

# Fotokatalitička razgradnja diklofenaka pod simuliranim Sunčevim zračenjem

---

Ostrički, Robert

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:585239>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-29**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Robert Ostrički

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Robert Ostrički

Fotokatalitička razgradnja diklofenaka pod simuliranim Sunčevim zračenjem

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi povjerenstva: 1. Prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

2. Doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

3. Prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

Zagreb, srpanj 2017.

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

*Zahvaljujem se mentorici Prof. dr. sc. Ani Lončarić Božić na pruženoj pomoći pri odabiru teme i na prilici za izradu ovog rada. Zahvaljujem se mag. ing. oceoing. Dariji Juretić Perišić na pruženoj pomoći pri izradi eksperimentalnog i pismenog dijela diplomskog rada te ostalim djelatnicima i kolegama sa Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na stručnim savjetima i na ugodnoj radnoj atmosferi.*

*Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji, djevojci i prijateljima na pruženoj podršci tijekom studiranja.*

## SAŽETAK

Sve učestalija upotreba farmaceutika rezultira povećanjem njihovih koncentracija u okolišu. Zbog toga se farmaceutici nazivaju tzv. novim onečišćivalima i dodani su na "watch listu" zajedno s drugim tvarima čije koncentracije će se pratiti u budućnosti. Iz toga proizlazi potreba za razvojem odgovarajućih metoda za obradu otpadnih voda opeterećenih farmaceuticima i njihovim metabolitima. Kao pogodno rješenje pokazuju se tzv. napredni oksidacijski procesi (eng. *Advances Oxidation Processes*).

Cilj provedbe ovog rada bio je određivanje optimalnih uvjeta provedbe UV-A/TiO<sub>2</sub> procesa pod simuliranim sunčevim zračenjem kod kojih se postiže najviši stupanj uklanjanja i razgradnje modelnog onečišćivala diklofenaka (DCF). Procesni parametri sustava (početna pH vrijednost, masena koncentracija TiO<sub>2</sub>) procijenjeni su kombinacijom statističkog i empirijskog pristupa. Za razvoj eksperimentalnog plana primijenjen je puni faktoski plan eksperimenata (FFP). Utvrđeno je da se najveći stupanj razgradnje diklofenaka postiže pri pH=6 i masenoj koncentraciji TiO<sub>2</sub> od 2g/l. U sklopu ovog rada razvijen je i matematički model koji zadovoljavajuće opisuje promatrani sustav.

**Ključne riječi:** diklofenak, napredni oksidacijski procesi, fotokataliza

## **ABSTRACT**

Growing use of pharmaceuticals results in an increase in their concentration in the environment. Therefore, pharmaceuticals are called "New pollutants" and they have been added to the "watch list" along with other substances whose concentration will be monitored in the future. This leads to the need for the development of appropriate wastewater treatment methods for pharmaceuticals and their metabolites. Advanced oxidation processes (AOP) are proving to be a suitable solution for the problem.

The aim of this paper was to determine the optimum conditions for the implementation of the UV-A / TiO<sub>2</sub> process under simulated solar radiation to achieve the highest degree of removal of diclophenac (DCF) in water. The process parameters of the system (initial pH value, mass concentration of TiO<sub>2</sub>) were estimated by a combination of statistical and empirical approaches. Full factorial experiment plan (FFP) was used to develop the experimental plan. It was found that the highest degree of degradation of diclofenac was achieved at pH 6 and a TiO<sub>2</sub> concentration of 2 g / l. As part of this paper, a mathematical model has been developed that satisfies the observed system.

**Keywords:** diclophenac, Advanced oxidation processes, photocatalysis

# SADRŽAJ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. UVOD.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. OPĆI DIO.....</b>   | <b>2</b>  |
| 2.1. Onečišćenje voda.....  | 2         |
| 2.2. Farmaceutici u vodi.....   | 3         |
| 2.2.1. Diklofenak.....  | 4         |
| 2.3. Obrada otpadnih voda.....  | 5         |
| 2.4. Procesi obrade voda.....   | 7         |
| 2.4.1. Napredni oksidacijski procesi.....                                 | 8         |
| 2.4.1.1. Fotokataliza u obradi voda.....                                  | 9         |
| <b>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>  | <b>12</b> |
| 3.1. Kemikalije.....  | 12        |
| 3.2. Instrumenti.....   | 13        |
| 3.3. Analitičke metode.....   | 14        |
| 3.4. Plan i provedba eksperimenta.....                                    | 16        |
| 3.5. Dizajn eksperimenta.....   | 17        |
| <b>4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>                                       | <b>18</b> |
| 4.1. Fotokatalitička obrada modelne otopine otpadne vode diklofenaka..... | 18        |
| <b>5. ZAKLJUČAK.....</b>  | <b>25</b> |
| <b>6. LITERATURA.....</b>   | <b>26</b> |



# 1. UVOD

Voda je najraširenija i (uz kisik) najvažnija tvar za život organizama. Zauzima oko 75 % Zemljine površine i nalazi se u svim sferama okoliša- u oceanima kao slana voda, na kopnu u obliku slatke vode, u atmosferi kao vodena para, na polovima u obliku leda, itd.<sup>1</sup>

Jedno od osnovnih ljudskih prava je pravo na čistu, pitku vodu. Svaki čovjek (koji ima pristup čistoj vodi) dnevno, kroz različite aktivnosti (kuhanje, pranje, piće...), potroši 20 do 50 litara čiste vode. Procjenjuje se da godišnje od bolesti povezanih s onečišćenom vodom umire 3,4 milijuna ljudi.<sup>2</sup> Nezaustavljivim rastom populacije i industrije potreba za pitkom vodom neprestano raste. Kao posljedica toga, povećavaju se i količine otpadnih tvari koje se ispuštaju u vode (rijeke, jezera, mora...). Neke od tih tvari mogu se razgraditi u vodi i ne predstavljaju opasnost za vodene sustave, ali većinu čine tvari koje su toksične za vodne organizme. Tu spadaju produkti, nusprodukti, te otpadne tvari različitih industrija (petrokemijska, rudarska, farmaceutska...)

Razvojem analitičkih metoda, u vodama se pronalazi sve više farmaceutika i/ili njihovih metabolita. Farmaceutici u vode dospijevaju neodgovornim postupanjem s lijekovima, izlučivanjem aktivnih tvari i metabolita iz tijela, itd. Ti spojevi se mogu bioakumulirati u okolišu ili vodenim organizmima, čime dolazi do povećavanja njihovih koncentracija kroz hranidbeni lanac. Iz tog razloga, sve više se provode istraživanja u svrhu utvrđivanja utjecaja tih spojeva na okoliš i zdravlje ljudi. Rezultati pokazuju da su neki metaboliti toksičniji od samih farmaceutika. Iz toga proizlazi potreba za razvojem tehnologija koje će učinkovito uklanjati farmaceutike iz voda. Trenutne komercijalne metode obrade otpadnih voda koje se temelje na biološkoj razgradnji pokazuju učinkovitost razgradnje od 20-90 %, ovisno o svojstvima otpadnih tvari. Kao moguće rješenje nameću se tzv. napredne oksidacijske tehnologije, koje se temelje na *in situ* generaciji visoko reaktivnih hidroksilnih radikala, koji imaju mogućnost potpune mineralizacije farmaceutika i njihovih metabolita.

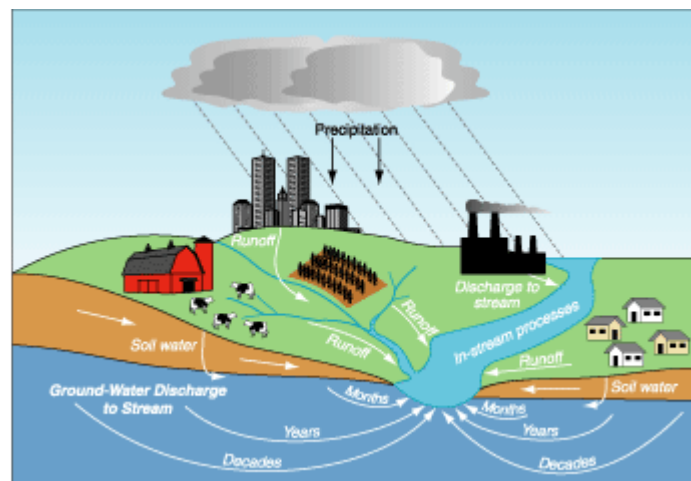
U ovom radu provedena je razgradnja diklofenaka u vodi naprednim oksidacijskim UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom pod simuliranim sunčevim zračenjem. Cilj rada bio je odrediti optimalne uvjete ( koncentracija TiO<sub>2</sub> i pH) procesa, te razviti matematički model za opisivanje sustava.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. ONEČIŠĆENJE VODA

Od prapovijesti pa sve do danas voda je najvažnija tvar u prirodi. Živim bićima omogućava fiziološke potrebe kao što su regulacije temperature, probava hrane, te izlučivanje štetnih tvari. Voda povezuje sve dijelove ekosustava jer omogućuje kruženje tvari. Zbog sve intenzivnijeg onečišćenja, predviđa se smanjenje zaliha pitke vode za trećinu u slijedećih 15 godina.<sup>3</sup>

Ubrzanim razvojem industrije, te nezaustavljivim rastom populacije, rastu količine onečišćujućih tvari koje se ispuštaju u vodu (Slika 1.). Onečišćenje vode ima dalekosežne posljedice na ljude, životinje i okoliš u cjelini. Uzročnici onečišćenja vode mogu biti prirodni i antropogeni. Najznačajniji antropogeni uzročnici su poljoprivreda i industrija.



**Slika 1.** Onečišćenje površinskih i podzemnih voda<sup>4</sup>

U poljoprivredi se koristi velik broj kemikalija za zaštitu usjeva od bolesti i oštećenja ili za poboljšavanje rasta usjeva. Te kemikalije prodiru kroz porozno tlo i dospijevaju u podzemne vode, odakle se šire u rijeke i jezera. U industriji se koriste i proizvode različite opasne tvari kao što su teški metali, bojila, farmaceutici, pesticidi, itd. Za mnoge od tih tvari dokazano je da uzrokuju probleme kod živih organizama. Npr. teški metali uzrokuju karcinom, mogu biti uzrok urođenih mana i razvojnih problema.<sup>5</sup>

U svrhu zaštite okoliša donose se razne direktive kojima se propisuje praćenje koncentracija različitih tvari u okolišu. Primjer takve direktive je Direktiva 2013/39/EU koja sadrži listu 45 prioritetnih tvari u području voda. Na listi se nalaze sredstva za tretiranje biljaka, teški metali i dr.<sup>6</sup> Farmaceutici su u dodani na tzv "Watch listu" unutar Okvirne direktive o vodama.

## 2.2. FARMACEUTICI U VODI

Farmaceutici su prirodne ili isintetske tvari koje se koriste za dijagnozu, prevenciju, te liječenje bolesti ili drugih poremećaja kod ljudi i životinja.<sup>7</sup> Spadaju u tzv. skupinu novih onečišćivala za koje nisu poznati ekotoksikološki podaci zbog nedostatka standardiziranih metoda. Široka upotreba farmaceutika u medicini i veterini rezultira ispuštanjem širokog spektra spojeva u vode. Farmaceutici i njihovih metaboliti u vodu dopijevaju različitim putevima kao što su ljudske i životinjske izlučevine, otpadne vode, mulj, medicinski i industrijski otpad, procijedne vode iz odlagališta, itd. (Slika 2.).

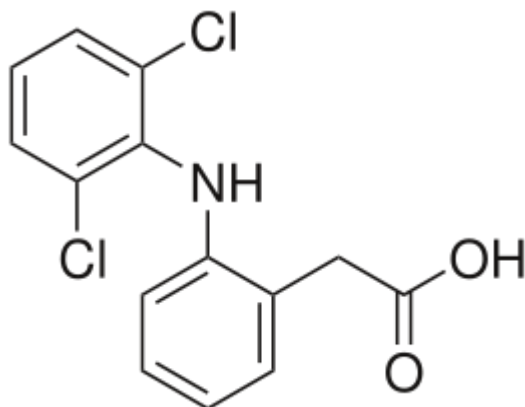


**Slika 2.** Unos farmaceutika u pitku vodu<sup>8</sup>

Farmaceutici se adsorbiraju na sedimente, bioakumuliraju se, te mogu negativno utjecati na ekosustave. Velik problem predstavlja razvoj rezistentnosti kod bakterija uslijed dugotrajnog izlaganja antibioticima.

### 2.2.1. DIKLOFENAK

Diklofenak (Slika 3.) ili 2-[(2,6-diklorfenil)amino] fenilnoctena kiselina po IUPAC-u, spada u nesteroidne protuuplanske lijekove.



**Slika 3.** Struktura diklofenaka

Diklofenak su prvi sintetizirali Alfred Sallmann i Rudolf Pfister 1973. godine pod nazivom Voltaren. Najčešće je dostupan kao natrijeva ili kalijeva sol. Pokazuje protuupalno, antipiretičko i analgetsko djelovanje. Koristi se za tretiranje artritisa, osteoartritisa<sup>9</sup>, postoperativne ili posttraumatske boli, migrena i dr.

Diklofenak djeluje tako da inhibira ciklooksigenazu koja sudjeluje u sintezi prostaglandina.<sup>10</sup> Prostaglandin je skupina fiziološki aktivnih lipida koji se nalaze u gotovo svakom ljudskom ili životinjskom tkivu. Dobivaju se iz masnih kiselina pomoću enzima (npr. ciklooksigenaza). Biološka aktivnost prostaglandina ovisi o njegovoj strukturi i o vrsti receptora na koji se vežu. Isti prostaglandin može u jednom tkivu stimulirati reakciju, a u drugom tkivu tu istu reakciju inhibirati, ovisno o receptorima u tkivu. Prostaglandini utječu na velik broj funkcija u tijelu kao na primjer regulaciju rasta stanica, hormonsku regulaciju, transport kalcija, itd.

Kao i većina drugih lijekova, diklofenak izaziva određene nuspojave. Najveći broj nuspojava vezan je uz gastrointestinalni sustav. Naime, inhibicijom ciklooksigenaze smanjuje se količina prostaglandina u epitelu želuca, čime on postaje osjetljiviji na želučanu kiselinu.

Podaci pokazuju da se godišnje potroši oko 940 tona diklofenaka<sup>11</sup>. Diklofenak dospijeva u vodene prijamnike preko komunalnih ili medicinskih otpadnih voda. Problem je mala brzina i relativno nizak stupanj uklanjanja diklofenaka u klasičnim postrojenjima za

obradu otpadnih voda (21-40 %). Zbog niskog stupnja razgradnje, diklofenak dospjeva u prirodne prijammike. U površinskim vodama zabilježene su koncentracije diklofenaka do 28,4  $\mu\text{g/L}$ , a u podzemnim vodama do 0,59  $\mu\text{g/L}$ . Neke od provedenih studija dokazale su nepovoljan utjecaj diklofenaka na organizme u okolišu. Dokazano je da je diklofenak odgovoran za smanjenje populacija strvinara u Indiji za 2-8 % uslijed otkazivanja bubrega. Također, primjećene su promjene na škrgama pastrva pri koncentraciji diklofenaka od 1  $\mu\text{g/L}$ .<sup>11</sup>

Zbog kontinuirane upotrebe i neučinkovitosti uklanjanja diklofenaka u konvencionalnim postrojenjima za obradu otpadnih voda potrebno je provoditi istraživanja u svrhu pronalaska metode koja će učinkovito uklanjati diklofenak iz otpadnih voda.

### **2.3. OBRADA OTPADNIH VODA**

Otpadna voda je voda kojoj su narušene fizikalne, kemijske i druge značajke uslijed unosa različitih onečšćujućih tvari. Zbog različitog kemijskog sastava mogu se podijeliti na komunalne, industrijske i oborinske otpadne vode. Otpadna voda sadrži različite organske (detergenti, lijekovi, pesticidi, masti,...) i anorganske tvari (kiseline, lužine, metali,...).

Komunalne otpadne vode su smjesa otpadnih voda iz kućanstva, pranja ulica, uslužnih djelatnosti i sl. Ove vode većinom sadrže različite organske tvari koje mikroorganizmi mogu koristiti kao hranu, te su stoga pogodne za biološku obradu.

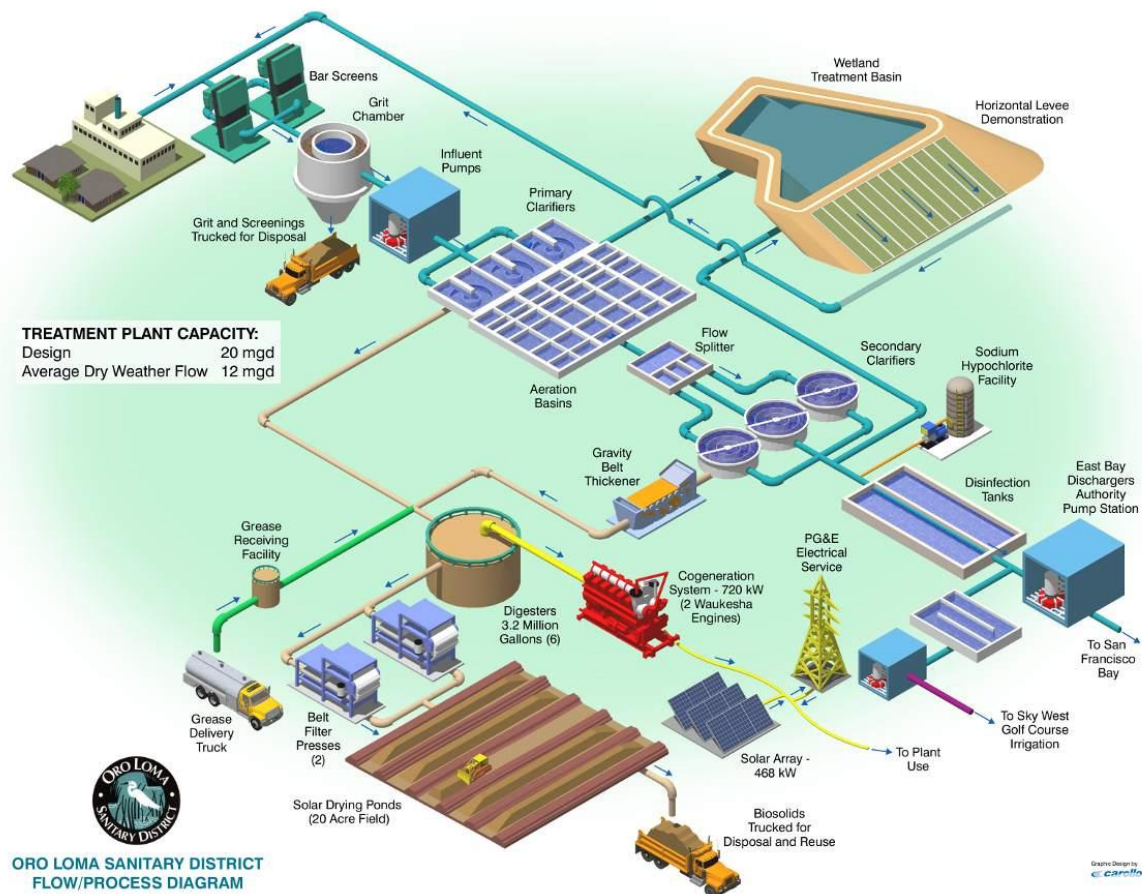
Industrijske otpadne vode (Slika 4.) značajno se razlikuju u sastavu ovisno o tipu industrije. Mogu se podijeliti u biološki razgradive vode koje se mogu miješati s komunalnim otpadnim vodama i odvoditi na uređaj za obradu otpadnih voda i biološki nerazgradive koje se prije miješanja s komunalnim otpadnim vodama moraju obraditi.



**Slika 4.** Industrijske otpadne vode

Oborinske vode nastaju ispiranjem urbanih ili poljoprivrednih površina. Tako onečišćene vode mogu dospjeti u podzemne vode, stoga ih je potrebno prikupljati i obraditi.<sup>3</sup>

Prikupljene otpadne vode pročišćavaju se na uređaju za obradu otpadnih voda (Slika 5.)



**Slika 5.** Postrojenje za obradu otpadnih voda

Prvi stupanj pročišćavanja otpadne vode je prethodna obrada u kojoj se pomoću rešetka i pjeskolova uklanja veći materijal (npr. kruti otpad) te veće čestice (šljunak, pijesak) u svrhu zaštite ostatka procesa. Zatim slijedi primarna obrada u kojoj se u primarnom taložniku talože suspendirane tvari, teški metali, te dio organskih tvari. ovaj stupanj obrade može se poboljšati dodatkom koagulanata ili flokulanata koji potiču stvaranje većih nakupina čestica koje brže talože. U sekundarnom stupnju razgrađuju se biorazgradive organske tvari pomoću aktivnog mulja koji sadrži mikroorganizme. Proces se provodi u aeracijskim bazenima u kojima se mikroorganizmima osiguravaju optimalni uvjeti rasta. U sekundarnim taložnicima taloži se mulj. Dio aktivnog mulja vraća se u aeracijski bazen, a ostatak se odvodi

na obradu (aerobna digestija, spaljivanje, itd.). Nakon sekundarnog stupnja voda se dezinficira (klor, ozon). Ukoliko je potrebno, voda se dodatno obrađuje naprednim procesima (ionska izmjena, reverzna osmoza, oksidacijski procesi) kojima se uklanjaju specifična onečišćenja kao što su nerazgradive organske tvari, metali, dušik i sl.

## **2.4. PROCESI OBRADE VODA**

Procese obrade voda prema mehanizmu možemo podijeliti u nekoliko skupina: fizikalni, fizikalno-kemijski, te kemijski procesi.

U fizikalne procese spadaju sedimentacija, flotacija i ugušćivanje. Ti procesi su prvi stupanj u obradi otpadnih voda. Služe za uklanjanje pijeska, masti, dijela organskih tvari, metala, itd. Mogu se provoditi uz dodatak koagulanat i flokulanata (fizikalno kemijski procesi). Nedostatak ovih metoda je relativno niska učinkovitost, te nastanak sekundarnog otpada kojeg je potrebno zbrinuti.

Biološka obrada je najznačajniji stupanj obrade u klasičnim postojenjima. Podrazumijeva razgradnju biorazgradivih organskih tvari pomoću mikroorganizama (aerobnih ili anaerobnih). Ovi procesi su ekonomski isplativi, međutim neučinkoviti su u uklanjanju toksičnih organskih spojeva, te nastaje mulj kojeg je potrebno zbrinuti.

Kemijski procesi podrazumijevaju oksidaciju ili redukciju onečišćujućih tvari u prisutstvu oksidansa ili reducensa. Primjer takvog procesa je dezinfekcija kod koje se dodatkom klora, ozona ili nekog drugog oksidansa uklanjaju patogeni organizmi te druge organske tvari. Kod ovih metoda postoji mogućnost nastanka razgradnih produkata koji mogu biti toksičniji od početne tvari.<sup>12</sup> Kao pogodna alternativa klasičnim kemijskim procesima razvijeni su napredni oksidacijski procesi koji se temelje na razgradnji onečišćujućih tvari djelovanjem reaktivnih hidroksilnih radikala koji su različitim metodama generirani in-situ.

## 2.4.1. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Napredni oksidacijski procesi su grupa procesa koji se temelje na *in situ* generaciji vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala koji mogu brzo oksidirati većinu složenih organskih spojeva (Tablica 1.).

Tablica 1. Neki organski spojevi koji se mogu oksidirati hidroksilnim radikalima

|                          |                                       |
|--------------------------|---------------------------------------|
| <b>kiseline</b>          | <b>mliječna, mravlja, vinska</b>      |
| <b>aromati</b>           | <b>benzen, fenoli, toluen, anilin</b> |
| <b>aldehidi i ketoni</b> | <b>acetaldehid, formaldehid</b>       |
| <b>alkoholi</b>          | <b>metanol, glicerol, izopropanol</b> |
| <b>eteri</b>             | <b>tetrahidrofur</b>                  |
| <b>amini</b>             | <b>EDTA, dietilamin</b>               |

Koriste se za obradu voda opterećenih biološki i kemijski stabilnim tvarima. Prednosti ovih procesa su:

1. brza i učinkovita zazgradnja onečišćenja
2. nema ili nastaju vrlo male količine sekundarnog otpada
3. mala selektivnost hidroksilnih radikala
4. pristupačni reagensi
5. blagi uvjeti rada (tlak i temperatura)

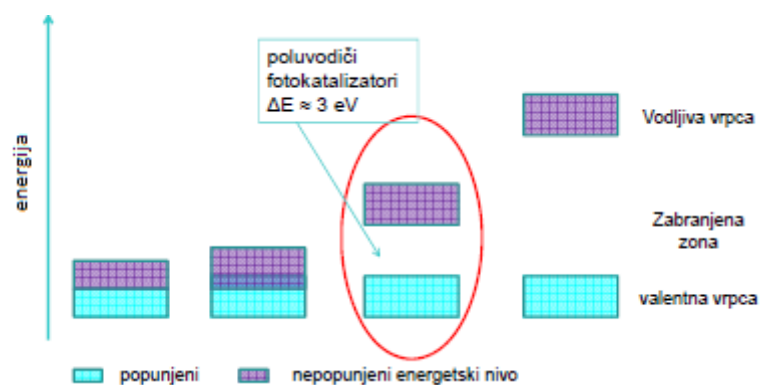
Nedostatak ovih procesa je ekonomske prirode. Zbog toga se često koriste u kombinaciji s biološkom obradom.<sup>13</sup> Također, postoje spojevi koje hidroksilni radikali ne mogu oksidirati: octena kiselina, maleinska kiselina, oksalna kiselina, kloroform, aceton, tetrakloretn.

Hidroksilni radikali mogu se generirati na različite načine: kemijskim procesima (Fenton proces, ozon,..), sonokemijskim putem (ultrazvučna kavitacija), električnim procesima (corona pražnjenje), fotokemijski (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,...) te fotokatalitički (UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO,...).<sup>14,15</sup>



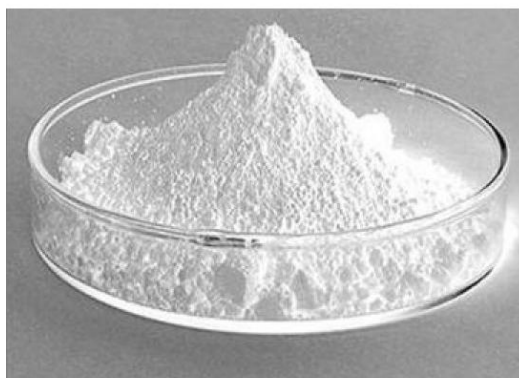
### 2.4.1.1. FOTOKATALIZA U OBRADI VODA

Fotokatalitičke reakcije su reakcije kod kojih katalizator apsorbira svjetlost, pri čemu dolazi do nastanka parova elektron-šupljina koji reagiraju s adsorbiranim molekulama na površini katalizatora. Kao fotokatalizatori najčešće se, zbog svoje elektronske konfiguracije (Slika 6.), koriste poluvodiči kao što su titan dioksid ( $\text{TiO}_2$ ), cinkov oksid ( $\text{ZnO}$ ), željezov trioksid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i drugi. Metalni sulfidi nisu prikladni jer podliježu fotoanodnoj koroziji, dok željezni oksidi podliježu fotokatodnoj koroziji.



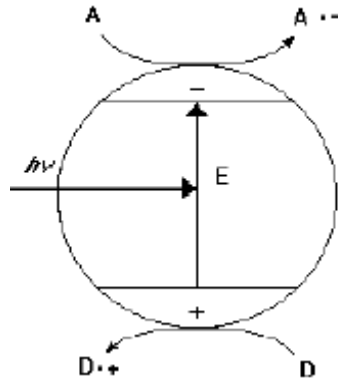
**Slika 6.** Energijske vrpce vodiča, poluvodiča i izolatora

Ključan korak fotokatalize je apsorpcija zračenja veće energije od energijskog procjepa između valentne i vodljive vrpce poluvodiča. U procesima obrade voda heterogenom fotokatalizom najčešće se koriste poluvodiči temeljeni na  $\text{TiO}_2$ .  $\text{TiO}_2$  (Slika 7.) je stabilan, jeftin fotokatalizator s antimikrobnim djelovanjem. Nije toksičan (koristi se kao pigment), te ne zahtjeva dodatak drugih oksidansa.



**Slika 7.** Titan dioksid

Kada se površina fotokatalizatora osvjetli fotonima odgovarajuće energije dolazi do nastajanja parova elektron-šupljina koji reagiraju s adsorbiranim molekulama na površini poluvodiča. Ako je na površini fotokatalizatora adsorbiran elektron donor D, u reakciji s nastalim šupljinama nastaje  $D^+$ . Nadalje, ako je na površini adsorbiran elektron akceptor A, u reakciji s nastalim elektronima nastaje  $A^-$  (Slika 8.)<sup>16</sup>



**Slika 8.** Shematski prikaz nastajanja parova elektron-šupljina

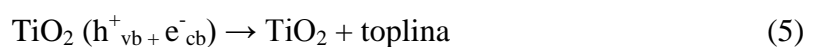
Hidroksilni radikali nastaju interakcijom šupljine ( $h^+_{vb}$ ) s vodom il hidroksidnim ionom:



Razgradnja onečišćivala (M) odvija se direktnom oksidacijom na šupljinama ili indirektnim mehanizmom, tj. oksidacijom s nastalim hidroksilnim radikalima:



Kod fotokatalitičkih procesa problem je rekombinacija šupljina ( $h^+_{vb}$ ) i elektrona ( $e^-_{cb}$ ) pri čemu se oslobađa toplina, te redukcija hidroksilnih radikala.



Ukupan proces fotokatalitičke razgradnje sastoji se od 5 koraka:

- 1) prijenos supstrata do površine fotokatalizatora
- 2) adsorpcija na površinu
- 3) reakcija u adsorbiranom sloju
- 4) desorpcija produkata
- 5) prijenos produkata iz međufazne površine<sup>17</sup>

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. KEMIKALIJE

Pri izvođenju eksperimenata korištene su sljedeće kemikalije:

- modelno onečišćivalo:
  - diklofenak (DCF), Sigma-Aldrich, p.a.
- katalizator:
  - titanov dioksid,  $\text{TiO}_2$ , Evonik P-25
- pomoćne kemikalije:
  - podešavanje pH vrijednosti:
    - natrijeva lužina, NaOH, Kemika
    - sulfatna kiselina,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96 %, Kemika
  - mobilna faza za HPLC:
    - metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Sigma Aldrich
    - demineralizirana voda, vodljivost  $< 0,1 \mu\text{S/cm}$
    - fosfatna kiselina,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85% Fluka

## 3.2. INSTRUMENTI

- HPLC, Serije 10
  - Dozimater, DGU-14A, Shimadzu
  - 2 × pumpe, LC-10AD<sub>VP</sub>, Shimadzu
  - Kolona, Supelco Discovery C18 5 $\mu$ m (25 × 4,6 mm), SAD
  - UV detektor, SPD-M10A<sub>VP</sub>, Shimadzu
  - Software, Class<sub>VP</sub>, Shimadzu
- TOC-V<sub>CPN</sub> Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu
- prenosivi pH-metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments
- DR 2800 spektrofotometar

### 3.3. ANALITIČKE METODE

- **Visoko učinkovita tekućinska kromatografija (HPLC)** temelji se na različitim afinitetima analita prema mobilnoj (pokretnoj) i stacionarnoj (nepokretnoj) fazi. Glavni dijelovi HPLC uređaja su kromatografska kolona, sustav za dovod otapala, injektor, detektor i računalo. Kromatografska kolona najčešće je napunjena usitnjenom anorganskom krutinom (npr. silika). Dva osnovna tipa visoko učinkovite tekućinske kromatografije su kromatografija normalnih faza kod koje je stacionarna faza polarna (npr. silika) i kromatografija obrnutih faza (nepolarna stacionarna faza).

U ovom radu kao mobilna faza korištena je smjesa metanol: pufer (60:40) s protokom 1,0 mL/min. Na slici 9. prikazan je korišteni HPLC uređaj.



Slika 9. HPLC uređaj

- **Ukupni organski ugljik** (engl. **Total Organic Carbon**) je količina ugljika vezana u organskim spojevima. Ukupni organski ugljik dobije se oduzimanjem anorganskog ugljika od ukupnog ugljika. U ovom radu korištena je NPOC metoda (Non Purgeable Organic Carbon) kod koje se anorganski ugljik uklanja dodatkom kiseline, a nastali CO<sub>2</sub> odvodi se u struji sintetskog zraka. Uzorak se zatim spaljuje u oksidacijskoj koloni i mjeri se nastali CO<sub>2</sub>. Slika 10. prikazuje korišteni TOC analizator.



**Slika 10.** TOC analizator

- **BPK<sub>5</sub>** (biokemijska potrošnja kisika) je veličina koja predstavlja količinu kisika potrebnu za razgradnju organske tvari pomoću aerobnih bakterija na 20 °C u 1 L otpadne vode tijekom 5 dana. Postoji i BPK<sub>21</sub> kod koje se promatra razgradnja unutar 21 dan, međutim najčešće se koristi BPK<sub>5</sub> jer je proces najintenzivniji unutar 5 dana. BPK<sub>5</sub> određivan je kolorimetrijski pomoću spektrofotometra DR 2800 (slika 11.).



**Slika 11.** DR 2800 spektrofotometar

- **KPK** (kemijska potrošnja kisika) je veličina koja predstavlja količinu kisika potrebnu za oksidaciju anorganskih i organskih tvari u 1 L otpadne vode. KPK je određivan kolorimetrijski pomoću spektrofotometra DR 2800 (slika 11.).

### 3.4. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA

Cilj provedbe ovog rada bio je određivanje optimalnih uvjeta provedbe UV-A/TiO<sub>2</sub> procesa pod simuliranim sunčevim zračenjem kod kojih se postiže najviši stupanj uklanjanja i razgradnje modelnog onečišćivala diklofenaka (DCF).

Plan rada bio je sljedeći:

- ✓ istpitati utjecaj pH vrijednosti i masene koncentracije katalizatora (TiO<sub>2</sub>) na djelotvornost UV-A/TiO<sub>2</sub> procesa pod simuliranim sunčevim zračenjem
- ✓ razviti matematički model za opisivanje sustava, te utvrditi optimalne uvjete procesa
- ✓ odrediti stupanj mineralizacije

Ekperimenti su provedeni u staklenom reaktoru s vodenim hlađejem ukupnog volumena 0,2 L, pri čemu je volumen otopine diklofenaka bio 0,09 L. Korištena aparatura sastojala se od reaktora s vodenim plaštom u koji je dodana određena odvaga katalizatora TiO<sub>2</sub> i zadani volumen otopine DCF-a kojoj je prethodno podešena pH vrijednost. Homogenost suspenzije osigurana je miješanjem na magnetskoj mješalici, a temperatura je održavana cirkulacijom rashladne vode unutar dvostruke stijenke reaktora. Pripremljena suspenzija držana je 30 minuta u "mraku" kako bi se isključio utjecaj apsorpcije DCF-a na čestice titanovog dioksida. Zatim je slijedilo provođenje eksperimenata 90 minuta uz simulirano sunčevo zračenje pri čemu su uzorci uzimani periodički (u -30, 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90 minuti) pomoću šprice od 5 mL te Chromafil Extra RC-45/25 filtra. Uzorci su analizirani na HPLC-u. Optimalni uvjeti određeni su metodom odzivnih površina pomoću programa Wolfram Mathematica 10.



### 3.5. DIZAJN EKSPERIMENTA

Ključni procesni parametri sustava (početna pH vrijednost, masena koncentracija  $\text{TiO}_2$ ) procijenjeni su kombinacijom statističkog i empirijskog pristupa. Za razvoj eksperimentalnog plana primijenjen je puni faktoski plan eksperimenata (FFP) s dvije numeričke varijable na tri razine. Eksperimenti su uključivali kombiniranje dva numerička faktora (pH vrijednost i koncentracija katalizatora) na tri razine (Tablica 2.).

**Tablica 2.** Puni faktorski plan eksperimenata s dvije numeričke varijable

| Procesni parametar         | Kodirana vrijednost | Razina/raspon/vrste |      |      |
|----------------------------|---------------------|---------------------|------|------|
| <i>numerički</i>           |                     | -1                  | 0    | 1    |
| pH                         | $X_1$               | 6                   | 7    | 8    |
| $\gamma$ (katalizator) g/L | $X_2$               | 0,10                | 1,05 | 2,00 |

U svrhu razvoja modela bilo je potrebno prirodne (nekodirane) nezavisne varijable prevesti u kodirane vrijednosti na razine odgovarajuće odabranom eksperimentalnom dizajnu, u našem slučaju na tri razine (-1, 0, 1) za numeričke varijable. Utjecaji koji se prate za razgradnju modelne otopine DCF-a su koncentracija katalizatora ( $X_1$ ) i početna pH vrijednost ( $X_2$ ). Statističkom obradom eksperimentalnih podataka primjenom metode odzivnih površina dobije se polinom koji opisuje dani sustav. Točnost modela procijenjena je temeljem koeficijenta determinacije ( $R^2$ ) te analize varijance (ANOVA) pomoću programa Design Ekspert 7 te Statistica 13.1, StatSoft Inc.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. FOTOKATALITIČKA OBRADA MODELNE OTOPINE OTPADNE VODE DIKLOFENAKA

Cilj rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara (koncentracija katalizatora  $\text{TiO}_2$   $\gamma(\text{TiO}_2= 0,10\text{-}2,00 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH}= 6\text{-}8$ ) na učinkovitost razgradnje diklofenaka u vodi. U tu svrhu korišten je puni faktorski plan na tri razine, te metoda odzivnih površina (RSM). Tablica 3. prikazuje kombinacije procesnih parametara, eksperimentalno dobivenih te modelima predviđenih vrijednosti odziva.

**Tablica 3.** Puni faktorski plan eksperimenata s dvije nezavisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima za model **M1** te eksperimentalno dobivene i modelom predviđene vrijednosti konverzije DCF-a, i model **M2** te eksperimentalno dobivene te modelom predviđene vrijednosti mineralizacije DCF-a drugog reda; izmjerene i predviđene vrijednosti odziva

| eksp | Varijable         |  |                    |               | Odziv, Y         |       |                      |       |
|------|-------------------|--|--------------------|---------------|------------------|-------|----------------------|-------|
|      | Varijabla1, $X_1$ |  | Varijabla 2, $X_2$ |               | DCF konverzija % |       | DCF mineralizacija % |       |
|      | kod               | $\gamma (\text{TiO}_2)$<br>( $\text{g L}^{-1}$ ) | kod                | $\text{pH}_0$ | Obs              | Pre   | Obs                  | Pre   |
| 1    | -1.00             | 0.1  | -1.00              | 6             | 33,34            | 30.91 | 11.58                | 5.46  |
| 2    | 0.00              | 1.05   | -1.00              | 6             | 65,94            | 72.21 | 21.28                | 31.19 |
| 3    | 1.00              | 2.0  | -1.00              | 6             | 91,53            | 87.69 | 71.58                | 67.80 |
| 4    | -1.00             | 0.1  | 0.00               | 7             | 28,92            | 30.09 | 5.81                 | 11.33 |
| 5    | 0.00              | 1.05   | 0.00               | 7             | 64,03            | 65.93 | 24.61                | 21.92 |
| 6    | 1.00              | 2.0  | 0.00               | 7             | 71,95            | 75.94 | 42.56                | 43.40 |
| 7    | -1.00             | 0.1  | 1.00               | 8             | 27,93            | 29.19 | 2.72                 | 3.33  |
| 8    | 0.00              | 1.05   | 1.00               | 8             | 60,66            | 59.56 | 2.33                 | 1.21  |
| 9    | 1.00              | 2.0  | 1.00               | 8             | 64,26            | 64.10 | 2.19                 | 5.14  |

Model (**M1**) za predviđanje ponašanja promatranog sustava temeljem konverzije DCF-a dobiven je višeregresijskom analizom (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odgovarajući odziv tj. % konverzije DCF-a (Tablica 2.):

$$Y = 65,93 + 22,93 * X_1 - 12,91 * X_1^2 - 6,33 * X_2 - 0,047 * X_2^2 - 5,47 * X_1X_2 \quad (7)$$

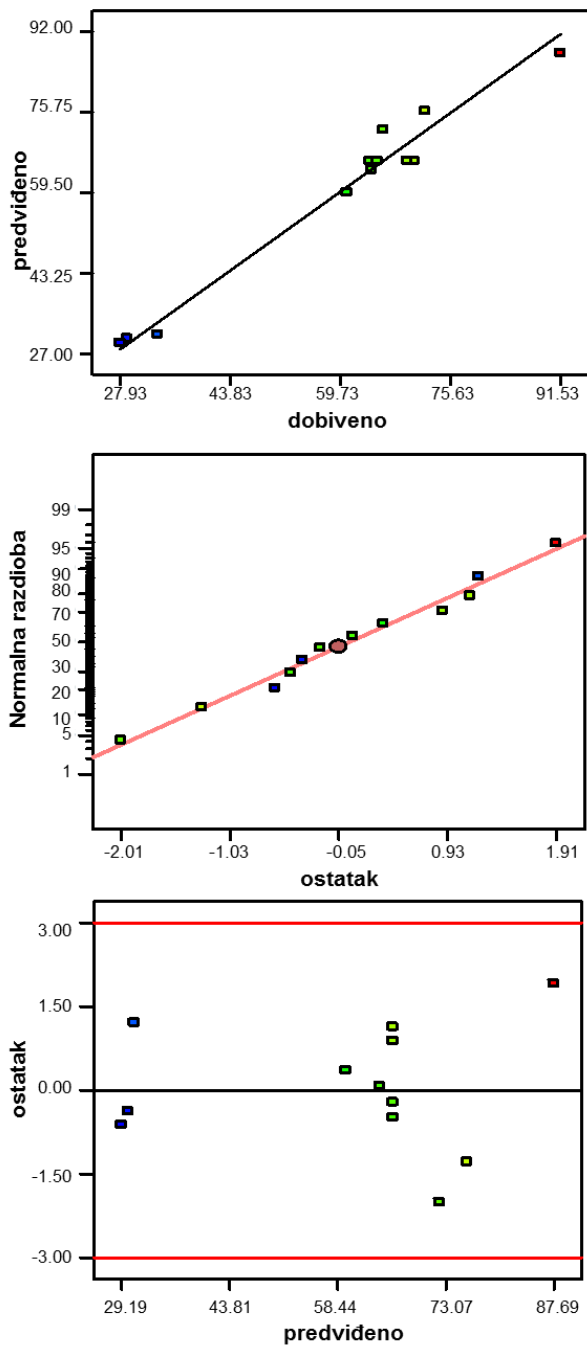
Sposobnost modela za opisivanje varijabilnosti podataka tj. njihove signifikantnosti tesitrana je analizom varijance (ANOVA). Rezultati analize varijance prikazani su numerički u Tablici 4. i grafički na Slici 12. Prema literaturi, kada je  $p < 0,05$  model i/ili njegovi članovi smatraju se signifikantinima<sup>18</sup>. Temeljem izračunate vrijednosti Fisher  $F$ -testa i vjerojatnosti ( $p=0,0001$ ), te uspoređivanjem s literaturom, može se zaključiti da je model **M1** značajan.

**Tablica 4.** Analiza varijance (ANOVA) metodom odzivnih površina za model **M1** za predviđanje stupnja razgradnje DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom pod simuliranim Sunčevim zračenjem

| Faktori          | Statistički podaci |    |            |            |         |
|------------------|--------------------|----|------------|------------|---------|
|                  | SS                 | df | MSS        | $F$        | $p$     |
| Model            | 4014.61            | 5  | 802.92     | 41.45      | 0.0001  |
| $X_1$            | 3153.39            | 1  | 3153.39    | 162.79     | <0.0001 |
| $X_1^2$          | 444.68             | 1  | 444.68     | 22.96      | 0.0030  |
| $X_2$            | 240.17             | 1  | 240.17     | 12.40      | 0.0125  |
| $X_2^2$          | 5.771E-003         | 1  | 5.771E-003 | 2.979E-004 | 0.9868  |
| $X_1 \times X_2$ | 119.58             | 1  | 119.58     | 6.17       | 0.0475  |
| Ostatak          | 116.23             | 6  | 19.37      |            |         |
| Ukupno           | 4130.84            | 11 |            |            |         |

Na temelju analize varijance može se zaključiti da je model i svi članovi modela osim  $X_2^2$  signifikantni, tj. učinkovitost procesa razgradnje DCF-a u vodi ovisi i o koncentraciji katalizatora TiO<sub>2</sub> i o početnoj pH vrijednosti. Visoki regresijski koeficijent ( $R^2=0,9597$ ) zajedno s visokom vrijednosti korigiranog regresijskog koeficijenta ( $R_{adj}^2=0,8925$ ) ukazuje na sposobnost modela **M1** da zadovoljavajuće opiše ponašanje sustava unutar ispitivanih raspona promatranih parametara tj. da model opisuje 96 % prikazanih podataka, a preostalih 4 % može biti uslijed pogreške modela.

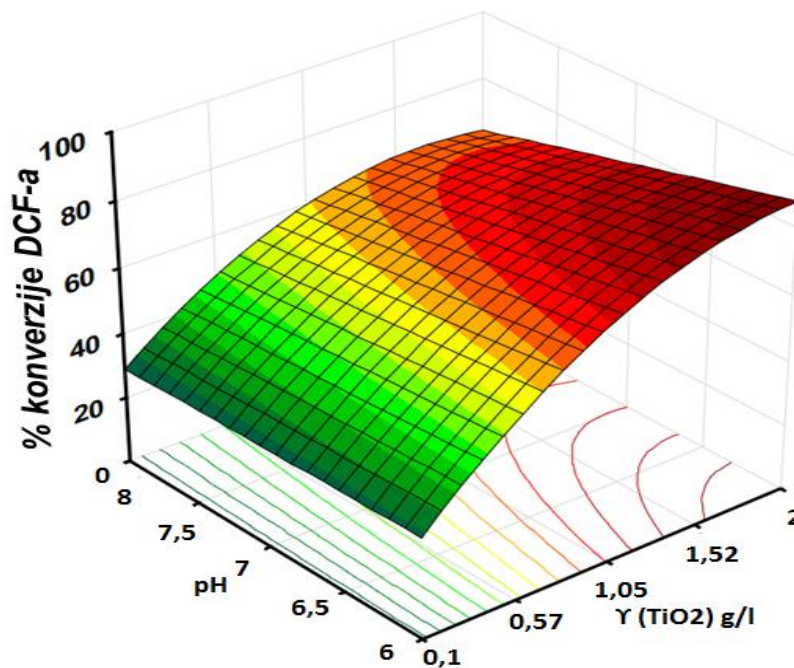
Grafička procjena valjanosti modela provedena je ispitivanjem sukladnosti dobivenih i modelom predviđenih vrijednosti odziva (Slika 12.(A)). Smještenost točaka blizu dijagonalne linije upućuje na mala odstupanja eksperimentalnih i modelom predviđenih podataka.



**Slika 12.** Grafička procjena valjanosti modela **M1**, 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

Iz Slika 12. (B) i (C) vidljivo je da su pogreške modela normalno distribuirane i međusobno neovisne, te da je greška varijance homogena i neovisna o ostacima. Grafom na Slici 12. (C) tesirana je pretpostavka konstantne varijance unutar intervala -3 i +3 (granice detekcije). Nasumična razbacanost točaka unutar intervala ukazuje kako nema značajnih odstupanja modela i eksperimenata.

Kombinirani utjecaj istraživanih procesnih parametara može se vidjeti na trodimenzionalnom prikazu odzivnih površina. ( Slika 13.)



Slika 13. 3-D prikaz utjecaja pH vrijednosti i koncentracije  $\text{TiO}_2$  na konverziju DCF-a

Optimalni uvjeti određeni programom Wolfram Mathematica 10, koristeći funkciju maximize na jednadžbi modela unutar zadanih intervala (-1 do 1) su:  $X_1 = 1$ ,  $X_2 = -1$  tj.  $\gamma (\text{TiO}_2) = 2 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

Osim modela **M1** koji se temelji na konverziji DCF-a razvijen je model **M2** koji se temelji na mineralizaciji DCF-a kao odzivu istraživanog procesa.

Model (**M2**) za predviđanje ponašanja promatranog sustava temeljem mineralizacije DCF-a dobiven je višeregresijskom analizom (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odgovarajući odziv (Tablica 3.):

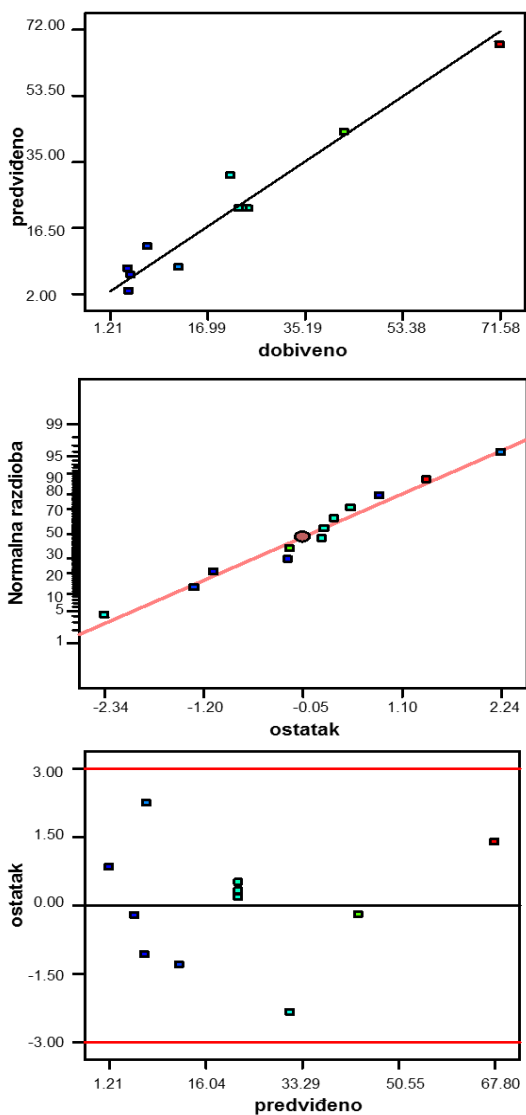
$$Y = 21,92 + 16,04 * X_1 + 5,44 * X_1^2 - 16,20 * X_2 - 6,93 * X_2^2 - 15,13 * X_1X_2 \quad (8)$$

**Tablica 5.** Analiza varijance (ANOVA) metodom odzivnih površina za model **M2** za predviđanje stupnja mineralizacije DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom pod simuliranim Sunčevim zračenjem

| Faktori          | Statistički podaci |    |         |          |          |
|------------------|--------------------|----|---------|----------|----------|
|                  | SS                 | df | MSS     | <i>F</i> | <i>p</i> |
| Model            | 4191.06            | 5  | 838.21  | 23.41    | 0.0007   |
| $X_1$            | 1543.12            | 1  | 1543.12 | 43.10    | 0.0006   |
| $X_1^2$          | 79.00              | 1  | 79.00   | 2.21     | 0.1880   |
| $X_2$            | 1574.46            | 1  | 1574.46 | 43.97    | 0.0006   |
| $X_2^2$          | 128.15             | 1  | 128.15  | 3.58     | 0.1074   |
| $X_1 \times X_2$ | 915.90             | 1  | 915.90  | 25.28    | 0.0023   |
| Ostatak          | 214.82             | 6  | 35.80   |          |          |
| Ukupno           | 4405.88            | 11 |         |          |          |

Na temelju analize varijance može se zaključiti da je model signifikantan ( $p=0,0007$ ). Većina članova modela je signifikantna (osim  $X_1^2$  i  $X_2^2$ ). Učinkovitost procesa mineralizacije DCF-a u vodi ovisi i o koncentraciji katalizatora TiO<sub>2</sub> i o početnoj pH vrijednosti. Visoki regresijski koeficijent ( $R^2=0,9512$ ) zajedno s visokom vrijednosti korigiranog regresijskog koeficijenta ( $R_{adj}^2=0,9106$ ) ukazuje na sposobnost modela **M2** da zadovoljavajuće opiše ponašanje sustava unutar ispitivanih raspona promatranih parametara tj. da model opisuje 95 % prikazanih podataka, a preostalih 5 % može biti uslijed pogreške modela. Uspoređujući modele **M1** i **M2**, dolazimo do zaključka da su oba modela valjana za opis ovog sustava, s tim da model **M1** točno opisuje 96%, a model **M2** 95% prikazanih podataka.

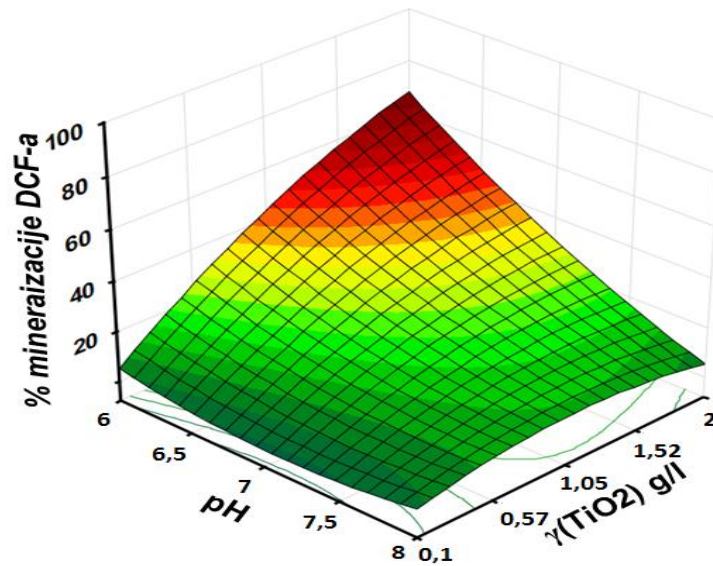
Kao i u prethodnom slučaju provedena je grafička procjena valjanosti modela (Slika 14.(A)).



**Slika 14.** Grafička procjena valjanosti modela **M2**, 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

Kao i kod modela **M1** pogreške su normalno distribuirane i međusobno neovisne, a greška varijance je također homogena i neovisna o ostacima dok nasumična razbacanost točaka unutar intervala na Slici 14.(C) ukazuje kako nema značajnih odstupanja modela i eksperimenata.

Kombinirani utjecaj istraživanih procesnih parametara može se vidjeti na trodimenzionalnom prikazu odzivnih površina. ( Slika 15.).



Slika 15. 3-D prikaz utjecaja pH vrijednosti i koncentracije  $\text{TiO}_2$  na mineralizaciju DCF-a

Optimalni uvjeti određeni programom Wolfram Mathematica 10, koristeći funkciju maximize na jednadžbi modela unutar zadanih intervala (-1 do 1) su:  $X_1 = 1$ ,  $X_2 = -1$  tj.  $\gamma(\text{TiO}_2) = 2 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 6$ .



## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedena je razgradnja diklofenaka u vodi naprednim oksidacijskim UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom pod simuliranim sunčevim zračenjem. Ključni procesni parametri sustava (početna pH vrijednost, masena koncentracija TiO<sub>2</sub>) procijenjeni su kombinacijom statističkog i empirijskog pristupa. Pokazalo se da i pH vrijednost i koncentracija TiO<sub>2</sub> utječu na stupanj konverzije DCF-a.

Utvrđeno je da se najveći stupanj konverzije postiže pri početnoj pH vrijednosti 6 i masenoj koncentraciji TiO<sub>2</sub> od 2 g/l.

Razvijen je matematički model čija je točnost procijenjena je temeljem koeficijenta determinacije ( $R^2$ ) te analize varijance (ANOVA). Pokazalo se da model dobro opisuje promatrani sustav u ispitivanom području procesnih parametara.

UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom pod simuliranim sunčevim zračenjem pokazao se kao pogodan za uklanjanje DCF-a u vodi, postignuta je konverzija od 91%.

## 6. LITERATURA:

- 
- <sup>1</sup> Manahan, S. E., Environmental science, technology and chemistry, CRC Press, Boca Raton, SAD, 2000., str. 6.
- <sup>2</sup> Hukka, J.J., Katko, T.S., Social and Economic Importance of Water Services in the Built Environment: Need for More Structured Thinking, *Procedia Economics and Finance* **21** (2015) str. 217-223
- <sup>3</sup> Štrkalj, A., Onečišćenje i zaštita voda, interna skripta (2014)
- <sup>4</sup> <http://www.chesapeakebay.net/issues/issue/groundwater> ( pristup 13.3.2017.)
- <sup>5</sup> Patlolla, A.K., Sutton, D.J., Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Heavy Metals Toxicity and the Environment, *HHS Author Manuscripts* **101** (2012) str. 133-164
- <sup>6</sup> Directive 2013/39/EU of the European parliament and the council of 12 August 2013
- <sup>7</sup> Definition and classification of Drug or Pharmaceutical Regulatory aspects of drug approval [http://www.pharmacistspharmajournal.org/2010/11/definitions-of-drug-radioactive-drug\\_11.html#.WL6rpW\\_hDIU](http://www.pharmacistspharmajournal.org/2010/11/definitions-of-drug-radioactive-drug_11.html#.WL6rpW_hDIU) ( pristup 07.03.2017.)
- <sup>8</sup> G. Čogelja Čajo, V. Osrečki i S. Tomić, Utjecaj lijekova na okoliš, *Kem. Ind.* 59 (7-8) (2010) 351–354
- <sup>9</sup> Dastidar, S.G., Dutta, N.K., Mazumdar, K., Park, J.H., Activity of diclofenac used alone and in combination with streptomycin against *Mycobacterium tuberculosis* in mice, *International journal of antimicrobial agents* **30** (2007) str.336–340
- <sup>10</sup> Dastidar, S.G., Ganguly, K., Chaudhuri, K., Chakrabarty, A.N., The anti-bacterial action of diclofenac shown by inhibition of DNA synthesis *Int. J. Antimicrob. Agents* **14** (2000) str. 249–251
- <sup>11</sup> Zhang, N., Liu, G., Liu, H., Wang, Y., He, Z., Wang, G., Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: effect of different forms of nitrogen and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, **192** (2011), str.411-418
- <sup>12</sup> Briški, F., Zaštita okoliša (Interna skripta za studente preddiplomskih studija Ekoinženjerstvo i Kemijsko inženjerstvo) (2014)
- <sup>13</sup> Parsons, S., Advanced Oxidation Processes of Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, 2004., str. 102-110
- <sup>14</sup> Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today* **53** (1999) str 51-59

---

<sup>15</sup> Brillasa, E., Mur, E., Sauleda, R., Sànchez, L., Peral, J., Domènech, X., Casado, J., Aniline mineralization by AOP`s: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, *Applied Catalysis B: Environmental*, **16** (1998) str. 31-42

<sup>16</sup> Alberici, R.M., Nogueira, R.P., Canela, M.C., Guimaraes, J.R., Jardim, W.F., Advanced oxidation processes applied to the treatment of organic and inorganic contaminants, link: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/tratagua/peru/bracca138.pdf> (pristup 14.3.2017.)

<sup>17</sup> Prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić, Napredne oksidacijske tehnologije, nastavni materijali

<sup>18</sup> Myer, R.H.; Montgomery, D.C. Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiment, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, SAD, 2002.