je da parametar X_1^2 je jedini utjecajan parametar za uklanjanje DCF-a u kemijskoj reaktivaciji. Za uklanjanje organskog sadržaja modelne otopine DCF-a u modelu $M4$ najutjecajniji parametar je X_2 . Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti kako obje metode reaktivacije imaju visoki postotak razgradnje diklofenaka u otpadnim vodama, te ih kao takve treba primjenjivati u sustavu obrada voda.

6. POPIS SIMBOLA

WHO – svjetska zdravstvena organizacija

AOP – napredni oksidacijski procesi

EU – europska unija

PGK – prosječna godišnja koncentracija, $\mu\text{g L}^{-1}$

MDK – maksimalna dozvoljena koncentracija, $\mu\text{g L}^{-1}$

CAS broj - jedinstveni identifikacijski broj za kemijske elemente, spojeve itd.

ODV – okvirna direktiva o vodama

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry - Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju

PBT – prisutnost, bioakumulacija i toksičnost

SKVO – standardi kakvoće vode

UZV – ultrazvuk

UV – ultraljubičaste zrake

VB – valentna vrpca

CB – vodljiva vrpca

D – elektron donor

A – elektron akceptor

M – supstrat

E_g – širina zabranjene zone, eV

K_b – konstantna disocijacije baze

λ - zračenje, nm

t_{30w} – vrijeme s 30% masenog udjela farmaceutika, min

OPC – složeni parabolični kolektori

EC–efektivna koncentracija, $\mu\text{g L}^{-1}$

C/C_0 – koncentracija farmaceutika u otpadnoj vodi

XRD – rendgenska difrakcija X zrakama

TEM – transmisijski elektronski mikroskop

BET - Brunauer-Emmett-Tellerovom metoda određivanja površinskih svojstva, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

DOE – dizajn eksperiment

RSM – metoda odzivnih površina

y - funkcija udaljenosti točke od središta dizajna

V – varijanca

k – faktor

HPLC – visoko djelotvorna tekućinska kromatografija

TOC – ukupni organski ugljik

DCF – diklofenak

X_1 – ulazna koncentracija ozona

X_2 – vrijeme u minutama kod ozonizacije, odnosno u satima kod toplinske reaktivacije

F – snaga ozonizatora, mM min^{-1}

M1 - koeficijenta determinacije modela

R^2_{adj} - korigiranog koeficijenta determinacije

R^2 - koeficijenta determinacije

7. LITERATURA

1. http://www.who.int/water_sanitation_health/recognition_safe_clean_water/en/index.html
(pristup 4.3.2016.)
2. Kim, H., Shim, J., Lee, S., Formation of disinfection byproducts in chlorinated swimming pool water, *Chemosphere*, **46** (2002) 123–130.
3. Dietrich, M. J., Randall, T. L., Canney, P. J., Wet air oxidation of hazardous organics in wastewater, *Environmental Progress*, **4** (1985) 171–177.
4. Vilhunen, S., Vilve, M., Vepsalainen, M., Sillanpaa, M., Removal of organic matter from a variety of water matrices by UV photolysis and UV/H₂O₂ method, *J. Hazard. Mater.*, **179** (2010) 776–782.
5. Mahamuni, N. N., Adewuyi, Y. G., Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for wastewater treatment: a review with emphasis on cost estimation, *Ultrason. Sonochem.*, **17** (2010) 990–1003.
6. <http://www.ekologija.com.hr/posljedice-oneciscenja-vode/>
(pristup 4.3.2016.)
7. Tedeschi, S., *Zaštita voda*, Zagreb, 1997., str.105.
8. Narodne novine, (br. 107/95 i 150/2005), Zakona o vodama, članak 70., stavka 2.
9. Bujas, N., Antolić, J., Medić, Đ., Prijedlog europskog zakonodavstva o dopuni liste prioritetnih i prioritetnih opasnih tvari, *Hrvatske vode*, **21** (2013) 328-332.
10. http://www.health.harvard.edu/newsletter_article/drugs-in-the-water
(pristup 24.3.2016.)
11. <http://www.drugs.com/diclofenac.html>
(pristup 08.6.2016.)
12. Čogelja Čajo, G., Osrečki, V., Tomić, S., Utjecaj lijekova na okoliš, *Kem. Ind.*, **59** (2010) 351–354
13. <http://water.me.vccs.edu/courses/ENV149/methods.htm>
(pristup 24.3.2016.)
14. Koprivanec, N., Kušić, H., *Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewaters*, Nova Science Publishers, Hauppauge, NY, USA, 2009., str. 50 - 100

15. Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates Jr., J. T., Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms and selected results, Chem. Rev., **95** (1995) 735-758.
16. Kirk, R. E., Othmer, D. F., Concise encyclopedia of chemical technology, John Wiley & Sons, New York, 1985., str. 753.
17. Mockunaite, S., Ostachaviciute, S., Valatka, E., Photocatalytic and adsorptive properties of titanium dioxide prepared by thermal decomposition of metatitanic acid, Russia, 2012., str. 187-188.
18. Miranda-García^a, N., Suárez^b, S., Ignacio Maldonado, M., Malato^a, S., Sánchez^b, B., Reactivation approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water, Catal. Today, **230** (2014) 27-28.
19. Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F., Mulenbag. G. E., Handbook of X-ray Photoelectron Spectra, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1979., str. 152
20. Miranda-García^a, N., Suárez^b, S., Ignacio Maldonado, M., Malato^a, S., Sánchez^b, B., Reactivation approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water, Catal. Today, **230** (2014) 27–34.
21. Gou, X. L., Chen, J., Shen, P. W., Synthesis and electrochemical characteristics of mechanically alloyed anode materials SnS₂ for Li/SnS₂ cells, Mater. Chem. Phys., **93** (2005) 557.
22. http://www.fkit.unizg.hr/images/50011992/presentation_NanoWaP_topics_Kusic.pdf
(pristup 26.6.2016)
23. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section4/pri41.htm>
(pristup 26.6.2016)
24. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri336.htm>
(pristup 26.6.2016)
25. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri333.htm>
(pristup 30.6.2016)
26. Rouessac, F., Rouessac, A., Chemical Analysis: Modern Instrumentation methods And Technques, John Wiley & Sons, 63-64 (2007) 447-450.

27. Tasbihi, M. et al., Photocatalytic degradation of gaseous toluene by using immobilized titania/silica on aluminum sheets, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **19** (2012) 3735-3742