

Fotokatalitička razgradnja diklofenaka pod UV-A i umjetnim sunčevim zračenjem

Bucić, Paula

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:149:257185>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-03**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Paula Bucić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Paula Bucić

**Fotokatalitička razgradnja diklofenaka pod UV-A i
umjetnim sunčevim zračenjem**

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

doc. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, rujan 2016.

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

...

Željela bih se zahvaliti svojoj mentorici prof. dr. sc. Ani Lončarić Božić na stručnom znanju, pomoći te susretljivosti tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem i asistentici mag. ing. oecoing. Dariji Juretić Perišić, što ste me savjetima i velikom strpljivošću stručno usmjeravali i pomagali mi u izvođenju eksperimentalnih ispitivanja koja su bila važan dio izrade mog diplomskog rada.

...

Na kraju, veliko hvala mojoj obitelji što ste uz neizmjernu podršku proživljavali sve moje akademske dogodovštine i sada znam da se napredak temelji na hrabrosti, odvažnosti i odlučnosti. Hvala i mojim prijateljima što ste bili dijelom mog studentskog života, a posebno hvala kolegici iz klupe uz koju sam naučila da je neuspjeh u rješenju bilo kojeg zadatka samo rezultat nedovoljnog broja pokušaja.

...

SAŽETAK

Sve veća potrošnja lijekova u svijetu rezultira kontinuiranim otpuštanjem farmaceutika i njihovih metabolita u okoliš. Najznačajniji izvor farmaceutika u okolišu su komunalne otpadne vode, zbog neučinkovitosti konvencionalnih uređaja za obradu otpadnih voda u uklanjanju takvog tipa onečišćivala. Diklofenak je nesteroidni protu-upalni lijek. Zbog njegove česte uporabe, jedan je od najčešće detektiranih farmaceutika u okolišu i prirodnim vodama. Stoga, nameće se potreba za dodatnim pročišćavanjem obrađenih voda sa ciljem uklanjanja farmaceutika i drugih prioritetnih tvari. Pored konvencionalnih metoda obrade, napredni oksidacijski procesi su jedna od mogućnosti obrade takvih otpadnih voda. Fotokatalitički procesi aktivirani Sunčevim zračenjem predstavljaju napredak s ekološkog i ekonomskog aspekta.

Cilj ovog rada bio je obraditi modelnu otpadnu vodu diklofenaka procesom sa $\text{TiO}_2/\text{Fe-ZSM5}$ fotokatalizatorom uz simulirano Sunčevo zračenje. Dizajnom eksperimenta te korištenjem metode odzivnih površina istražen je utjecaj procesnih parametara na učinkovitost obrade te su određeni optimalni uvjeti provedbe procesa. Analizom ekoloških pokazatelja kvalitete voda ustanovljeno je da je modelna otpadna voda nakon 90 minuta fotokatalitičkog procesa podložna biološkoj razgradnji te se može obrađivati na konvencionalnim uređajima za obradu otpadnih voda.

Ključne riječi: *napredni oksidacijski procesi, diklofenak, TiO_2 , zeoliti, dizajn eksperimenta, metoda odzivnih površina*

ABSTRACT

High rate of pharmaceuticals consumption worldwide has resulted with its continuous release into the environment. Wastewaters are found to be the main pathway of pharmaceuticals leaching into the environment, due to the inefficiency of municipal wastewater treatment plants in removal of such pollutant. Diclofenac is nonsteroidal anti-inflammatory drug. Due to its common use, it is one of the most frequently detected pharmaceuticals in the environment and water streams. Therefore, need for additional processing of wastewater treatment plant effluents to remove pharmaceuticals and other priority pollutants is imposed. Among conventional oxidation methods, advanced oxidation processes represent a potential solution. Photocatalytic processes activated with solar irradiation represent progress from ecological and economical aspect.

Aim of this research was to treat diclofenac model wastewater applying $\text{TiO}_2/\text{Fe-ZSM5}$ photocatalyst under simulated solar irradiation. Influence of process parameters on process efficiency was investigated with design of experiments in combination with response surface methodology, and optimal process parameters values were obtained. Analysis of water quality parameters revealed that the model wastewater is susceptible to biodegradation after 90 minutes of photocatalytic process and it is suitable for further treatment on conventional wastewater treatment plants.

Key words: *advanced oxidation processes, diclofenac, TiO_2 , zeolites, design of experiment, response surface methodology*

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. FARMACEUTICI U OKOLIŠU	2
2.1.1. Diklofenak	3
2.2. METODE OBRADNE OTPADNIH VODA	5
2.2.1. Napredni oksidacijski procesi.....	5
2.2.2. Fenton i Fentonu slični procesi.....	6
2.2.3. Zeoliti	8
2.2.4. Vodikov peroksid (H ₂ O ₂)	11
2.3. FOTOKATALITIČKI PROCESI.....	12
2.3.1. Titanov dioksid (TiO ₂)	12
2.3.2. Sunčevo zračenje	14
2.4. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA.....	15
2.4.1. Metoda odzivnih površina	15
2.4.2. Box-Behnkenov eksperimentalni plan.....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. KEMIKALIJE	17
3.2. INSTRUMENTI I ANALITIČKE METODE.....	18
3.2.1. Tekućinskakromatografija visoke djelotvornosti (HPLC).....	18
3.2.2. pH metar	19
3.2.3. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK).....	20
3.2.4. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK)	21
3.2.5. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije H ₂ O ₂	22
3.2.6. Simulator Sunčeva zračenja	23
3.3. PLAN I DIZAJN EKSPERIMENTA	24
3.4. PROVEDBA EKSPERIMENTA	26
3.4.1. Priprema kompozitnog FeZSM5-TiO ₂ katalizatora.....	26
3.4.2. Razgradnja diklofenaka pod simuliranim Sunčevim zračenjem	28
4. REZULTATI I RASPRAVA	30
5. ZAKLJUČAK	39
6. LITERATURA	40
ŽIVOTOPIS	43

1. UVOD

Otkriće, proizvodnja i medicinska uporaba farmaceutika, bilo da su oni sintetski dobiveni ili prirodnog podrijetla, jedan je od najvećih uspjeha današnjeg društva. Zdravlje ljudi i životinja znatno je poboljšano uvođenjem antibiotika, analgetika, lijekova za bolesti srca, hipertenziju i ostale kronične bolesti.¹ Sve veća potrošnja lijekova u svijetu rezultira kontinuiranim otpuštanjem farmaceutika i njihovih metabolita u okoliš. U okolišu detektirane su niske koncentracije farmaceutika no njihovi eko-toksikološki učinci su nepredvidivi zbog moguće prisutnosti velikog broja spojeva.²

Farmaceutici se svakodnevno upotrebljavaju u velikim količinama te se stoga kontinuirano unose u okoliš. Iako su koncentracije farmaceutika detektirane u okolišu male, još uvijek se ispituje utjecaj kontinuirane izloženosti i tako malim koncentracijama te smjesama različitih farmaceutika prisutnim u okolišu. Najznačajniji izvor farmaceutika u okolišu su komunalne otpadne vode, zbog neučinkovitosti konvencionalnih uređaja za obradu otpadnih voda u uklanjanju takvog tipa onečišćivala. Ispitivanja efluenta sa uređaja za obradu otpadnih voda i riječnih sedimenata u blizini velikih naselja pokazala su da postojeća postrojenja za obradu otpadnih voda mogu samo djelomično ukloniti farmaceutike i njihove metabolite. Stoga je potrebno razviti postupke obrade voda koji će omogućiti njihovo uklanjanje iz otpadnih voda prije ispuštanja u okoliš.³

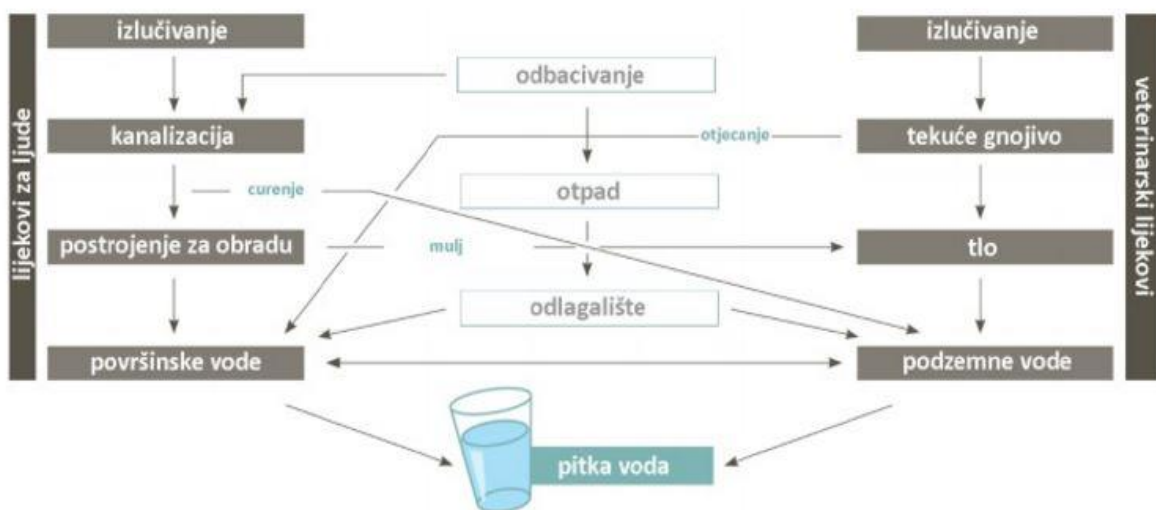
U ovom radu istraženo je uklanjanje farmaceutika diklofenaka naprednim fotokatalitičkim procesom pod djelovanjem umjetnog sunčevog zračenja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. FARMACEUTICI U OKOLIŠU

Farmaceutici se koriste u velikim količinama za prevenciju, dijagnostiku i liječenje bolesti kod ljudi i životinja. Većina farmaceutika se nakon primjene ne adsorbira u potpunosti i kao rezultat toga farmaceutski metaboliti i nepromijenjeni oblici ovih spojeva izlučuju se iz organizma i zatim unose u ekosustav.⁴

Farmaceutski spojevi mogu dospjeti u okoliš raznim putovima (Slika 1) uključujući ispuštanje pročišćene otpadne vode, curenje iz odlagališta otpada, septičkih jama i kanalizacije, otjecanje iz životinjskog otpada i zemljišne primjene stajskog gnojiva. Iako fizikalni i biološki procesi koji se odvijaju u vodenom okolišu mogu dovesti do razgradnje mnogih farmaceutskih spojeva otkrivene su određene koncentracije ljudskih i veterinarskih farmaceutskih spojeva i njihovih metabolita u površinskim i podzemnim vodama te vodi za piće.⁵



Slika 1. Shematski prikaz dospijevanja farmaceutika u vodu

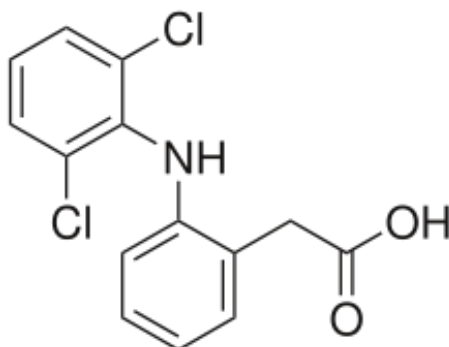
Potencijalno štetan učinak farmaceutika i njihovih aktivnih metabolita na okoliš, kao i njihova ekotoksikološka svojstva nisu dovoljno poznati, pa su oni svrstani u skupinu „novih onečišćivala“ za koje zasad nije ozakonjena maksimalna dopuštena koncentracija u okolišu.⁶ Prioritetne tvari (*engl.* priority substances) podrazumijevaju čitavu skupinu spojeva na kojoj se nalaze industrijske kemikalije, sredstva za zaštitu bilja i spojevi teških metala koji predstavljaju značajni rizik za ili putem vodenog okoliša. Popis prioritarnih tvari u području

vodne politike uspostavljen je 2000. godine, te je do sada doživio jednu nadopunu 2008. godine a u prijedlogu nadopune direktive iz 2011.⁷ prvi puta se navode farmaceutici među 15 novo predloženih tvari. Među 4 predložena farmaceutika, jedan je i diklofenak. Zbog rizika od potencijalno negativnog utjecaja na okoliš Europska komisija, revizijom Direktive 2013/39/EU⁸ dodaje na tzv. „watch“ listu tvari čiji će se utjecaj pratiti u budućnosti, te po prvi put farmaceutike, među kojima i diklofenak (DCF). Među ostalim, i iz tog razloga osviještena je potreba za pronalaskom metode za obradu otpadnih voda koja bi bila učinkovita za uklanjanje zaostalih onečišćivala, među kojima i farmaceutika, ali i ekološki prihvatljiva. Kao obećavajuće metode pokazale su se kemijske metode i to napredni oksidacijski procesi (*engl. Advanced Oxidation Processes, AOP*).

2.1.1. Diklofenak

Diklofenak (Slika 2) je nesteroidini protu-upalni lijek. Budući da ga ljudski organizam dobro podnosi našao je svoju primjenu širom svijeta. Iako je diklofenak osjetljiv na fotorazgradnju zabilježena je njegova prisutnost u vodenom okolišu (rijeke, jezera) kao i u efluentima mnogih uređaja za obradu komunalne otpadne vode jer ga konvencionalni postupci za obradu otpadne vode ne mogu u potpunosti ukloniti. Zbog toga postoji potreba za istraživanjem novih metoda uklanjanja, ne samo diklofenaka i njegovih razgradnih produkata već i drugih farmaceutika koji također mogu biti opasni za ljude i okoliš.⁹

Nakon oralne primjene diklofenak se iz organizma eliminira u kratkom roku (poluvrijeme eliminacije oko 2h), a približno 65% oralne doze izlučuje se urinom u kojem je uz nepromijenjeni spoj identificirano i šest metabolita (Tablica 1).⁴



Slika 2. Strukturna formula diklofenaka

Tablica 1. Svojstva diklofenaka⁴

Molekulska formula	$C_{14}H_{12}Cl_2NO_2$
Molekulska masa	296.16 g mol ⁻¹
Topljivost u vodi	23.73 mg L ⁻¹ (25 °C)
Poluvrijeme eliminacije	2h
Izlučivanje	Putem žuči: 65% oralne doze izlučuje se u mokraći
Metaboliti u urinu	DFC, 5-OH-DFC, 4'-OH-DFC, 3'-OH-DFC, 4'-5-diOH-DFC, 4'-OH-5-Cl-DFC, 3'-OH-4'-CH3O-DFC

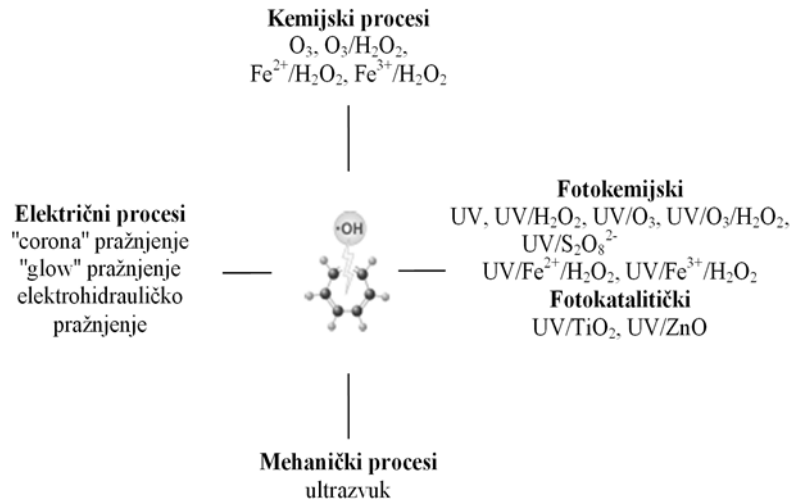
Zbog njegove česte uporabe, jedan je od najčešće detektiranih farmaceutika u okolišu i prirodnim vodama. Stoga, nameće se potreba za dodatnim pročišćavanjem obrađenih voda sa ciljem uklanjanja farmaceutika i drugih prioriternih tvari.⁷

2.2. METODE OBRADE OTPADNIH VODA

Obrada otpadnih voda može se provesti fizikalnim, kemijskim ili biološkim postupcima, a uobičajeni postupak obrade komunalnih voda podrazumijeva mehaničke i biološke procese¹⁰ koji su se pokazali uglavnom neučinkovitima za uklanjanje onečišćivala kao što su farmaceutici. Primjenom fizikalnih postupaka iz otpadne se vode uklanjaju sastojci bez odvijanja kemijskih reakcija. Najčešće su to postupci filtracije, adsorpcije i taloženja, koji se temelje na fizikalnim čimbenicima filtrabilnosti, adsorpcijskom afinitetu prema adsorbensu, odnosno svojstvu taloženja sastojaka iz otpadne vode. Ako se u nekom od uobičajenih postupaka obrade otpadne vode dodaju kemijska sredstva kojima se odvijanjem kemijskih reakcija intenzivira odstranjivanje onečišćivala prisutnih u obliku suspendiranih čestica ili otopljenih organskih sastojaka, voda se obrađuje fizikalno-kemijskim postupkom. Biološki postupci su utemeljeni na uporabi mikroorganizama, a u odnosu na fizikalno-kemijske metode, biološki način obrade je prihvatljiviji zbog ekonomičnosti i ekološke prihvatljivosti.¹¹ Pored konvencionalnih metoda obrade, napredni oksidacijski procesi (*engl. Advanced Oxidation Processes - AOPs*) su jedna od mogućih tehnologija obrade takvoga tipa otpadnih voda. Prednost AOP-a pred ostalim kemijskim procesima obrade leži u tome da prilikom razgradnje onečišćivala pa sve do mineralizacije istog nastaje vrlo malo ili gotovo ne nastaje sekundarni otpad.¹²

2.2.1. Napredni oksidacijski procesi

Uporaba klasičnih kemijskih metoda za obradu otpadnih voda je ograničena kako zbog ekonomskih čimbenika, tako i zbog prisutnosti mnogih toksičnih tvari koje nastaju procesima oksidacije i redukcije.¹³ Zbog toga se danas uvelike istražuje primjena naprednih oksidacijskih procesa, kao alternative klasičnim kemijskim procesima. Najveća prednost AOP-a pred ostalim procesima obrade, biološkim, fizikalnim i klasičnim kemijskim, je u tome što su to razgradni procesi koji dovode do mineralizacije organskih onečišćivala u otpadnim vodama uz malo ili gotovo nikakvo nastajanje sekundarnog otpada. AOP-ima nastaju kemijske vrste kratkog vremena poluraspada koje imaju vrlo visoku oksidacijsku moć. To su prvenstveno hidroksilni radikali, $\bullet\text{OH}$, koji su glavna oksidacijska kemijska vrsta u ovim procesima.^{12,13}

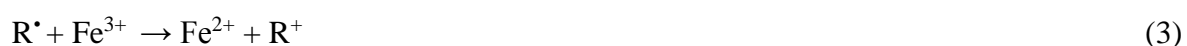


Slika 3. Shematski prikaz naprednih oksidacijskih procesa i njegovih kombinacija

Općenito, OH radikali mogu nastati pod utjecajem kemijske, električne, mehaničke ili energije zračenja, pa se tako i AOP-i mogu podijeliti na kemijske, fotokemijske i fotokatalitičke, mehaničke i električne procese (Slika 3).^{14,15} Fotokemijski i fotokatalitički procesi uključuju nastajanje OH radikala primjenom UV zračenja uz prisutnost ili oksidansa (ozona i/ili vodikovog peroksida) ili katalizatora (titanov dioksid, cinkov oksid, itd.). OH radikali mogu nastati i uslijed mehaničke energije (ultrazvuk), kao i uslijed upotrebe električne energije (visokonaponsko električno pražnjenje u kapljevitom mediju koje uključuje razne vrste pražnjenja: "corona", "glow", itd).^{12,13,15}

2.2.2. Fenton i Fentonu slični procesi

Najpoznatiji i najistraživaniji napredni oksidaciji proces je svakako Fenton proces. Fenton proces temelji se na oksidaciji Fenton reagensom (oksidativna mješavina vodikovog peroksida i Fe^{2+} soli kao katalizatora). Mehanizam djelovanja Fenton reagensa je sljedeći :



Razgradnja organskih molekula odvija se prema vrlo složenom mehanizmu koji uključuje oksidaciju hidroksilnim radikalima, direktnu oksidaciju vodikovim peroksidom i oksidaciju s drugim radikalskim vrstama te međusobne reakcije između organskih radikala.



Bez prisutstva Fe^{2+} iona ne dolazi do reakcije stvaranja hidroksilnih radikala. Kod Fentonu sličnih procesa umjesto Fentonovog reagensa koriste se kombinacija vodikovog peroksida i Fe^{3+} soli ili elementarnog željeza (Fe^0). Kombinacija Fe^{3+} soli i H_2O_2 također se pokazala uspješnom pri obradi otpadnih voda opterećenih organskim tvarima. Fe^{3+} ion služi kao katalizator pri nastajanju hidroksilnih radikala iz H_2O_2 .¹⁶

Posebno zanimljiva vrsta procesa jesu foto-Fentonovi procesi u kojima se, u prisustvu svjetlosti, pomoću željezovih soli aktivira vodikov peroksid, pri čemu nastaje hidroksil radikal koji reagira sa molekulom onečišćivala. U foto-Fenton procesima najviše se koristi UV zračenje (254 nm, 310 nm, 365 nm), prirodna sunčeva svjetlost i simulirana sunčeva svjetlost (330-580 nm), a kao izvori zračenja najčešće se koriste živine lampe srednjeg i visokog intenziteta, fluorescentne lampe, simulatori sunčeve svjetlosti i parabolični reaktori.¹⁷

Nakon završetka obrade Fentonovim procesom, ovisno o zahtjevima kvalitete obrađene vode potrebno je iz vode ukloniti zaostalo željezo. Najbolji se rezultati obrade voda Fentonovim procesom postižu u kiselom pH području, te postoji potreba za podešavanjem pH vrijednosti obrađene vode. Ovi nedostaci Fentonovog procesa mogu se prevladati korištenjem čvrstog katalizatora, tj. željeza na nosačima, te tada govorimo o heterogenim procesima Fentonovog tipa. Kao nosači željeza najčešće se koriste gline, silika ili zeoliti te se omogućuje odvijanje procesa u neutralnom pH području bez prisutstva Fe iona u otopini.¹⁸

U ovom radu korišten je $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ zeolit kao nosač Fe iona.

2.2.3. Zeoliti

Zeoliti su hidratizirani, mikroporozni, kristalični alumosilikati koji sadrže katione alkalijskih i zemnoalkalijskih metala (npr. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Na temelju kristalne strukture dijele se na vlaknaste, pločaste i kubične kristale od kojih posljednje dvije grupe imaju najveći potencijal za industrijsku primjenu.¹⁹

Zeolite možemo definirati kao aluminosilikatne minerale koje karakterizira struktura koja sadrži:

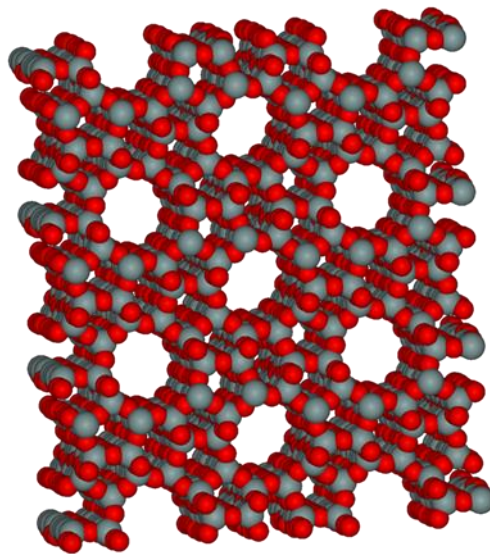
- trodimenzionalni okvir nastao spajanjem povezanih TO_4 tetraedara ($\text{T}=\text{Si}$, $\text{Al}\dots$) na način da svaki kisik dijele dva T atoma
- kanale i šupljine sa molekularnim veličinama koje mogu "ugostiti" katione, vodu te druge molekule i soli

Mikroporozna struktura zeolita mora biti „otvorena“ te dovoljno stabilna kako bi se mogao odvijati prijenos tvari između površine i pora/unutrašnjosti kristala.

Silicij se može smatrati glavnim ili ključnim elementom u strukturi zeolita. Element koji će zamijeniti atom silicija, mora zadovoljiti tetraedasku koordiniranost sa kisikom. Aluminij je element koji najlakše zamjenjuje atome silicija. Postoji minimum za Si/Al omjer u zeolitu te iznosi $\text{Si}/\text{Al}=0.5$, no gornje granice nema. Prema porijeklu zeoliti mogu biti prirodni i sintetski. Svojstva koja zeolitima daju mogućnost da se upotrebljavaju kao katalizatori u industrijskim procesima su niska gustoća i veliki slobodni volumen nakon dehidracije, visok hidrationski stupanj, mogućnost izmjene kationa, sorpcijska svojstva, katalitička svojstva, jednolični molekularni kanalići, visoka selektivnost i mogućnost podešavanja kiselosti.^{19,20}

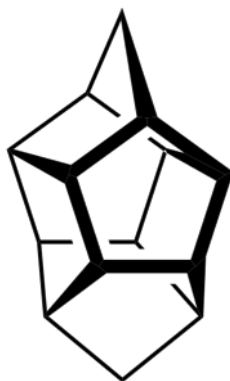
2.2.3.1. ZSM-5 zeolit

ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) je sintetski aluminosilikatni zeolit koji spada u pentasilnu skupinu zeolita prema struktura. Kemijska formula ZSM-5 zeolita je $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-x}16\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 27$). Si/Al omjer > 12 te spada u skupinu zeolita sa visokim Si/Al omjerom. Patentiran je 1975. godine od strane Mobil Oil Company, te se naširoko koristi u petrokemijskoj industriji kao heterogeni katalizator za reakcije izomerizacije ugljikovodika.



Slika 4. Molekulska struktura ZSM-5 zeolita; vidljive su dobro definirane pore i kanalići zeolita²¹

Struktura ZSM-5 (Slika 4) sastoji se od pentasilnih jedinica (Slika 5) povezanih mostovima od kisikovih atoma te na taj način tvore pentasilne lance. Pentasilna jedinica sastoji se od osam petereokuta (petočlanih prstenova). U tim prstenovima vrhove čine Al ili Si te se pretpostavlja da atom kisika spaja vrhove peterokuta. Pentasilni lanci su međusobno povezani kisikovim mostom, te tvore valovite ploče sa 10-prstenovih rupa.²¹



Slika 5. Pentasilna jedinica ZSM-5 zeolita²¹

ZSM-5 karakterizira visoki Si/Al omjer (> 12), a za svaku zamjenu Si^{4+} kationa sa Al^{3+} kationom, nužan je jedan pozitivni naboj kako bi materijal ostao neutralan. Kada se koristi proton (H^+) kao kation, tada materijal postaje vrlo kiseli, i to proporcionalno udjelu Al iona. Pravilna struktura i kiselost čine ga pogodnim za katalizu kiselih reakcija kao što je izomerizacija i alkilacija ugljikovodika. ZSM-5 se također koristi i kao nosač katalizatora, za različite svrhe, a među ostalim i kao nosač Fe iona za heterogeni Fenton proces.

Priprema katalizatora ionskom izmjenom svrstava se u kategoriju suvremenih načina pripremanja katalitičke mase. Metoda se zasniva na zamjeni iona nekog materijala ionima druge vrste istog naboja iz otopine, odnosno anionima ili kationima, u reverzibilnoj kemijskoj reakciji između najmanje dvije faze, pri čemu može biti prisutno više faza i grupa koje se izmjenjuju. U katalizi se najčešće zamjenjuju kationi nosača kationima aktivne komponente. Na taj način se aktivna vrsta fiksira na neku postojeću strukturu na način da se osigurava i kvalitetna raspodjela aktivne komponente na nivou atoma (ioni, atomi, klasteri itd.). Glavna karakteristika ove metode je mogućnost upravljanja koncentracijom, prirodom i raspodjelom komponente uz zadržavanje strukture katalizatora/nosača.²²

Kalciniranje je toplinski postupak koji se provodi pri temperaturi od 623 - 1023 K pri čemu dolazi do kemijskih i fizičkih promjena katalizatora.

Postupkom kalciniranja može se postići:

- razgradnja zaostalih pomoćnih kemikalija na nove faze ili plinovite produkte
- pregrađivanje ili prekristalizacija čvrste faze katalizatora
- reakcija između aktivne komponente i nosača
- povećanje poroznosti uslijed razvoja plinova
- pri višim temperaturama sinteriranjem nastaje konačna struktura katalizatora²³

2.2.4. Vodikov peroksid (H₂O₂)

Vodikov peroksid je jedan od najsvestranijih, najpouzdanijih i okolišu najprihvatljivijih oksidansa. Vodikov peroksid jako je oksidacijsko sredstvo i može se, pored ostalog, koristiti i za uklanjanje prirodnih organskih tvari prisutnih u niskim koncentracijama u otpadnoj vodi.²⁴ Međutim, vodikov peroksid nije podjednako učinkovit za oksidaciju složenih spojeva. U kombinaciji s drugim reagensima (O₃) ili izvorom UV zračenja, učinkovitost vodikovog peroksida značajno se povećava. Pod djelovanjem UV zračenja valnih duljina manjih od 300 nm, dolazi do fotolize vodikovog peroksida i formiranja dva •OH radikala po apsorbiranom fotonu (jednadžba 7)¹²



Upotreba vodikovog peroksida kao oksidansa donosi mnogo prednosti u odnosu na ostale kemijske i fotokemijske postupke u obradi voda. On je tržišno dostupan, termički stabilan, njegovim raspadom ne nastaju neki novi štetni nusprodukti nego samo voda i kisik, postoji mogućnost skladištenja in-situ, dobro se otapa u vodi, ne postoji problem prijenosa masa plinovima, zahtjeva minimalne kapitalne investicije, predstavlja jeftin izvor •OH radikala, te je proces korištenja jednostavan. Brojna istraživanja pokazala su da H₂O₂ može oksidirati organska onečišćenja u prisutnosti željeza. Ovi procesi su u literaturi poznati kao „heterogeni Fenton procesi“.²⁵

2.3. FOTOKATALITIČKI PROCESI

Primjena fotokatalitičkih procesa u zaštiti okoliša nova je metoda i još uvijek je u začetku. Međutim ova metoda pobuđuje stalan interes znanstvene i stručne javnosti i može se očekivati da će u skoroj budućnosti fotokatalitički procesi, koji se smatraju naprednim oksidacijskim procesima, imati sve važniju ulogu u ukupnoj strategiji zaštite okoliša. Fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori. Katalizirana fotoliza ili kataliza fotokemijske reakcije označava povećanje učinkovitosti fotokemijskih reakcija zbog neposredne ekscitacije fotokemijski aktivnih reaktanata ili katalizatora. Ako se početna fotoaktivacija zbiva na katalizatoru, a zatim fotoaktivirani katalizator reagira s adsorbiranom molekulom, tada govorimo o aktiviranoj fotoreakciji. U tom slučaju, heterogena fotokataliza izravno upućuje na poluvodičke fotokatalizatore ili na poluvodičke "fotoaktivatore". Poluvodiči se mogu pobuditi svjetlošću energije veće od energije zabranjene vrpce, pri čemu nastaju parovi elektron–šupljina. Općenito se razlikuju dva načina rada fotokatalitičkih reakcija s obzirom na intenzitet UV-zračenja. Prvi način rada odnosi se na intenzitet do 25 mW cm^{-2} , a drugi na veće intenzitete. U prvom režimu parovi elektron–šupljina troše se znatno brže kemijskim reakcijama nego rekombinacijom, a u drugom načinu rada dominantna je rekombinacija. Kako je širina zabranjene zone poluvodičkih fotokatalizatora od 2,8 do 3,2 eV, najprikladnija valna duljina zračenja nalazi se u UV-području. Obično se upotrebljavaju UV-lampe kontinuiranog zračenja u dijelu spektra UV-A s maksimumom valne duljine između $\lambda = 300$ i 370 nm . Prema dosadašnjim istraživanjima TiO_2 fotokatalizator pokazao se vrlo učinkovitim katalitičkim materijalom za razgradnju različitih organskih i anorganskih spojeva prisutnih u okolišu, posebice postojanih organskih spojeva.²⁶

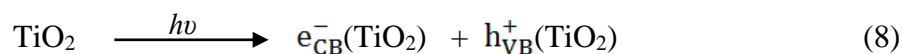
2.3.1. Titanov dioksid (TiO_2)

Titanov dioksid je najčešće korišten fotokatalizator zbog njegove niske cijene, kemijske i termičke stabilnosti, niske toksičnosti te relativno visoke katalitičke aktivnosti.²⁷ Titanov (IV) oksid ili titanov dioksid u prirodi se pojavljuje u tri polimorfne modifikacije: rutil, anatas i brukit (Slika 6). Rutil i anatas kristaliziraju u tetragonalnom kristalnom sustavu dok brukit kristalizira u rompskom kristalnom sustavu.



Slika 6. Polimorfne modifikacije TiO₂ (s lijeva na desno: rutil, anatas, brucit)

Primijećeno je da TiO₂ ima veliku fotokatalitičku aktivnost u UV spektru, te da može razgraditi većinu organskih onečišćivala u zraku i vodi. Od tri polimorfne modifikacije TiO₂ anatas je pokazao najveći potencijal u području fotokatalize.²⁸ Najvažnije svojstvo TiO₂ koje ga čini dobrim fotokatalizatorom je to da je on poluvodič. Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Te su dvije vrpce odijeljene energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energijske nivoe, a naziva se zabranjena zona, E_g. Pri sobnoj je temperaturi malo elektrona termički pobuđeno iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Kada se poluvodički materijal, npr. TiO₂, izloži djelovanju fotona energije $h\nu$, koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča (npr. cca 3,2 eV za anatasni oblik TiO₂), elektron e_{CB}^- se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina, h_{VB}^+ , kao što je prikazano jednačbom (8).²⁶



Prelazak elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ima za posljedicu pojavu pozitivnih šupljina u valentnoj vrpci, koje mogu migrirati na površinu poluvodiča i djelovati kao jaki oksidacijski agensi. S druge strane, višak elektrona u vodljivoj vrpci omogućava da se poluvodič nakon aktivacije može ponašati i kao redukcijsko sredstvo. Stvoreni parovi elektrona i šupljina mogu migrirati do površine katalizatora, gdje su elektroni slobodni za procese redukcije, dok su šupljine slobodne za oksidacijske procese.

Pored ovih direktnih procesa razgradnje, postoje i indirektni, koji se odvijaju preko hidroksilnih radikala. Foto nastali elektroni se mogu vezati za adsorbirani kisik i stvoriti superoksidni anion, koji zatim u reakciji daje hidroksilne radikale. Nastali radikali mogu brzo i neselektivno reagirati s prisutnim organskim onečišćenjima u vodenoj otopini.²⁹

2.3.2. Sunčevo zračenje

Sunčevo zračenje koje dolazi do Zemljine atmosfere naziva se ekstraterestičkim zračenjem. Na putu kroz Zemljinu atmosferu Sunčevo zračenje slabi zbog raspršenja na molekulama plinova, na česticama prašine i dima, apsorbira se zbog interakcije s molekulama te apsorbira i raspršuje na oblacima. Sunčev spektar koji dopijeva na površinu Zemlje je u intervalu valnih duljina 300 nm do 2,5 μ m. Dakle, Sunce površinu zemlje ozračuje dijelom u UV-B području, UV-A području, vidljivom i infracrvenom području. Ovo područje UV-A i UV-B zračenja posebno je interesantno za heterogene fotokatalitičke procese s titanovim dioksidom kao fotokatalizatorom, jer ima dovoljnu energiju za aktivaciju titanova dioksida. UV dio Sunčeva spektra koji dopijeva na Zemljinu površinu čini 3-5% ukupnog Sunčeva zračenja na horizontalnu plohu. Samo Sunčevo zračenje, odnosno njegov UV dio spektra, nedovoljan je da aktivira proces razgradnje organskih tvari u vodi. Međutim, u međudjelovanju s poluvodičkim heterogenim fotokatalizatorima UV dio Sunčeva spektra uspijeva aktivirati proces razgradnje organskih tvari.³⁰

2.4. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA

Statistička metoda planiranja eksperimenata (engl. *Design Of Experiment*, DOE) koristi se u svrhu dobivanja maksimalno mogućih količina informacija iz relativno malog broja eksperimentalnih podataka. Izuzetno je značajna kod dobivanja podataka o međudjelovanju faktora i djelovanju cijelog sustava čime se smanjuje broj eksperimenata jer se predviđa ponašanje povezanih faktora u širokom rasponu vrijednosti i nije potrebno ispitivati sve moguće kombinacije. Ovom metodom obuhvaćena su oba problema eksperimentiranja: plan eksperimenta i statistička obrada rezultata. No, DOE se može pravilno upotrebljavati samo ukoliko je problem poznat, analiza je isplanirana, prepoznaje se razlika između praktične i statističke važnosti te je određen raspored provođenja eksperimenata.³¹

2.4.1. Metoda odzivnih površina

Metoda odzivnih površina (engl. *Response Surface Methodology*, RSM) važan je alat za statističko planiranje eksperimenata (DOE). RSM-om se opisuje pretpostavljena nelinearna ovisnost odziva o ulaznim parametrima procesa i njihovim međudjelovanjima. Zbog toga se RSM koristi kada je u preliminarnim istraživanjima utvrđeno postojanje složenih odnosa između jedne ili više odzivnih veličina i ispitivanih faktora procesa. Preliminarno istraživanje, koje utječe na odluku o primjeni metode odzivnih površina, provodi se na temelju faktorskih planova ili ispitivanjem utjecaja promjenom jedne varijable na mjerenu veličinu pri čemu su ostali parametri procesa konstantni. Metodom odzivnih površina se, za razliku od linearnih modela faktorskih planova, opisuje pretpostavljena nelinearna ovisnost odziva o ulaznim parametrima procesa i njihovim međudjelovanjima. Na temelju rezultata istraživanja, grafički prikaz rezultata određenog raspona vrijednosti ulaznih faktora procesa na odziv ima oblik trodimenzionalne zakrivljene plohe.

Provedba RSM-a započinje izborom eksperimenata i provedbom plana eksperimenata. Provedbom planiranih eksperimenata dobivaju se određeni podaci o ispitivanom sustavu. Dobiveni podaci matematički se obrađuju i radi se procjena utjecaja parametara, te pregled njihovih predznaka i reda veličina. Na temelju tih informacija zna se kako treba djelovati na promatrani sustav s ciljem poboljšavanja odziva, tj. vrijednosti mjerene veličine. Prilikom razvoja modela, za početni statistički model, najčešće se uzima potpuni model koji uključuje

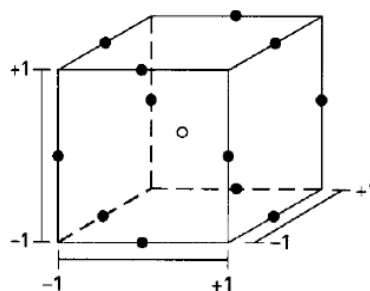
sve glavne utjecaje i međudjelovanja. U posljednjem koraku primjenjuje se analiza varijance za formalno testiranje značaja glavnih utjecaja i međudjelovanja.

RSM se primjenjuje za sljedeća istraživanja:

- optimiranje procesa, određivanje vrijednosti faktora pri kojima se ostvaruje najbolja ili tražena vrijednost odziva
- utvrđivanje vrijednosti faktora procesa koji zadovoljavaju određene procesne uvjete rada s obzirom na ciljani raspon vrijednosti
- modeliranje procesa, odnosno matematičko kvantificiranje odnosa faktora procesa i odziva³¹

2.4.2. Box-Behnkenov eksperimentalni plan

RSM se može provesti primjenom Box-Behnkenovog eksperimentalnog plana koji nije baziran na punom faktorskom planu eksperimenata, tj. ne sadrži točke na vrhovima kocke (Slika 7). U ovom planu eksperimenata kombinacije razina faktora čine glavna stanja eksperimenta, koja su na polovicama stranica eksperimentalnog prostora, uz centralnu točku. Prednost uporabe ovakvog plana eksperimenta jest ograničenje eksperimentalnog prostora onemogućavanjem izvođenja pokusa na vrhovima eksperimentalnog prostora (primjerice vrijednosti faktora +1,+1) te smanjeni broj razina svakog faktora, a time i smanjeni broj eksperimenata. Smanjeni broj eksperimenata je prednost kod modela do 4 uključena faktora.³²



Slika 7. Box-Behnkenov eksperimentalni plan

Primjenom Box-Behnkenovog eksperimentalnog plana u ovom radu će se razvijati četiri parametra na tri razine (+1, 0, -1). Dobiveni eksperimentalni podaci statistički se obrađuju i razvija se jednadžba drugog reda koja predstavlja empirijski model za opisivanje odzivne površine.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (9)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

Prilikom izvođenja rada korištene su sljedeće kemikalije:

- MODELNO ONEČIŠĆIVALO:
 - Diklofenak-natrijeva sol, Sigma- Aldrich, p.a.

- POMOĆNE KEMIKALIJE:

→ oksidans:

- vodikov peroksid H_2O_2 , w=30%, Kemika

→ za podešavanje pH vrijednosti:

- Sulfatna kiselina, H_2SO_4 , 96%, Kemika
- Natrijeva lužina, NaOH, Kemika, p.a.

→ mobilne faze HPLC-a:

- Metanol, CH_3OH , HPLC čistoća, J.T.Baker
- Demineralizirana voda, vodljivost $<0,1\mu S/cm$
- Fosfatna kiselina, H_3PO_4 , 85%, Fluka, p.a.

→ set reagensa za određivanje KPK; LCK 514, Lange

→ set reagensa za određivanje BPK; LCK 554, Lange

- KEMIKALIJE ZA PRIPREMU KOMPOZITNOG FOTOKAZALIZATORA

- titanov dioksid, TiO_2 , Evonik P-25
- zeolit NH_4ZSM5 , Zeolyst International
- željezo (II) sulfat - heptahidrat
- etanol C_2H_5OH , apsolutni, SigmaAldrich
- titanov(IV)izopropoksid, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, 97%, SigmaAldrich
- perklorna kiselina, $HClO_4$, 70% p.a., Kemika
- tetraetilortosilikat, $Si(OC_2H_5)_4$, 99% GC čistoća, SigmaAldrich
- klorovodična kiselina, HCl, 37% p.a., Gram Mol
- Levasil® 200/30, Obermeier

3.2. INSTRUMENTI I ANALITIČKE METODE

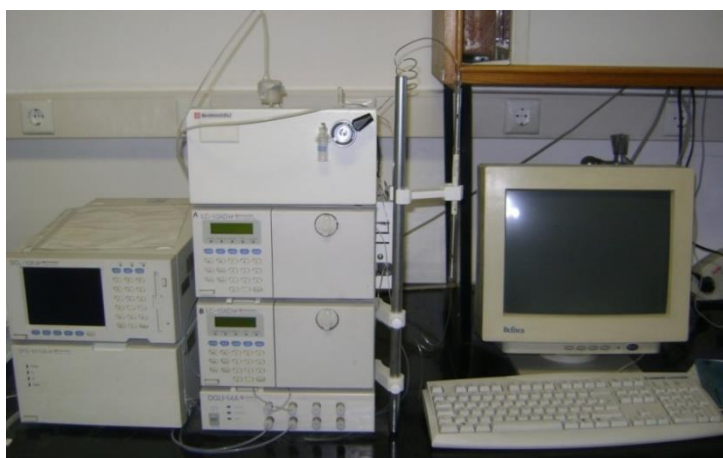
3.2.1. Tekućinskakromatografija visoke djelotvornosti (HPLC)

Za određivanje koncentracije diklofenaka u uzorku korišten je tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti (HPLC), Serije 10, Shimadzu, detektora s nizom dioda (DAD) (Slika 8). Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti je tehnika koja je zastupljena u analitičkim laboratorijima gotovo svih znanstvenih i gospodarskih grana. Uspješno se primjenjuje za odjeljivanje i kvalitativno i kvantitativno određivanje različitih organskih spojeva u kapljevitoj fazi.

HPLC sustav sastoji se od komore za miješanje otapala, pumpe i otplinjača (degazera), sustava za unošenje uzorka, kolone, detektora, te sustava za obradu podataka. Kolona je centralni dio kromatografskog sustava, zatvorena je cijev napunjena nepokretnom fazom na kojoj se odvija razdvajanje komponenata.

Princip rada HPLC-a: crpka ubacuje pokretnu fazu u stupac pod visokim tlakom stalnom brzinom (0,1-10 mL/min), a uzorak se automatskim dodavanjem unosi u sustav za injektiranje, tzv. petlju u kojoj se održava stalni tlak. Otapalo prolazi kroz injektor te nosi uzorak u kolonu. Za detekciju rezultata mogu se koristiti razni detektori, a u ovom radu je korišten detektor s nizom dioda (*DAD-Diode Array Detector*).

U ovom radu korištena je Mecherey-Nagel nucleosil C18 kolona 250×4,6 mm sa silikatnim punjenjem od 5 mikrona. Kao mobilne faze koristio se metanol i fosfatni pufer u omjeru 60:40.



Slika 8. HPLC uređaj, Shimadzu serije 10

3.2.2. pH metar

Za podešavanje pH vrijednosti korišten je pH metar Handylab pH/LF, SCHOTT INSTRUMENTS GmbH, Njemačka (Slika 9). pH metar se sastoji od specijalne sonde za mjerenje (staklene elektrode) spojene na elektronski metar koji mjeri i prikazuje izmjerenu pH vrijednost. Sonda pH metra mjeri pH vrijednost kao aktivnost vodikovih iona koji okružuju njezin okrugli završetak. Sonda proizvodi malu voltažu (oko 0,06 volta po jedinici pH) što se mjeri i pokazuje kao pH vrijednost pomoću pH metra.



Slika 9. pH metar, Schott Instruments

3.2.3. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika je količina kisika potrebna za potpunu oksidaciju organskih i anorganskih tvari u otpadnoj vodi. Može se mjeriti po titrimetrijskoj refluks metodi ili prema kolorimetrijskoj metodi. U našoj analizi kemijska potrošnja kisika određivala se kolorimetrijski pomoću seta reagensa LCK 514, *Lange* i korištenjem spektrofotometra *DR 2800*, *Hach Langes* prijenosnim termoblokom koji je prikazan na Slici 10.



Slika 10. DR 2800 spektrofotometar, Hach Lange s prijenosnim termoblokom

3.2.4. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK)

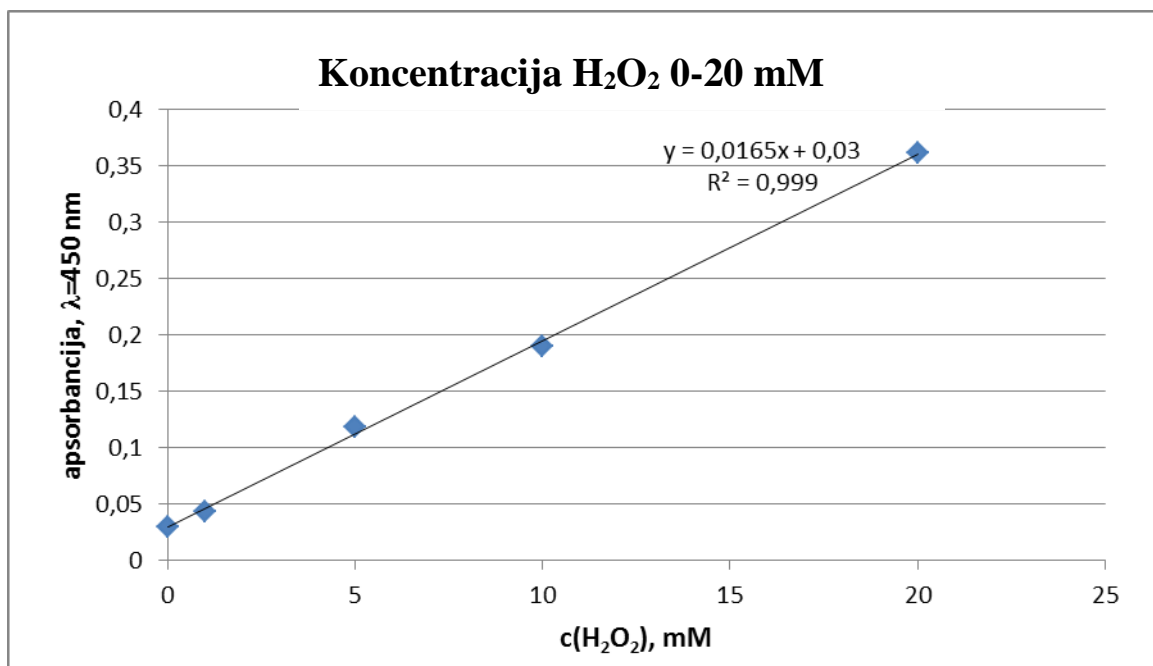
Biokemijska potrošnja kisika je količina kisika koja je potrebna da se izvrši biokemijska oksidacija prisutnih biološki razgradljivih sastojaka vode. BPK vrijednost predstavlja količinu kisika koju potroše mikroorganizmi pri prirodnom aerobnom samopročišćavanju u vodi. U praksi se određuje ili potpuna BPK ili za period od 21 dan (BPK₂₁), ali kako je proces najintenzivniji prvih pet dana, najčešće se određuje vrijednost za 5 dana (BPK₅). Postupak uključuje pripremu otopine koja sadrži aerobnu bakteriju i miješanje sa uzorkom nakon čega slijedi petodnevna inkubacija na 20 °C. Prilikom izvođenja postupka korišten je set reagensa LCK 554, Lange te je kisik mjereno prije i nakon inkubacije pomoću DR 2800, Hach Lange spektrofotometra prikazanog na Slici 11.



Slika 11. Inkubator i DR 2800 spektrofotometar, Hach Lange

3.2.5. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije H_2O_2

Koncentracija vodikovog peroksida određivana je spektrofotometrijski metavanadatnom metodom. U određeni volumen zakiseljene 0.06 M otopine amonij metavanadata dodamo uzorak iz reaktora, te razrijedimo sa destiliranom vodom. Dobivena crveno-smeđa otopina prenosi se u kvarcnu kivetu spektrofotometra te se mjeri apsorbancija pri $\lambda=450$ nm. Koncentraciju vodikovog peroksida određujemo na temelju baždarnog dijagrama (Slika 12)³³



Slika 12. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o koncentraciji H_2O_2

3.2.6. Simulator Sunčeva zračenja

U radu je korišten simulator Sunčevog zračenja model Oriel Research Arc Lamp Source, Newport, SAD (Slika 13) s varijabilnom snagom zračenja. Simulator se odlikuje kolimirajućom optikom. Izvor zračenja je visokotlačna ksenonska lampa Osram XBO/OFR snage 450 W (Njemačka). Na optičkom putu između izvora zračenja i reaktora nalazi se Newport "airmass" filter, odnosno selektivno propustan filter koji daje spektralni odziv zračenju slično Sunčevom. Intenzitet simuliranog Sunčevog zračenja u reaktoru je 125 mW/cm² a UV-A (365 nm) je 2,1 mW/cm². Korišten je šaržni fotoreaktor s vodenim plaštom, radnog volumena otopine od 90 mL.



Slika 13. Simulator sunčevog zračenja, Oriel

3.3. PLAN I DIZAJN EKSPERIMENTA

Serijom eksperimenata ispitivan je utjecaj odabranih procesnih parametara, početnog pH (X_1), koncentracije oksidansa (X_2), udijela FeSZM5 (X_3), te mase katalizatora (X_4). Za razvoj eksperimenta primijenjen je Box Behnken plan eksperimenta s četiri numeričke varijable na tri razine (Tablica 2) u kombinaciji s metodom odzivnih površina (RSM).

Tablica 2. Numeričke varijable i njihove razine korištene u Box Benkhenovom planu eksperimenta

Procesni parametar	Kodirana vrijednost	razina / raspon /vrste		
<i>Numerički</i>		-1	0	1
pH	X_1	4	5,5	7
[H ₂ O ₂], (mM)	X_2	0,5	2,75	5
FeZSM5, (%)	X_3	5	27,5	50
Katalizator, (mg)	X_4	150	825	1500

Za razvoj modela bilo je potrebno prirodne (nekodirane) nezavisne varijable prevesti u kodirane vrijednosti na razine odgovarajuće odabranom eksperimentalnom dizajnu, u ovom slučaju tri razine za numeričke varijable (-1, 0 i 1).

Veza između zavisnih varijabli i niza neovisnih varijabli kod metode odzivnih površina (RSM) obično se prikazuje slijedećom kvadratnom jednačbom:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon' \quad (10)$$

Gdje je: Y - odabrani odziv procesa (zavisna varijabla)

k – broj uzoraka

i, j – indeks podataka u uzorku

β_0 – nulti član(offsetterm)

$X_1 \dots X_k$ – kodirane nezavisne varijable

β_i – koeficijent linearnog utjecaja (prvog reda)

β_{ii} – koeficijent kvadratnog utjecaja (drugog reda)

β_{ij} – koeficijent interakcije

ε' – nasumična pogreška koja dozvoljava odstupanja između predviđene i mjerene vrijednosti.

Točnost modela izračunata je koeficijentom determinacije R-kvadrat (R^2) te analizom varijance (ANOVA). Razvoj plana, statistička analiza, ANOVA provedeni su korištenjem programskog paketa Design Expert STATISTICA, StatSoftInc., SAD. Optimalne vrijednosti procesnih parametara predviđene RSM modelom izračunate su pomoću programskog paketa Mathematica 10.0, Wolfram Research, SAD.

3.4. PROVEDBA EKSPERIMENTA

3.4.1. Priprema kompozitnog FeZSM5-TiO₂ katalizatora

Prvi korak pripreme kompozitnog katalizatora je priprema željezom modificiranog zeolita metodom suhe ionske izmjene. Katalizator je pripremljen intenzivnim miješanjem u tarioniku 5g NH₄ZSM5 zeolita sa 0,9g Fe(II)sulfata heptahidrata (Slika 14). Smjesa je potom stavljena na kalcinaciju u mufolnu peć tri sata pri 400 °C, a zatim još jedan sat na 600 °C.



Slika 14. Priprema željezom modificiranog zeolita

FeZSM-TiO₂ kompozit pripremljen je sol-gel postupkom. Prekursor, silikatni SOL 396W na bazi tetraetilortosilikata (TEOS) pripremljen je miješanjem 2 mL vode i 3,72 mL TEOS-a. Brzina miješanja mora biti dovoljno velika kako sustav ne bi bio dvofazni. Nakon 15 minuta miješanja, dodaje se 15,5 µL 36% kloridne kiseline koja pospješuje mješljivost, te se miješa slijedećih 45 minuta nakon čega sol treba biti proziran te se stavlja na hlađenje. Priprema titanovog SOL-a 397T provodi se miješanjem 10,5 ml 1F-sola i 1,5 mL prethodno pripremljenog silikatnog SOL 396W pri čemu dolazi do pojave žute boje. Zatim se dodaje 2,5 mL Levasil-a (komercijalni pripravak koji se koristi kao vezivo) i 10 mL etanola te se miješa 10 minuta. U sol suspenziju dodaje se ukupno 4 g različitih udjela TiO₂ i FeZSM5 prema Box-Behnkenplanu eksperimenta. Pripremaju se 3 kompozitna katalizatora sa različitim udjelima TiO₂ i FeZSM5 prema Tablici 3.

Tablica 3. Katalizatori različitih masenih udjela zeolita i TiO₂

ZEOLIT	TiO ₂
50 % (2 g)	50 % (2 g)
27,5 % (1,1 g)	72,5 % (2,9 g)
5 % (0,2 g)	95 % (3,8 g)

Sol suspenzije stavljaju se na ultrazvuk kako bi se čestice što bolje dispergirale. Homogene smjese izlijevaju se na polietilenske folije te suše. Nakon sušenja pripremljeni katalizatori se stružu, usitnjavaju te prikupljaju za daljnji rad (Slika 15).



Slika 15. Kompozitni katalizatori s različitim omjerom Fe/ZSM5

3.4.2. Razgradnja diklofenaka pod simuliranim Sunčevim zračenjem

U ovom radu istražena je mogućnost razgradnje modelne otopine farmaceutika diklofenaka pod utjecajem simuliranog Sunčevog zračenja. Modelna otopina diklofenaka pripremi se kvantitativnim prenošenjem 0,0318 g diklofenak-natrijeve soli u odmjernu tikvicu volumena 1 L u koju do oznake dolijemo ultračistu vodu. Množinska koncentracija tako pripremljene otopine iznosi 0,01 mM, što je ekvivalentno masenoj koncentraciji od 29,6 mg/L.

Eksperimenti su provedeni u staklenom reaktoru sa vodenim plaštem (Slika 16) ukupnog volumena 0,50 L. Prije svakog eksperimenta uzeto je 0,09 L otopine diklofenaka nakon čega je pH podešen na zadanu vrijednost korištenjem razrijeđene sumporne kiseline ili natrijeve lužine. Nakon podešavanja početne pH vrijednosti otopine diklofenaka dodaje se zadana masa katalizatora. Homogenost otopine osigurana je stalnim miješanjem reakcijske smjese pomoću magnetskog miješala. Temperatura reakcijske smjese održavana je na 25,0 (+/- 0,5) °C pomoću vodenog hlađenja.



Slika 16. Stakleni reaktor

Eksperiment se prvih 30 min. provodi u „mraku“ s ciljem postizanja apsorpcijske ravnoteže. Reakciju pokrećemo istovremenim dodatkom alikvota H₂O₂ te izlaganjem simuliranom Sunčevom zračenju. Uzimanje uzoraka provodilo se pomoću polipropilenske injekcije uz pomoć silikonske cjevčice. Nakon uzorkovanja uzorci su se profiltrirali kroz filter za injekcije MN Chromafil Syringe Filter veličine pora 0,45 μm, kako bi se osigurala čistoća uzoraka za daljnju analizu. Svaki eksperiment traje 90 min., uzorak se uzima prije početka reakcije, u 5., 10., te 15. min., a nakon toga svakih 15 min., da bi se HPLC analizom odredila koncentracija diklofenaka, te TOC analizom sadržaj ukupnog organskog ugljika na kraju pojedinog

eksperimenta. Nakon završetka eksperimenta preostala otopina se filtrira kako bi izdvojili katalizator iz suspenzije i proveli desorpciju.

Desorpcija se provodi na način da se odvaga korištenog katalizatora dodaje u ultračistu vodu, te se pH vrijednost podešava na 8. Proces se vodi 30 minuta uz stalno praćenje pH vrijednosti, i prema potrebi, korigiranje istog. Nakon završetka procesa desorpcije uzeti su uzorci za HPLC analizu.

Nakon iznalaženja optimalnih uvjeta za istraživani reakcijski sustav, pri iznađenim uvjeti proveden je set eksperimenata za praćenje kinetike uklanjanja onečišćenja te ekoloških pokazatelja kvalitete vode. Eksperimenti su provedeni do određenog vremena, nakon čega je eksperiment prekidan te su se prikupljali i pripremali uzorci za spektrofotometrijsko određivanje H_2O_2 i HPLC, KPK i BPK₅ analize.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj rada bio je obraditi modelnu otpadnu vodu diklofenaka fotokatalitičkim procesom uz simulirano Sunčevo zračenje. Testiran je utjecaj procesnih parametara: pH, udio FeZSM5, koncentracija H₂O₂, masa katalizatora na učinkovitost uklanjanja diklofenaka pomoću dizajna eksperimenata i metode odzivnih površina. U tu svrhu izrađen je Box-Behnken eksperimentalni plan sa četiri numeričke varijable na tri razine. Raspon vrijednosti istraživanih procesnih parametara dan je u Tablici 2 sa kodiranim i stvarnim vrijednostima. Box-Behnken planom eksperimenata dobivena je matrica od 27 eksperimenata sa različitim kombinacijama faktora. Prema dobivenoj matrici provedeni su eksperimenti prema ranije opisanom postupku. Kao odziv istraživanoga procesa, praćen je postotak uklanjanja DCF-a. Nakon višeregresijske analize (RSM) matrice dizajna i odziva procesa (izmjerena postotka uklanjanja diklofenaka) kao rezultat dobiva se polinom, tj. jednadžba drugoga reda koja predstavlja model koji nam služi za predviđanje ponašanja istraživanog sustava:

$$Y = 98,11 - 6,09X_1 - 0,83X_1^2 - 0,44X_2 - 4,37X_2^2 - 2,49X_3 - 0,62X_3^2 + 23,18X_4 - 22,87X_4^2 + 0,11X_1X_2 - 0,55X_1X_3 + 15,32X_1X_4 + 0,53X_2X_3 - 0,73X_2X_4 + 5,73X_3X_4 \quad (11)$$

gdje je Y postotak uklanjanja diklofenaka, a X_1 , X_2 , X_3 i X_4 su zadane vrijednosti za četiri neovisne ispitivane varijable, odnosno pH, koncentraciju H₂O₂, udio zeolita u katalizatoru i masu katalizatora.

Analiza varijance (ANOVA) predstavlja važan test za procjenu sposobnosti razvijenog modela za opisivanje varijabilnosti podataka odnosno njihove značajnosti (signifikantnosti). Stoga je kao prvi korak analize RSM modela provedena ANOVA, a rezultati analize su predstavljeni numerički (Tablica 4) i grafički. (Slika 17).

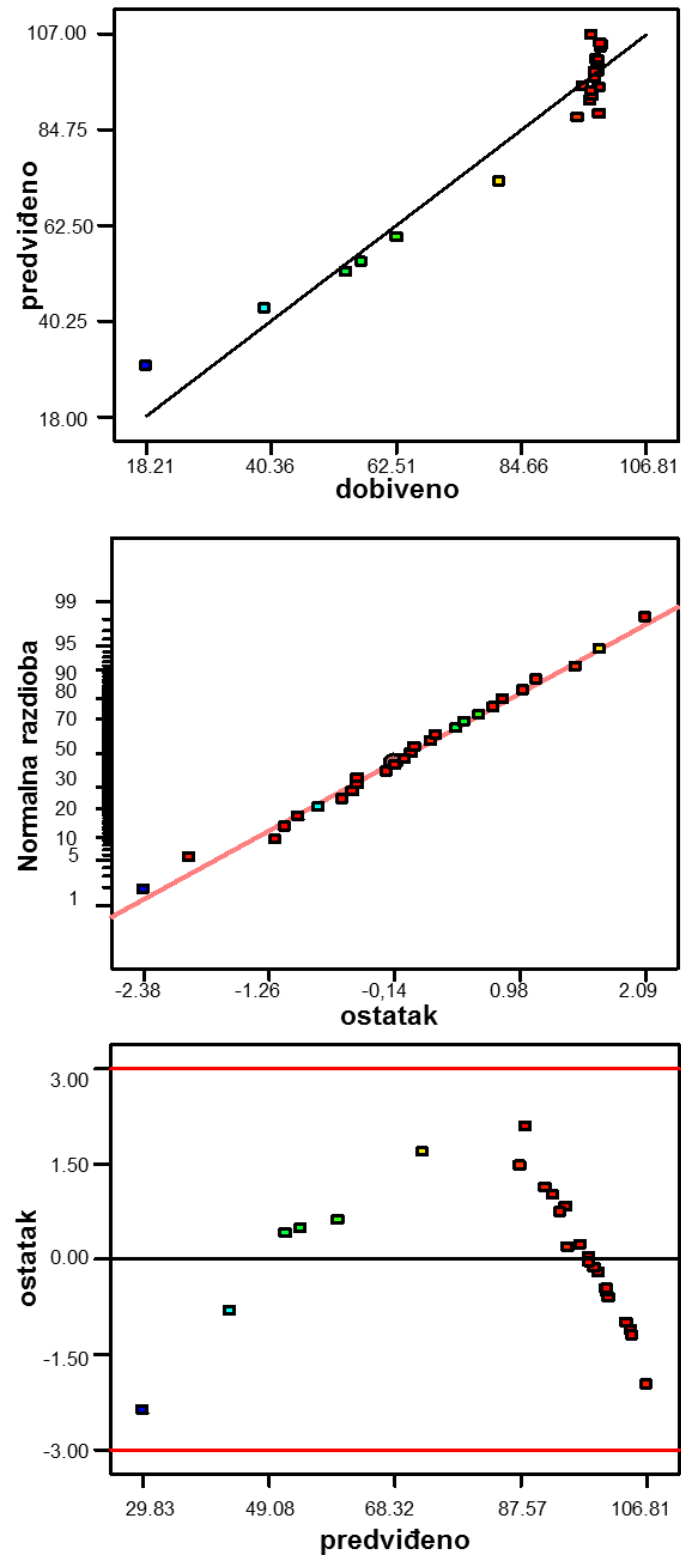
Prema literaturi, kad je $p < 0,05$ za model ili za članove modela, mogu se smatrati značajni za opis promatranog sustava. Zato se zbog niske vrijednosti vjerojatnosti ($p_{\text{model}} < 0,0001$), može zaključiti da je model signifikantan odnosno značajan za opis promatranog sustava jer dobro opisuje proces u istraživanom rasponu parametara.

Tablica 4. Analiza varijance (ANOVA) RSM modela za predviđanje učinkovitosti uklanjanja DCF-a solar/TiO₂-FeZSM5/H₂O₂ procesom

Faktori (kodirano)	Statistički pokazatelji				
	SS	Df	MSS	F	<i>p</i>
Model	11500,81	14	821,49	14,31	<0,0001*
X₁	444,85	1	444,85	7,75	0,0165*
X₁²	3,65	1	3,65	0,06	0,8052
X₂	2,30	1	2,30	0,04	0,8449
X₂²	3,14	1	3,14	0,06	0,8529
X₃	74,49	1	74,49	1,30	0,2769
X₃²	2,07	1	2,07	0,04	0,8527
X₄	6445,66	1	6445,66	112,29	<0,0001*
X₄²	2789,60	1	2789,60	48,60	<0,0001*
X₁xX₂	0,05	1	0,05	9,06E-004	0,9765
X₁xX₃	1,23	1	1,23	0,02	0,8863
X₁xX₄	938,23	1	938,23	16,34	0,0016*
X₂xX₃	1,11	1	1,11	0,02	0,8915
X₂xX₄	2,13	1	2,13	0,037	0,8506
X₃xX₄	132,72	1	132,72	2,31	0,1543
Ostatak	688,83	12	57,40		
Ukupno	12189,64	26			

* $p < 0.05$ smatraju se signifikantnima

Grafička procjena valjanosti modela provedena je ispitivanjem sukladnosti eksperimentalno dobivenih i modelom predviđenih vrijednosti odziva (Slika 17(A)). Vidljivo je da su točke smještene blizu dijagonalne linije, što je rezultat malih odstupanja. Važne informacije o ponašanju modela dobivamo iz ostataka; u njima su sažeta sva odstupanja modela. Grafički prikaz normaliziranog ostatka u odnosu na predviđene vrijednosti, prikazan je na Slici 17(B) i 17(C).

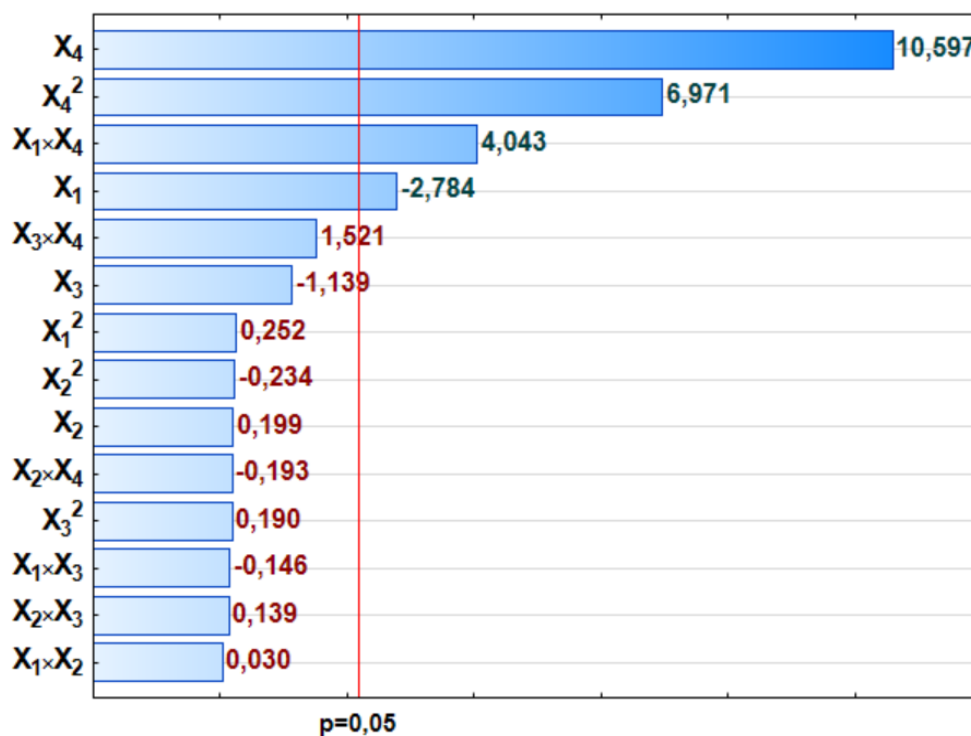


Slika 17. Grafička procjena valjanosti modela, dijagnostička analiza ostatka: (A) usporedba eksperimentalnih i modelom predviđenih vrijednosti odziva, (B) ovisnost normalne vjerojatnosti o vrijednostima ostatka, (C) ovisnost predviđenih vrijednosti odziva o vrijednostima ostatka

Vidljivo je da su točke smještene u blizini dijagonalne linije Slika 17(B), što dovodi do zaključka da su pogreške normalno distribuirane i međusobno neovisne, te da je greška varijance homogena i neovisna o ostacima. Graf na Slici 17(C) testira pretpostavku konstantne varijance. Točke su razbacane i smještene unutar intervala od -2,377 do 2,093 (vrijednosti između -3 i +3 se smatraju gornjom i donjom granicom detekcije). To ukazuje na nepostojanje ekstremnih vrijednosti što znači da nema značajnih odstupanja modela od eksperimenta.

Iz rezultata prikazanih na Slici 17. te vrijednostima danima u Tablici 4. možemo zaključiti da model jasno opisuje korelaciju između utjecajnih parametara i odzivne veličine promatranog sustava. Stoga se u sljedećem koraku pristupilo određivanju signifikantnosti pojedinih članova modela za vrednovanjem prema F i p vrijednostima danima u Tablici 4. za svaki od članova modela (linearni, kvadratni i interakcija). Može se vidjeti da su prema p vrijednosti sljedeći članovi modela značajni: X_1 , X_4 , X_4^2 , $X_1 \times X_4$. X_1 predstavlja linearni izraz za početnu pH vrijednost, X_4 predstavlja linearni izraz za masu katalizatora, X_4^2 predstavlja kvadratnu vrijednost za masu katalizatora, dok $X_1 \times X_4$ predstavlja interakciju između pH vrijednosti i mase katalizatora.

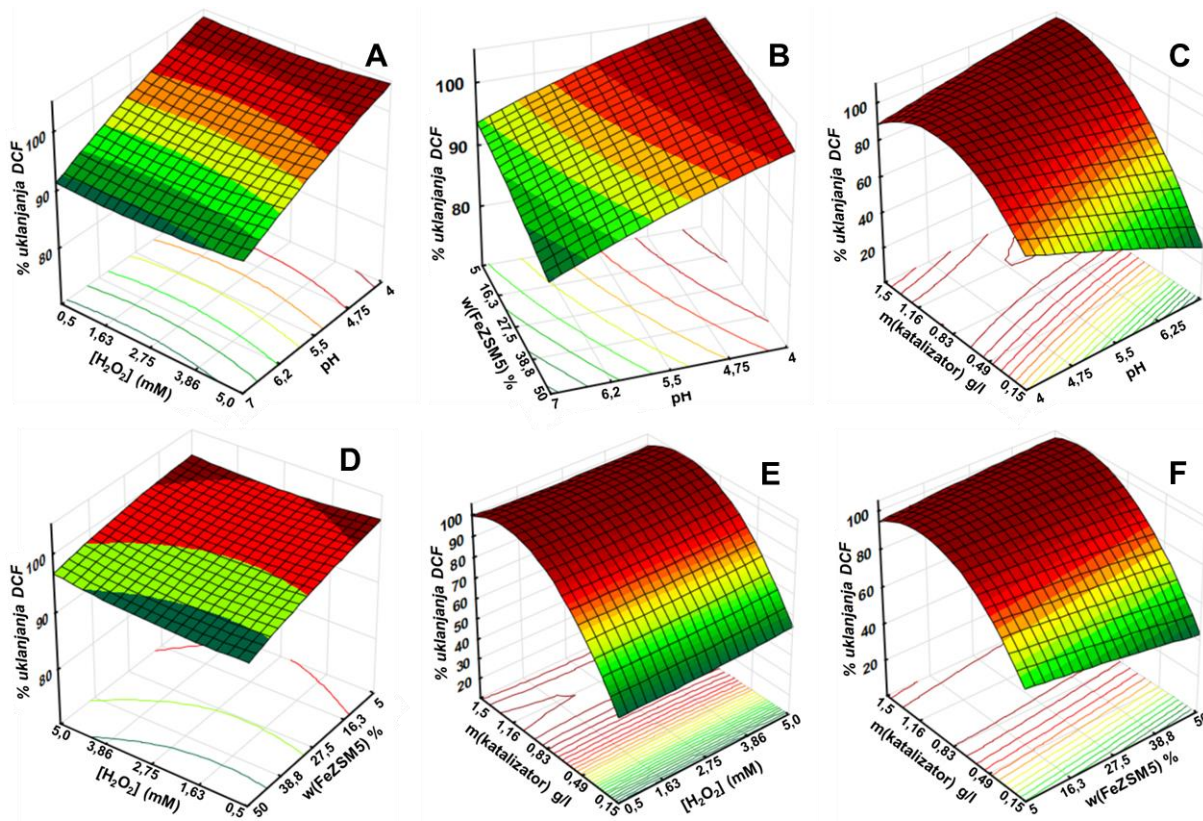
Radi jednostavnijeg tumačenja rezultati su prikazani grafički, na Slici 18 možemo vidjeti grafički prikaz utjecajnosti pojedinih parametara na Pareto dijagramu.



Slika 18. Pareto dijagram standardiziranog utjecaja koeficijenta modela (nezavisnih varijabli i njihovih interakcija) na stupanj uklanjanja DCF-a

Na Pareto dijagramu vizualno je kvantificirana utjecajnost pojedinih parametara na ponašanje sustava, iz čega možemo vidjeti da najznačajnije na sustav utječe parametar X_4 , tj. član koji predstavlja masu katalizatora, te kvadratni izraz za masu katalizatora X_4^2 .

Jedan od rezultata RSM-a su 3D grafički prikazi međuovisnosti odziva o istraživanim procesnim parametrima (Slika 19).



Slika 19. 3D dijagrami međuutjecaja procesnih parametara Solar/TiO₂-FeZSM5 procesa na učinkovitost uklanjanja DCF-a; A) pH i [H₂O₂], B) pH i w(FeZSM5), C) pH i γ (katalizator), D) [H₂O₂] i w(FeZSM5), E) [H₂O₂] i γ (katalizator), F) w(FeZSM5) i γ (katalizator)

Trodimenzionalnom grafičkom interpretacijom dobivenog matematičkog modela (RSM) u obliku odzivnih površina, može se prikazati ponašanje stupnja uklanjanja diklofenaka u eksperimentalnom prostoru u ovisnosti o: početnoj pH vrijednosti, koncentraciji vodikovog peroksida, udjela modificiranog zeolita i masenoj koncentraciji katalizatora, te na temelju toga utvrditi područje optimuma.

Na slici 19. pod A, B i C prikazano je međudjelovanje pH s ostalim istraživanim procesnim parametrima, na A i B je vidljivo da je pH značajan parametar u odnosu na koncentraciju oksidansa i sastav katalizatora, te se najviši stupanj uklanjanja postiže pri pH 4.

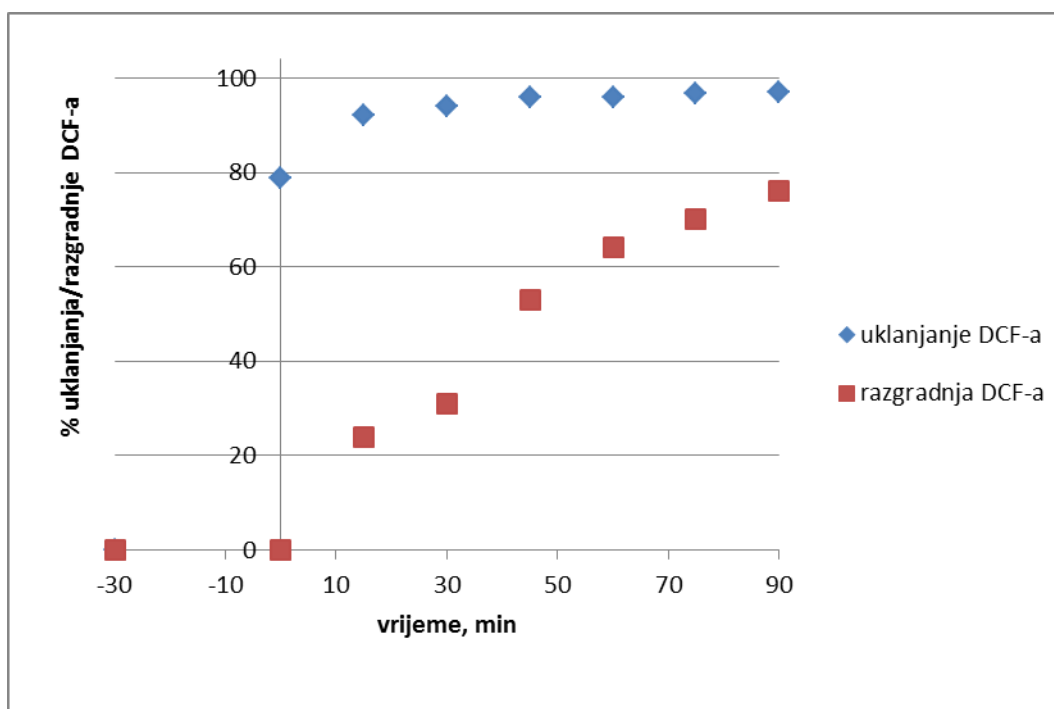
Na slici 19 C prikazan je međuodnos pH vrijednosti i mase katalizatora, prema obliku 3D krivulje vidljivo je da su oba parametra značajna, te možemo primijetiti kako se učinkovitost procesa značajnije mijenja sa promjenom mase katalizatora u odnosu na promjenu pH vrijednosti, te u ovom slučaju možemo primijetiti da se maksimum odziva postiže pri pH 7, za razliku od A i B slučaja gdje je pri pH vrijednosti 4 postignut maksimum uklanjanja. Na slici 19 pod D i E prikazano je međudjelovanje koncentracije oksidansa i sastava i mase katalizatora. Pod E može se jasno vidjeti utjecaj povećanja mase na učinkovitost uklanjanja, no i iz oblika površine vidljivo je da nakon postizanja određene koncentracije mase dolazi do smanjenja učinkovitosti daljnjim povećanjem mase. Isti fenomen vidljiv je i na slici 19 F, te možemo primijetiti da je sastav samog katalizatora manje utjecajan od njegove mase. Već i iz grafičkog prikaza rezultata možemo vidjeti da se najveća učinkovitost očekuje na najmanjoj pH vrijednosti, najvišoj koncentraciji oksidansa, udjelu FeZSM5 te masi katalizatora nešto manjoj od maksimalne korištene.

Iz jednadžbe modela (jednadžba 11) za predviđanje promatranog sustava, nakon primjene funkcije maximize unutar istraživanih granica za pojedine članove modela, izračunate su optimalne vrijednosti pri kojima se očekuje maksimalno uklanjanje diklofenaka. (Tablica 5.)

Tablica 5. Optimalne vrijednosti istraživanih procesnih parametara

Parametar	Optimalna vrijednost
pH	7
$c(\text{H}_2\text{O}_2)$ / mM	5
w (FeZSM5) / %	50
γ (katalizatora) / mg/L	1434

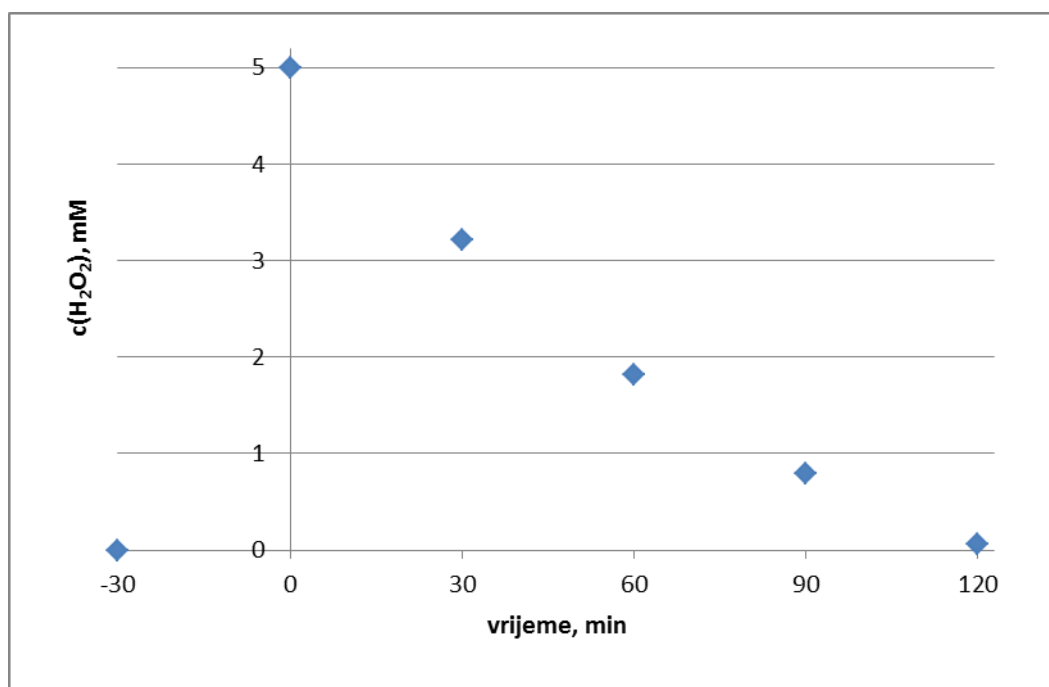
Pri određenim optimalnim uvjetima procesa provedeni su eksperimenti kako bi testirali učinkovitost procesa. Provedeni su eksperimenti s različitim trajanjem nakon čega se eksperiment prekidao te uzorak analizirao, kako bi se odredila količina razgrađenog DCF-a, nakon pojedinog eksperimenta, katalizator je izdvojen iz reakcijske smjese te osušen. Provedena je desorpcija u trajanju od 30 minuta pri pH 8 jer se utvrdilo da na tom pH ne dolazi do adsorpcije DCF-a. Na grafu su prikazani rezultati uklanjanja i razgradnje DCF-a (Slika 20).



Slika 20. Uklanjanje i razgradnja diklofenaka pri optimalnim uvjetima procesa

Iz grafičkoga prikaza rezultata na slici 20 možemo vidjeti da u 30 minuta procesa u mraku dolazi do uklanjanja 80% prisutnoga DCF-a. Za vrijeme 30 minuta procesa u mraku katalizator nije izložen zračenju te ne može doći do aktivacije TiO_2 . Također u otopini nije prisutan oksidans te ne može doći do aktiviranja Fe^{3+} iona te pokretanja Fentonu sličnog procesa, stoga uklanjanje možemo pripisati isključivo procesu adsorpcije na katalizator, što je i vidljivo iz korigiranih rezultata razgradnje nakon desorpcije. Tako velika količina DCF-a uklonjenoga adsorpcijom može se pripisati velikom udjelu FeZSM5 (50%) u katalizatoru, a ZSM5 zeolit se odlikuje dobrim adsorpcijskim svojstvima.

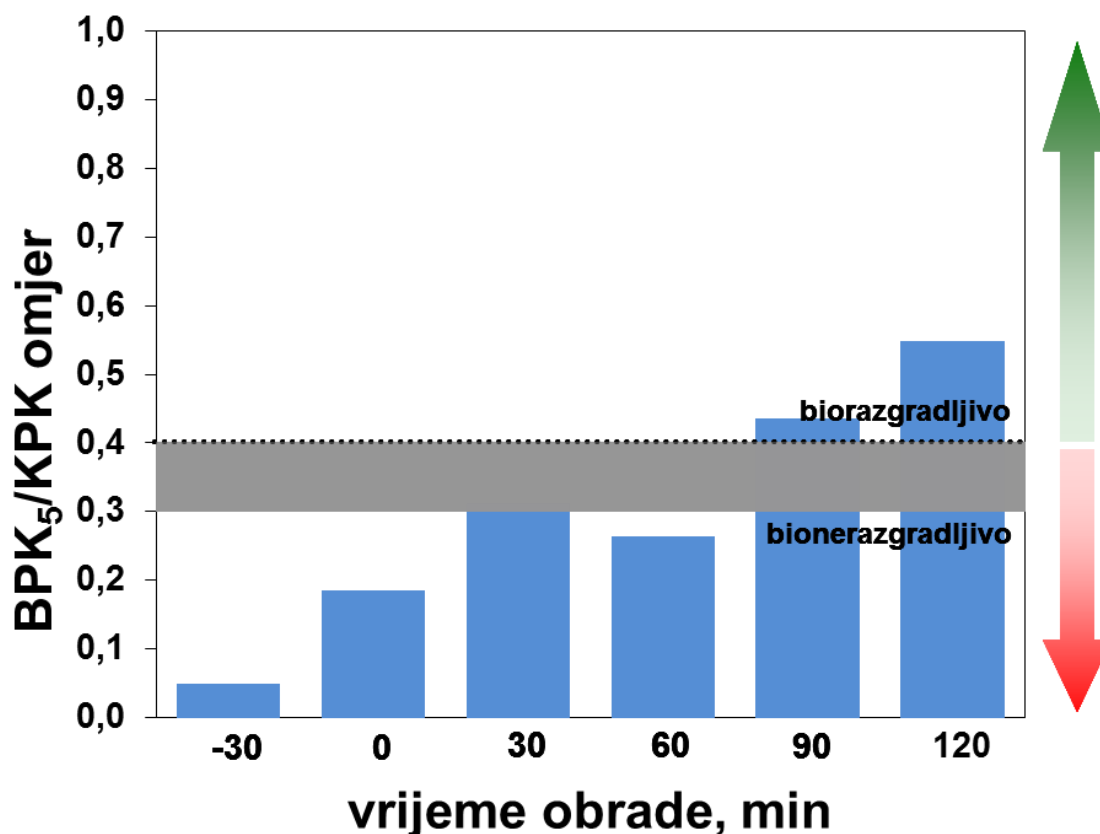
Provedbom procesa, nakon 90 min postiže se visoki stupanj uklanjanja DCF-a no ne toliko visoki stupanj razgradnje, jer možemo vidjeti da se nakon procesa desorpcije te matematičke korekcije rezultata uklanjanja postiže razgradnja od 78% diklofenaka.



Slika 21. Potrošnja oksidansa (H₂O₂) tijekom provedbe procesa pri optimalnim uvjetima

Za vrijeme fotokatalitičkog procesa spektrofotometrijski je određivana koncentracija oksidansa H₂O₂. Nakon 30 minuta adsorpcije istodobnim dodatkom alikvota H₂O₂ i izlaganjem izvoru zračenja započinje fotokatalitički proces tijekom kojega dolazi do trošenja oksidansa. Iz grafičkog prikaza (Slika 21) koncentracije oksidansa možemo vidjeti da odmah dolazi do trošenja oksidansa, što je i sukladno rezultatima razgradnje onečišćivala. Samim produženjem procesa iznad 120 minuta, ne bi više mogli utjecati na učinkovitost procesa, jer možemo vidjeti da se za to vrijeme potroši sav prisutan peroksid, te bi ga u slučaju produženja procesa obrade trebalo unositi u sustav tijekom procesa obrade.

Tijekom obrade analizirani su ekološki pokazatelji kvalitete vode BPK₅ i KPK iz čijeg se omjera može procijeniti podložnost analiziranog uzorka biološkoj razgradnji. Kada BPK₅/KPK omjer iznosi iznad 0,4 uzorak je podložan biološkoj razgradnji te se takva otpadna voda može dalje obraditi na konvencionalnim uređajima za obradu otpadnih voda. Uzorci sa BPK₅/KPK omjerom od 0,3-0,4 smatraju se djelomično biorazgradljivi.



Slika 22. Promjena biorazgradivosti (BPK₅/KPK omjera) tijekom obrade Solar/TiO₂-FeZSM5 procesom

Iz grafičkog prikaza rezultata na slici 22. možemo vidjeti da je modelna otopina DCF-a biološki nerazgradljiva, nakon 30 minuta procesa fotokatalize dolazi do naglog porasta biorazgradljivosti, te se obrađena voda može klasificirati kao djelomično biorazgradljiva. Porast biorazgradljivosti možemo pripisati nastalim nusproduktima razgradnje DCF-a. Daljnjom obradom dolazi do pada biorazgradljivosti, što može biti posljedica nastanka nekih toksičnih nusprodukata razgradnje DCF-a jer i mala koncentracija toksične tvari može značajno utjecati na biorazgradljivost uzorka. Nakon 90 minuta fotokatalitičkog procesa uzorci su podložni biološkoj razgradnji te se preostalo organsko opterećenje u obrađenim uzorcima može iz vode ukloniti biološkim metodama obrade.

5. ZAKLJUČAK

Modelna otpadna voda diklofenaka obrađena je Solar/TiO₂-FeZSM5/H₂O₂ procesom te je istraživana utjecaj procesnih parametara (pH, udio FeZSM5, koncentracija H₂O₂ i masa katalizatora) na učinkovitost uklanjanja diklofenaka. Izrađen je Box-Behnken plan eksperimenata sa 4 numeričke varijable na 3 razine, te je primjenom višeregresijske analize matrice dizajna i odziva procesa dobiven polinom, model koji opisuje ponašanje istraživanog sustava.

Na temelju analize varijance i 3D grafičkog prikaza međuutjecaja parametara, masa katalizatora je identificirana kao parametar koji najviše utječe na ponašanje istraživanog sustava. Matematičkim proračunom iznađeni su optimalni uvjeti procesa pri kojima se postiže gotovo potpuno uklanjanje diklofenaka, no 78% razgradnja diklofenaka.

Analizom ekoloških pokazatelja kvalitete vode BPK₅ i KPK ustanovljeno je da nakon 90 minuta procesa obrade, voda je pogodna za obradu na biološkim uređajima za obradu otpadnih voda.

6. LITERATURA

- [1] J.D. Cahill, E.T. Furlong, M.R. Burkhardt, D. Kolpin, L.G. Anderson, Determination of pharmaceutical compounds in surface- and ground-water samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1041 (2004): 171–180.
- [2] A. Allam, A. Tawfik, A. Negm, C. Yoshimura, A. Fleifle, Treatment of Drainage Water Containing Pharmaceuticals Using Duckweed (*Lemna gibba*), *Energy Procedia*, 74 (2015): 973 – 980.
- [3] M.Zrnčić, A.Husak, I.Varga, S.Babić, D. Ljubas, M. Kaštelan-Macan, Praćenje fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje prazikvantela i identifikacija nastalih razgradnih produkata HPLC-MS/MS-om, X. Susret mladih kemijskih inženjera / Z. Findrik Blažević, M. Sudar, A. Šalić, A. Vrsalović Presečki, D. Vrsaljko (ur.), Zagreb : Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2014)
- [4] Y. Zhang, S.U. Geißen, C. Gal, Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, *Chemosphere*, **73** (8), (2008): 1151–1161.
- [5] M.S. Fram, K. Belitz, Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California, *Science of The Total Environment*, **409** (18), (2011): 3409-3417.
- [6] I. Kaselj, EKSTRAKCIJA FARMACEUTIKA IZ SEDIMENTA ULTRAZVUKOM, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, (2012).
- [7] D. Juretić, H. Kušić, T. Bolanča, Š. Ukić, A. Lončarić Božić, Fotolitička razgradnja diklofenaka u vodenom mediju, X. Susret mladih kemijskih inženjera / Z. Findrik Blažević, M. Sudar, A. Šalić, A. Vrsalović Presečki, D. Vrsaljko (ur.), Zagreb : Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2014)
- [8] T. Radanović, Razgradnja diklofenaka u vodi UV/TiO₂ procesom, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2014)
- [9] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for waste water treatment II: hybrid methods, *Advances in Environmental Research*, **8** (2004): 553-597.
- [10] M. Šabić, M. Vuković Domanovac, E. Meštrović, Učinkovitost bioremedijacije pri uklanjanju farmaceutika iz otpadne vode, Zagreb : HDKI/Kemija u industriji , (2013): 235-235

- [11] I. Gudelj, J. Hrenović, T. Landeka Dragičević, F. Delaš, V. Šoljan, H. Gudelj, Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnoške strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju, *Arh Hig Rada Toksikol* (2011) 62:91-101
- [12] S. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, (2004).
- [13] Y. Xu, C.H. Langford, Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **133** (2000): 67–71
- [14] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M. A. Banos, J. Gimenez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, **47** (2004): 219-256.
- [15] D.R. Grymonpre, W.C. Finney, R.J. Clark, B.R. Locke, Hybrid gas-liquid electrical discharge reactors for organic compound degradation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **43** (2004): 1975-1989.
- [16] H. Zaninović, Utjecaj UV zračenja na Fenton i Fenton-like procese pri razgradnji sulfanilne kiseline, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2005)
- [17] A. Tomašević, Prilog proučavanju mehanizma fotodegradacije karbamatnih pesticida, disertacija, Sveučilište u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet (2010).
- [18] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*, **99** (2010): 1–26
- [19] I. Peternel, A. Ptiček Siročić, N. Koprivanac, Peroksodisulfatne soli kao novo fotooksidacijsko sredstvo za obradu obojenih otpadnih voda, *Tekstil* **61** (1-6) (2012): 107-115
- [20] D. Vujević, Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, (2007)
- [21] J. Čejka, H. van Bekum, *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*, Elsevier, Amsterdam, (2005)
- [22] E. Kiš, G. Lomić, R. Marinković-Nedučin, G. Bošković, T. Vulić, Eksperimentalna kataliza, Tehnološki fakultet, Novi Sad, (2009)
- [23] S. Zrnčević, *Kataliza i katalizatori*, Hinus, Zagreb, (2005).
- [24] Neyens, E. i sur., 2003. Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* **98**(1-3): 91-106

- [25] M.B. Bečelić-Tomin i sur. Degradacija industrijske azo boje u vodenom rastvoru primenom heterogenog Fenton procesa (leteći pepeo/H₂O₂), *Hem. Ind.* **66** (4) (2012): 487–496
- [26] F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* **60** (7-8), (2011): 387–403
- [27] H.D. Traida, M.L. Vera, A.E. Ares, M.I. Litter, Porous titanium dioxide coatings obtained by anodic oxidation for photocatalytic applications, *Procedia Materials Science* **9** (2015): 619 – 626
- [28] I. Pelegrin, Priprava anatasa sol-gel postupkom, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, (2011).
- [29] J.M. Dostanić, Proučavanje fotodegradacije arilazo piridonskih boja, disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu (2012)
- [30] D. Ljubas, Tehnološka primjena sunčeva zračenja za razgradnju organskih tvari površinskih voda, magistarski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu (2000)
- [31] D.C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments. *John Wiley and Sons*, New York, SAD, (2005).
- [32] N.L. Frigon, D. Mathews, Practical Guide to Experimental Design, *John Wiley and Sons*, New York, SAD, (1997).
- [33] H. Kusic, D. Juretic, N. Koprivanac, V. Marin, A. Lončarić-Božić, Photooxidation processes for an azo dye in aqueous media: Modeling of degradation kinetic and ecological parameters evaluation, *Journal of Hazardous Materials*, **185** (2011): 1558–1568

ŽIVOTOPIS

Paula Bucić rođena je u Zadru 5. veljače 1990. godine. Završila je srednju Poljoprivredno, prehrambenu i veterinarsku školu Stanka Ožanića u Zadru. Nakon završene srednje škole 2008. godine upisuje se na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Preddiplomski studij završila je 2014. godine obranom završnog rada Redukcija (S)-2-hidroksipropiofenona katalizirana glicerol dehidrogenazom koji je izradila na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu pod stručnim vodstvom izv. prof. dr. sc. Ana Vrsalović Presečki.

Diplomski rad izradila je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju pod stručnim vodstvom izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić.