

Uklanjanje farmaceutika iz voda UV-A/TiO₂/Fe-ZSM5 procesom

Đuranec, Žaklina

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:149:107623>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

ŽAKLINA ĐURANEC

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

ŽAKLINA ĐURANEC

UKLANJANJE FARMACEUTIKA IZ VODA UV-A/TiO₂/Fe-ZSM5
PROCESOM

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
prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

Zagreb, srpanj 2017.

Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Ani Lončarić Božić na stručnom vodstvu, svakom savjetu i pomoći tijekom izrade ovog rada.

Veliko hvala mag.ing.oecoining. Darii Juretić Perišić na uloženom trudu i vremenu tijekom provedbe eksperimenata i pisanja rada, kao i na svim savjetima, pomoći i susretljivosti.

Najveće hvala mojim roditeljima, cijeloj obitelji, dečku i svim prijateljima koji su bili velika podrška i pomoć tijekom cijelog mog obrazovanja.

SAŽETAK

Danas se širom svijeta koriste velike količine različitih vrsta farmaceutika koji su primarno namijenjeni sprječavanju i liječenju bolesti. Međutim, značajne količine tih farmaceutika završavaju u okolišu putem otpadnih voda iz industrija ili metabolita nakon primjene te se smatraju „novim onečišćivalima“. Zaštita voda, uz kontrolu i smanjenje emisija, podrazumijeva razvoj i primjenu učinkovitih tehnologija obrade voda. Tehnologije temeljene na naprednim oksidacijskim procesima (Advanced oxidation processes) omogućavaju razgradnju različitih postojećih onečišćivala, mineralizirajući ih ili prevodeći ih u biorazgradive spojeve. Među poluvodičkim materijalima koji se koriste u heterogenim fotokatalitičkim AOP-ima najširu primjenu ima titanov dioksid koji se odlikuje visokom aktivnošću u UV području zračenja, dok se neka od ograničenja odnose na aglomeraciju čestica tijekom procesa obrade, neželjenu rekombinaciju fotogeneriranih elektrona i šupljina, te probleme separacije i ponovne upotrebe fotokatalizatora. Stoga je u ovom radu istraživano uklanjanje i razgradnja diklofenaka pod UV-A zračenjem primjenom višekomponentnog materijala u imobiliziranom sloju. Pokazano je da UV-A/TiO₂/Fe-ZSM5 procesom dolazi do vrlo visoke učinkovitosti razgradnje i uklanjanja diklofenaka. Tako je navedenim procesom uklonjeno oko 95% prisutnog DCF-a, dok ga je oko 90% i razgrađeno. Provođenjem eksperimenata na određenim optimalnim uvjetima procesa, određenim primjenom višeregresijske analize, postiže se učinkovitost uklanjanja DCF-a od oko 99%. Dodatak oksidansa H₂O₂ povećava učinkovitost uklanjanja DCF-a na što ukazuje njegova potrošnja tijekom provedbe procesa.

Ključne riječi: diklofenak, fotokatalitički procesi, titanov dioksid, kompozitni fotokatalizator

ABSTRACT

Today people spend a lot of pharmaceuticals whose primary purpose is for prevention and treatment of different diseases. A part of these pharmaceuticals are identified and found in the natural environment, and they are coming in from industries or human metabolism. Pharmaceuticals pertain to the class of new pollutants, European Commission added it on „watch list“ and its influence must be followed. Water protection, with control and emission reduction, means development and application of new technology water treatment. Technology based on Advanced oxidation processes allow breakdown of pollutants, mineralize it and translate it to biodegradable products. Semiconductor material which is used in heterogeneous photocatalysis AOP usually is titanium dioxide, which is highly active in UV range, and its deficiency is agglomeration of particles during process, unwanted recombination photogenerated electron and cavity, problems with separation and reuse. In this work was investigated removal and degradation of DCF using UV radiation and multicomponent material in immobilized layer. It was shown that using UV-A/TiO₂/Fe-ZSM5 process is achieved high efficiency removal and degradation of DCF. Using that process it was removed 95% and degraded 90% of DCF. Then it was tested experiments on optimal conditions and efficiency of removal was 99%. Using oxidizer H₂O₂ efficiency removal of DCF is higher and H₂O₂ was almost all spent in process.

Key words: diclofenac, UV photolysis, titanium dioxide, composite photocatalyst

1. UVOD	1
2.1. ONEČIŠĆENJE VODA	3
2.1.1. POKAZATELJI KAKVOĆE VODE.....	5
2.2. ONEČIŠĆIVALA.....	8
2.2.1. NOVA ONEČIŠĆIVALA	9
2.3. FARMACEUTICI	10
2.3.1. DIKLOFENAK.....	13
2.4. OBRADA OTPADNE VODE.....	14
2.5. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI	18
2.5.1. FOTOKATALIZA	20
2.5.2. FOTOKATALIZATORI.....	21
2.5.3. MEHANIZAM FOTOKATALIZE	22
2.5.3.1. KINETIKA FOTOLIZE	25
2.5.4. TITANOV DIOKSID	26
2.5.5. ZEOLIT.....	27
2.5.6. ZSM5 zeolit	29
2.5.7. IMOBILIZACIJA FOTOKATALIZATORA.....	30
2.5.8. SOL – GEL METODA	31
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	33
3.1. KEMIJE	33
3.2. INSTRUMENTI I ANALIZE	34
3.2.1. INSTRUMENTI	34
3.2.2. ANALIZE	34
3.3. DIZAJN EKSPERIMENTA.....	37
3.4. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA	40
3.4.1. Priprema imobiliziranog $\text{TiO}_2/\text{Fe-ZSM5}$ katalizatora	40
3.4.2. Uklanjanje diklofenaka iz modelne otopine UV-A/ $\text{TiO}_2/\text{FeZSM5}$ procesom.....	46

3.4.3. Provođenje desorpcije	49
3.4.4. Provođenje eksperimenata na određenim optimalnim uvjetima i ispitivanje ekoloških pokazatelja kvalitete vode	49
4. REZULTATI I RASPRAVA	51
5. ZAKLJUČAK	62
6. LITERATURA.....	63
7. ŽIVOTOPIS	68

1. UVOD

Onečišćenje okoliša postaje sve značajniji globalni problem zbog konstantnog porasta iskorištavanja prirodnih resursa ali i ispuštanja velikih količina onečišćujućih tvari u sastavnice okoliša. Tako se u zrak ispuštaju dimni otpadni plinovi iz industrija ili automobila, otpadne vode ispuštaju se u prirodne vodotoke čime se onečišćuju zalihe podzemnih i pitkih voda, a također se ne vodi dovoljno brige o adekvatnom načinu zbrinjavanja otpada. Otpadne vode i plinovi često se u okoliš ispuštaju bez prethodne obrade, a kada se određeni način obrade i primjenjuje, često tehnologije nisu dovoljno učinkovite i prilagođene za pojedine slučajeve. Tako dolazi do nepotpunog uklanjanja onečišćivala ili se pak prisutna onečišćivala ne prevode u okolišno prihvatljiv / razgradiv oblik ili čak dolazi do nastanka spojeva koji su toksičniji od polaznog onečišćenja. Na takav način se ne doprinosi zaštiti okoliša, zdravlja i sigurnosti ljudi, biljaka ili životinja. Zbog navedenih razloga potrebno je razvijati i primjenjivati odgovarajuće načine zbrinjavanja otpadnih tokova kako bi se negativan utjecaj na okoliš i ljude sveo na minimum te kako bi se prirodni resursi ali i stabilnost okoliša održala i očuvala za buduće generacije.

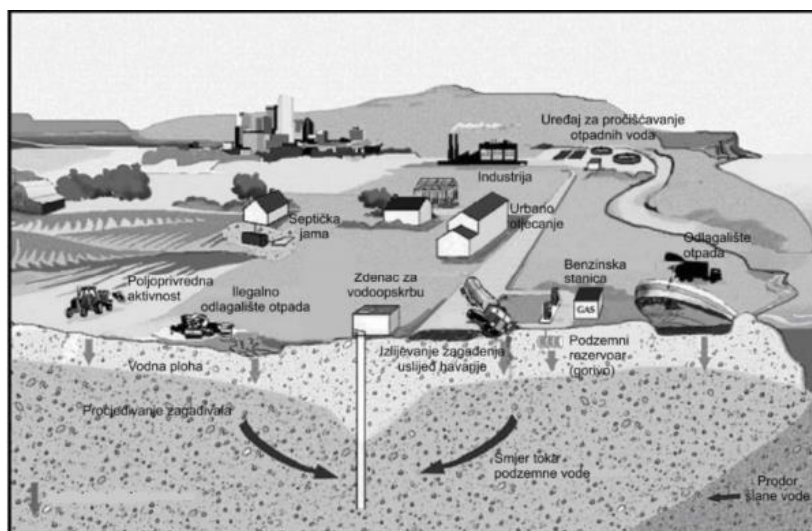
Danas veliki problem predstavlja kemijska industrija, posebice farmaceutska, u kojoj se koriste različite supstance koje mogu imati negativan učinak kada dospiju u okoliš. Jedna od takvih supstanci je i diklofenak koji spada u skupinu nesteroidnih, protuupalnih lijekova a primjenjuje se u liječenju artritisa ili sličnih bolnih upalnih stanja. Pripada i u skupinu „novih onečišćivala“, tj. spojeva čiji utjecaj na okoliš niti svojstva nisu još u potpunosti određena. S obzirom na sve veću proizvodnju i potrošnju lijekova na bazi diklofenaka, veća je i njihova koncentracija u okolišu, tj. prirodnim vodotocima. Stoga je diklofenak uvršten na „Watch listu“ u sklopu Okvirne direktive o vodama (2013/39/EU) u svrhu praćenja i utvrđivanja potencijalnog štetnog učinka na okoliš i zdravlje ljudi. Diklofenak u okoliš dopijeva putem otpadnih voda iz farmaceutske industrije te metaboličkim putem nakon primjene od strane njihovih korisnika, zbog čega je prisutan u sastavu komunalnih voda, a postojeće konvencionalne metode za obradu otpadnih voda nisu dovoljno učinkovite za uklanjanje takvog tipa onečišćenja. Kao odgovor na nedostatke konvencionalnih metoda javljaju se napredni oksidacijski procesi, koji se temelje na stvaranju slobodnih radikala, najviše hidroksilnih ($\text{HO}\cdot$), a nastaju uz primjenu vanjskog izvora energije. Hidroksilne radikale karakterizira vrlo visoka učinkovitost, postoji mogućnost potpune razgradnje onečišćivala do

vode i ugljikovog dioksida, odnosno moguće je ostvariti visoki stupanj mineralizacije. U ovom radu primjenjivan je proces fotokatalize u kojem slobodni radikali nastaju uslijed apsorpcije svjetlosti (UV zračenja) od strane fotokatalizatora ili supstrata. Jedan od najčešće primjenjivanih vrsta fotokatalizatora je titanov dioksid (TiO_2) zbog niza prednosti kao što su stabilnost, djelotvornost, dostupnost, prihvatljiva cijena te ne postoji negativan učinak na okoliš od strane TiO_2 .¹ No, TiO_2 ima i nedostatke poput velike energije zabranjene zone što znači da primjenjivano zračenje koje će potaknuti fotokatalizu mora imati malu valnu duljinu, a postoji i tendencija nanočestica TiO_2 aglomeraciji tijekom obrade. U svrhu izbjegavanja navedenih nedostataka, TiO_2 se može kombinirati sa željezom modificiranim zeolitom što je slučaj i u ovom istraživanju.^{2,3} Kombinacijom ZSM5 zeolita s TiO_2 može se povećati fotokatalitička aktivnost i smanjiti energija zabranjene zone.⁴

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ONEČIŠĆENJE VODA

Voda zauzima oko 75% površine Zemlje, vrlo je vrijedan prirodni resurs kojeg valja očuvati i osnovni je uvjet održavanja života. Stoga je potrebno odrediti potrebe za vodom i načine njena iskorištavanja. Onečišćenje vode može se definirati kao smanjenje kakvoće vode zbog unošenja štetnih tvari iz različitih izvora, tj. kao svaka promjena kakvoće vode koja nastaje unošenjem, ispuštanjem ili odlaganjem u vode hranjivih i drugih tvari, utjecajem energije ili drugih uzročnika, u količini kojom se mijenjaju korisna svojstva vode, pogoršava se stanje vodnih ekosustava i ograničuje se namjenska upotreba vode.⁵ Veliki broj izvora izravno je povezan s ljudskim djelatnostima kao što su kućanstva, poljoprivreda, trgovine, zdravstvene ustanove, zbrinjavanje komunalnog otpada, a kao najznačajniji izvor navodi se industrija (kemijska, farmaceutska, prehrambena), što je vidljivo na slici 1.⁶ Općenito se izvori onečišćenja dijele na kućanske otpadne vode, industrijske otpadne vode, oborinske i rashladne vode.⁷



Slika 1. Prikaz izvora onečišćenja voda⁶

Kućanske otpadne vode su one iz vodoopskrbnih sustava koje se koriste za obavljanje svih životnih funkcija, sanitarnih potreba i komunalnu potrošnju.

Industrijske otpadne vode nastaju upotrebom vode u tehnološkim procesima i proizvodnji energije te se dijele na biološki razgradive i biološki nerazgradive. Često sadrže

teške metale, kiseline, lužine, mineralne soli, biocide, mineralna ulja i ugljikovodike, fenole, aromatske organske spojeve, radioaktivne tvari i niz drugih.

Oborinske vode predstavljaju značajan izvor onečišćenja prirodnih voda. Onečišćenje oborinskom vodom nastaje i u atmosferi, a tekući po površini, voda otapa pojedine tvari s tla.

Rashladne vode koriste se u industrijskim i energetskim postrojenjima za njihovo hlađenje, tj. odvođenje viška topline. Tako se promjenom temperature vode mijenjaju gustoća, viskoznost, površinska napetost, topivost i difuznost kisika.⁷

Iako razvoj industrije i tehnologije dovodi do povećanja standarda života svih ljudi, dovodi i do korištenja velikih količina vode koje rezultiraju otpadnim vodama čija je kakvoća i kvaliteta znatno promijenjena.⁶ Otpadne vode, uslijed razvoja organske kemijske industrije, sadrže povećane koncentracije organskih spojeva iz nafte, detergenata, organskih pesticida, otapala i fenola. Takve vode potrebno je na adekvatan način obraditi kako bi se one i dalje mogle upotrebljavati za određene svrhe (navodnjavanje ili kao voda za potrebe u kućanstvu).

Onečišćenje voda dijeli se na kemijsko (organsko i anorgansko), fizikalno, biološko i radiološko.⁸

Kemijsko onečišćenje definira se kao prisutnost određenih iona, atoma ili molekula kojih u prirodnim vodama nema ili su prisutni u manjim koncentracijama, a njihova prisutnost može uzrokovati negativne učinke na okoliš i ljude.

Fizikalno onečišćenje je negativna promjena fizikalnih svojstava vode što se očituje kroz povećanje temperature vode, pojavu boje, okusa ili mirisa te pojavu mutnoće vode. Do povećanja temperature vode najčešće dolazi zbog ispuštanja rashladne vode iz industrijskih postrojenja koja prethodno nije ohlađena na potrebnu odgovarajuću temperaturu. Pojava mutnoće je posljedica prisutnosti suspendiranih čestica koje s vodom čine suspenzije ili koloidne otopine.

Do biološkog onečišćenja dolazi zbog prisutnosti patogenih bakterija, virusa ili drugih mikroorganizama koji mogu štetno djelovati na zdravlje ljudi. Mikroorganizmi u površinske vode najčešće dopijevaju iz otpadnih voda u poljoprivredi, a u podzemne dopijevaju iz loše dizajnirane ili izvedene kanalizacije ili sabirnih jama. Ukoliko se takvi mikroorganizmi odgovarajućim postupcima ne uklone, mogu uzrokovati različite bolesti.⁸

Radiološko onečišćenje se događa ukoliko podzemna voda dođe u doticaj sa prirodnim radioaktivnim elementima ili umjetnim radioizotopima koji potječu iz ležišta uranskih ruda, nuklearnih elektrana, odlagališta nuklearnog otpada ili uslijed korištenja nuklearnog oružja.⁹

2.1.1. POKAZATELJI KAKVOĆE VODE

U prirodnim vodama nalaze se otopljene i raspršene tvari koje mogu biti organskog ili anorganskog podrijetla. Otopljene tvari u vodi nalaze se u obliku iona ili molekula, a raspršene u obliku čestica. Kakvoća vode za pojedine namjene utvrđuje se temeljem pokazatelja o sastavu, svojstvima i koncentraciji pojedinih tvari u vodi.¹⁰

Postoje tri skupine pokazatelja kakvoće vode, a to su:

- Fizikalni pokazatelji
- Kemijski pokazatelji
- Biološki pokazatelji

Fizikalni pokazatelji¹⁰

Prirodne vode sadrže manju ili veću količinu otopljenih i raspršenih tvari pri čemu neke od njih u manjoj koncentraciji mogu prouzročiti promjene fizikalnih svojstava vode, ali ne dolazi do štetnih učinaka, dok neke tvari koje su prisutne u većoj koncentraciji promjene fizikalna svojstva vode do te mjere da se ograničava njena upotreba, odnosno, prije upotrebe ih je potrebno obraditi i pročititi.

Najčešći fizikalni pokazatelji kakvoće vode su:

- a. Raspršene (suspendirane) tvari u vodi
 - b. Mutnoća vode
 - c. Boja, miris i okus vode
 - d. Temperatura vode
- RASPRŠENE (SUSPENDIRANE) TVARI u vodi su čestice organskog ili anorganskog podrijetla čiji je promjer veći od 1 μm . Prirodne vode sadrže anorganske tvari kao što su pijesak, prah i glina, te živu i mrtvu organsku tvar. Veća količina raspršenih tvari uzrokuje mutnoću vode zbog čega se smanjuje njena kvaliteta pa može biti neupotrebljiva bez prethodnog pročišćavanja, a uklanjanje takvih čestica povećava troškove obrade vode. Raspršene tvari izražavaju se u mg/l ili g/m^3 .
 - MUTNOĆA VODE je optičko svojstvo koje ukazuje na stupanj čistoće, a uzrokuju ju raspršene tvari, koloidi, mikroorganizmi i mjehurići plinova. Kod povećane mutnoće smanjuje se mogućnost prodiranja svjetlosti u vodu zbog čega se usporava proces fotosinteze podvodnih biljaka, a to automatski dovodi do smanjenja količine kisika u

vodi. Mutnoća vode mjeri se pomoću turbidimetra kojim se određuje dio svjetlosti koja prolazi u vodi, a izražava se u jedinici NTU. U vodi za piće dopuštena je vrijednost do 1 NTU.

- **BOJA, MIRIS I OKUS VODE**

Boja vode je optičko svojstvo koje ukazuje na stupanj obojenosti, a nastaje uslijed otapanja željeza, mangana, industrijskih boja ili razgrađene organske tvari. Obojene vode u većini su slučajeva neupotrebljive za vodoopskrbu. Boja vode najčešće se određuje spektrometrijskom analizom koja se temelji na apsorpciji zračenja od strane prisutnih kemijskih spojeva.

Miris i okus vode važni su pokazatelji kakvoće kod vode za piće, a do njihove promjene dolazi zbog razgradnje organskih tvari, prisutnosti industrijskih otpadnih voda ili otopljenih soli. Vode s mirisom i okusom neupotrebljive su za piće.

- **TEMPERATURA VODE** je stupanj toplinskog stanja vode, ovisi o okolišnim uvjetima i mijenja se s godišnjim dobima. Optimalna temperatura vode za piće je 15°C, a maksimalna 25°C.

Kemijski pokazatelji¹⁰ kakvoće vode su:

- a. Ukupne soli u vodi
- b. Reakcija vode
- c. Tvrdoća vode
- d. Organske tvari u vodi
- e. Hranjive tvari u vodi
- f. Metali u vodi

- **UKUPNE SOLI U VODI (TDS)** odnose se na ukupnu količinu soli otopljene u određenom volumenu vode, a mogu se odrediti izravnom ili neizravnom metodom.

Izravna metoda obuhvaća sušenje uzorka vode u sušioniku na temperaturi 105°C, te se nakon ishlapljivanja vode određuje sadržaj soli koji se izražava u mg/l ili meq/l.

Neizravna metoda provodi se elektrometrijski, pomoću konduktometra, a izražava se kao električna vodljivost (EC).

- **REAKCIJA VODE (pH VRIJEDNOST)** je odnos koncentracije H^+ i OH^- iona u vodi. Ukoliko prevladavaju vodikovi ioni, reakcija vode je kisela, a ukoliko su to hidroksilni ioni, reakcija je lužnata. Optimalni pH vode je između 6 i 7,5.

- **TVRDOĆA VODE** ovisi o sadržaju kalcijevih i magnezijevih soli u vodi, a uzrokuju je polivalentni kationi koji u uvjetima zasićenosti reagiraju s anionima pri čemu nastaje sol. Tvrdooe vode izražava se kao mg CaCO_3/l ili u stupnjevima. Jedan njemački stupanj ($^\circ\text{dH}$) definiran je kao tvrdoća koja u jednoj litri ima otopljeno 10 mg CaO/l vode.
- **ORGANSKE TVARI U VODI** su ukupne tvari u prirodnoj vodi, u otopljenom ili raspršenom obliku, a dijele se na biološki razgradive i nerazgradive. Najčešća organska onečišćivala u vodi su policiklički aromatski ugljikovodici, poliklorirani bifenili i tvari iz pesticida. Pokazatelji količine razgradive organske tvari u vodi pomoću mikroorganizama su BPK (biokemijska potrošnja kisika) koja predstavlja količinu kisika potrebnu za potpunu razgradnju organske tvari i TOC (ukupni organski ugljik) koji se primjenjuje za kvantificiranje ukupne organske tvari u vodi.
- **HRANJIVE TVARI U VODI** su otopljeni spojevi dušika i fosfora koji u vode najčešće dopijevaju ispiranjem s poljoprivrednih površina, a nezanemariv izvor i su fosfati iz detergenata. Ukoliko su takve tvari prisutne u prevelikoj koncentraciji dolazi do eutrofikacije vode, odnosno do povećanja proizvodnje organskih tvari.
- **METALI U VODI** su posljedica ispiranja zemljišta i otapanja minerala. Veće količine metala u vodi su nepoželjne jer su opasni su za žive organizme, posebice teški metali koji kod gustoće od 5 g/cm^3 izazivaju smrt organizama (letalna doza).

Biološki pokazatelji¹⁰ su:

- a. Stupanj saprobnosti
 - b. Stupanj biološke proizvodnje
 - c. Mikrobiološki pokazatelji
 - d. Stupanj toksičnosti (otrovnosti)
- **STUPANJ SAPROBNOSTI** je pokazatelj razgradnje organske tvari u vodi koju razgrađuju saprofazi (bakterije, gljivice i plijesni). Ti se organizmi hrane složenim organskim spojevima i razgrađuju ih, pri čemu se troši kisik iz vode.
 - **STUPANJ BIOLOŠKE PROIZVODNJE** ovisi o prisutnosti hrane, a kao najčešći pokazatelji biološke proizvodnje se primjenjuju ukupni fosfor, klorofil, ukupan broj stanica i prozirnost.

- MIKROBIOLOŠKI POKAZATELJI odnose se na brojnost i aktivnost mikroorganizama u vodi koji su u njoj prisutni u dva oblika i to kao razlagači organske tvari i proizvođači nove organske tvari. Kao indikatorski mikroorganizmi najčešće se koriste ukupni i fekalni koliformi. Za ukupne koliforme važna je prisutnost bakterije *Escherichiacoli*, a za fekalne bakterija *Streptococcus faecalis*.
- STUPANJ TOKSIČNOSTI (OTROVNOSTI) odnosi se na toksičnost neke tvari koja u živom organizmi izaziva bolest, kancerogene i generičke promjene, fiziološke smetnje i deformacije te smrt. Stupanj toksičnosti može se odrediti biotestom na određenoj skupini organizama u ispitivanoj vodi, pri čemu se određuje koncentracija tvari kod koje ugiba 50% ispitivanih organizama (LC₅₀ – srednja smrtonosna koncentracija).

2.2. ONEČIŠĆIVALA

Onečišćivala su strane tvari prisutne u okolišu koje mogu imati različiti utjecaj na ljude i okoliš, što ovisi o koncentraciji i obliku u kojem su prisutne. Onečišćivala mogu biti organska, mineralne soli, mikroorganizmi, radioaktivne tvari ili suspendirane čestice. Velika količina onečišćivala kao što su metali, jednostavni i složeni organski spojevi (posebno halogenirani), plinovi (dušikovi i sumporovi oksidi te njihovi spojevi sa vodikom), te klor i fluor, dolaze u okoliš izravnim otpuštanjem ili uporabom različitih proizvoda koju su nastali razvojem kemijske industrije i proizvodnje lijekova početkom 21. stoljeća. Zbog toga se zakonski definira granica dopuštene prisutnosti onečišćivala u okolišu ili pojedinim njegovim dijelovima kroz maksimalnu dopuštenu koncentraciju (MDK).¹¹

Prethodno navedene skupine onečišćivala posebno je važno pratiti zbog njihova potencijalnog učinka na okoliš i ljude. Tako organska onečišćivala mogu dovesti do povećanog rasta aerobnih algi koje iscrpljuju kisik iz vode. Mineralne soli (kloridi i sulfati) i metali su otrovni za vodeni svijet (ribe), a može doći i do njihove bioakumulacije u organizme i ulaska u hranidbeni lanac čime se neposredno utječe i na druge prisutne jedinke. Mikroorganizmi iz otpada često su uzročnici bolesti vodenih i kopnenih organizama, dok suspendirane čestice smanjuju količinu svjetlosti koja prodire u vodu, ometa fotosintezu te funkcioniranje prisutnih biljaka i organizama.¹²

Sve do početka 21. stoljeća najvažnijima su se smatrala postojana organska onečišćivala i teški metali zbog konstantnog povećanja njihove koncentracije u okolišu. U tu

svrhu je 2001. godine potpisana Stockholmska konvencija u skladu s kojom zemlje potpisnice moraju smanjiti ili ukloniti proizvodnju, ispuštanje ili upotrebu najopasnijih kemijskih spojeva kao što su: aldrin, klordan, DDT, endrin, dieldrin, heptaklor, heksaklorbenzen, mirex, toksafen, poliklorirani bifenili te poliklorirani dioksini i furani, a najčešće se koriste u poljoprivredi ili nastaju izgaranjem fosilnih goriva. Nakon potpisivanja konvencije i primjene odgovarajućih mjera i uklanjanja glavnih izvora onečišćenja, došlo je do smanjenje koncentracije spomenutih onečišćivala u okolišu.¹²

Europska komisija donijela je Okvirnu direktivu o vodama¹³ u svrhu ostvarivanja dobre kvalitete i kvantitete vodenih površina. Na taj je način uspostavljena strategija kako bi se spriječilo onečišćenja voda, a uključuje utvrđivanje prioriternih tvari koje predstavljaju značajnu opasnost za vodni okoliš ili opasnost koja se putem njega prenosi. Strategija sadrži listu sa 33 prioriternih tvari ili grupe tvari, a naknadno je nadopunjena s još novih 12 tvari.

Prilikom dopune direktive, prijedlog je sadržavao slijedeće tvari:

- Aktivne tvari sredstava za zaštitu bilja: aklonifen, bifenoks, cipermetrin, dikofol, heptaklor, kinoksifen
- Aktivne tvari biocida: cibutrin, diklorvos, terbutrin
- Industrijske kemikalije: perflourooktansulfonska kiselina (PFOS), heksabromciklododekan (HBCDD)
- Nus produkti sagorijevanja: dioksini, poliklorirani bifenili (PCB) slični dioksinima.

Prijedlog dopune s 12 novih tvari sadržavao je i farmaceutike po prvi puta, čime je istaknut problem dospijevanja sve veće količine farmaceutski aktivnih tvari u okoliš. Međutim, farmaceutici diklofenak, estradiol 17-beta i estradiol 17-alfa ipak nisu svrstani na novu listu prioriternih tvari, već na tzv. „Watch listu“, odnosno listu tvari koje bi mogle imati potencijalni rizik za ljude i okoliš, te je potrebno njihovo veće praćenje i istraživanje.

Glavni cilj direktive je postupno smanjenje onečišćenja prioriternim tvarima te prestanak i potpuno eliminiranje ispuštanja, emisije i rasipanja takvih tvari.¹³

2.2.1. NOVA ONEČIŠĆIVALA

Nova onečišćivala podrazumijevaju skupine spojeva za koje se smatra da štetno djeluju na zdravlje ljudi, životinja i cijeli okoliš. U takvu vrstu onečišćivala spadaju i farmaceutici diklofenak te 17-beta i 17-alfa estradiol, čije karakteristike nisu još dovoljno

istražene, kao ni njihovi učinci na okoliš i ljude te učinkovite metode njihova uklanjanja iz okoliša. Istraživanjima je dokazano da spojevi iz skupine novih onečišćivala i u malim koncentracijama imaju štetan učinak na vodeni okoliš, samim time i na zdravlje ljudi. Takve vrste spojeva detektirane su u površinskim vodama kao posljedica činjenice da uglavnom nepromijenjeni prolaze kroz konvencionalne uređaje za obradu komunalnih otpadnih voda.¹⁴ U nova onečišćivala spada cijeli niz kemijskih sintetskih spojeva koji se primjenjuju u industriji, poljoprivredi i širokoj potrošnji te spojevi koji nastaju kao nusprodukti prilikom spaljivanja ili proizvodnje. Mogu se podijeliti u slijedeće skupine:⁸

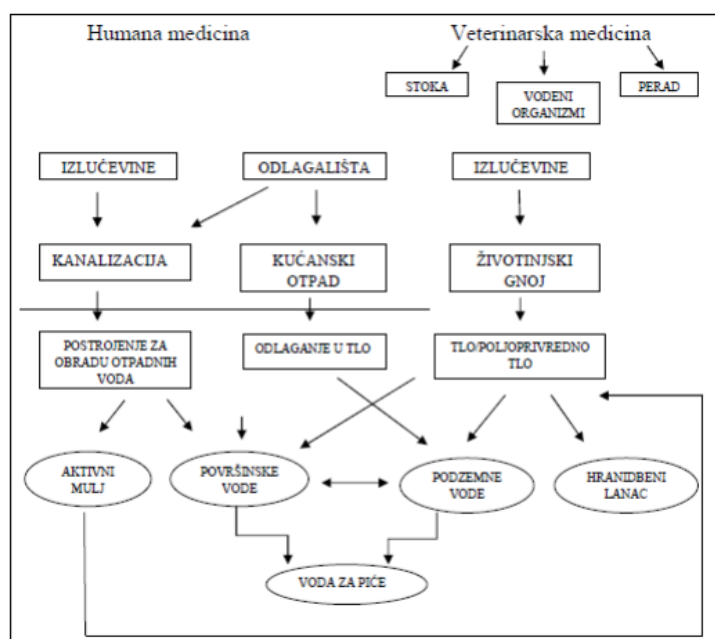
- Toksini algi i modrozelenih algi
- Brominirana usporivala gorenja
- Dodaci gorivima
- Hormoni i endokrini modulatori
- Organometalni spojevi
- Organofosfatna usporivala gorenja i omekšivala
- Pefluorirani spojevi
- Farmaceutici i sredstva za osobnu higijenu
- Nanomaterijali
- Siloksani
- Površinski aktivne tvari i njihovi metaboliti

2.3. FARMACEUTICI

Farmaceutici su svi terapijski lijekovi namijenjeni ljudima, veterinarski lijekovi i dodaci prehrani, odnosno tvari ili smjese tvari koje u određenim količinama i pod određenim uvjetima služe za sprečavanje, ublažavanje, liječenje ili dijagnosticiranje bolesti ili bolesnih pojava u ljudskom i životinjskom tijelu.¹⁵ U Europskoj uniji se u ljudskoj medicini rabi oko 3000 različitih farmaceutski aktivnih spojeva (organski spojevi različite strukture koji određuju interakciju s proteinima i drugim molekulama u organizmu). U novije vrijeme većina se modernih lijekova stvara u obliku malih organskih spojeva molekulskih masa ispod 500 g/mol, koji su umjereno topivi u vodi i liofilni kako bi bili biološki aktivni i bioraspoloživi. Razvijeni su na način da već u malim količinama postignu potrebne farmakološke i fiziološke učinke te na taj način često uzrokuju posljedice za živi svijet. Posljednjih godina potrošnja farmaceutika je u konstantnom porastu, a smatra se da će biti još

i veća zbog porasta broja stanovništva i njegova starenja, širenja potencijalnih tržišta ili istjecanja patenata.¹⁶

Nakon primjene, oralne, parentalne ili lokalne, farmaceutici se izlučuju kroz jetru ili bubrege kao smjesa osnovnog spoja i metabolita koji je uglavnom polarniji i hidrofobniji od izvornog lijeka.¹²



Slika 2. Glavni tokovi humanih i veterinarskih lijekova u okolišu¹⁷

Također, veliki dio farmaceutika nakon primjene završi u otpadnim vodama u prirodnom obliku, kao osnovni, nepromijenjeni spoj, što je vidljivo i na slici 2., koji se kao takvi teško uklanjaju primjenom konvencionalnih metoda u postrojenjima za obradu komunalnih otpadnih voda. Iako su izmjerene koncentracije farmaceutika u okolišu za sada relativno niske, smatra se da će njihova koncentracija sve više rasti s obzirom na sve veću upotrebu, kao i na konstantan porast broja stanovništva, te na taj način mogu dugoročno negativno utjecati na okoliš i vodene organizme. Za neke farmaceutike kao što su estrogen i antibiotici je ustanovljeno da dugo opstaju u okolišu, što se može objasniti činjenicom da se biološkim putem ne mogu razgraditi ili se trajno i konstantno ispuštaju.¹⁷

Problemi koji se javljaju uslijed prisutnosti farmaceutika u okolišu uključuju poremećaje fizioloških procesa i reproduktivne funkcije organizama, razvoj rezistentnih bakterija i povećanje toksičnosti nekih farmaceutski aktivnih spojeva. Jedan od najčešće detektiranih farmaceutika u vodama je diklofenak (DCF), koji se koristi u pripravcima kao što

je Voltaren, a koji se upotrebljava kao protuupalno sredstvo i za ljude i životinje. Nakon što je kod životinja primjenjivan takav lijek i nakon njihova ugibanja, tim se uginulim ostacima mogu hraniti druge životinje i u organizam unijeti aktivni spoj koji za njih može biti štetan. Tako je istraživanjima ustanovljeno da je upravo diklofenak umalo uzrokovao izumiranje bengalskih i indijskih tankokljunih supova koji su se hranili lešinama životinja liječenih pripravcima na bazi diklofenaka.¹⁸

Drugi problem koji uzrokuje prisutnost farmaceutika u vodi su kemijske reakcije sa sredstvima za obradu voda, najčešće onima za kloriranje. Postupak kloriranja primjenjuje se u svrhu uklanjanja štetnih tvari i patogenih bakterija. Uslijed reakcije sa klorom, farmaceutici (najčešće antibiotici) se u vodi razgrađuju u nove kemijske spojeve koji su u mnogim slučajevima toksičniji od početnog farmaceutskog spoja. Na taj način farmaceutici mogu uzrokovati pojavu kolonija bakterija čiji je novi oblik štetan za ljude i okoliš.¹⁸

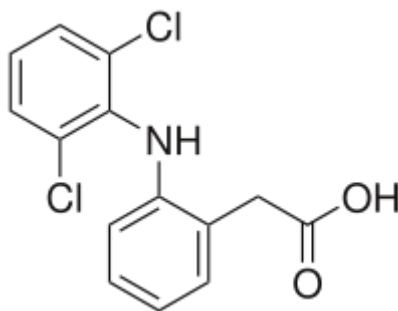
Tablica 1. Najčešće detektirani farmaceutici, njihovo djelovanje te detektirane koncentracije u komunalnim otpadnim vodama i prirodnim vodotocima¹⁹

FARMACEUTIK	DJELOVANJE	SREDNJA (MAKSIMALNA) KONCENTRACIJA, (ng/L)	
		Otpadna voda	Potok ili rijeka
Diklofenak	Anti- upalno	424 (2349), 289 (598)	< LOQ (568)
Ibuprofen	Anti- upalno	3086 (27 256), 2972 (4239)	826 (5044) 297 (2370)
Flouxotine (prozac)	Antidepresiv	202 (290)	5 (70)
Paracetamol	Analgetik	< 20	-
Propanolol	Beta- blokator	76 (284) 304 (373)	29 (215) 61 (107)
Sulfametaoksazol	Antibiotik	< LOQ (132)	< LOQ
Trimethoprim	Lijek za rak	271 (322)	9 (19)

LOQ – granica kvantifikacije

2.3.1. DIKLOFENAK

Diklofenak (DCF) ili po IUPAC-u 2-[(2,6-diklorfenil)amino] benzenoetena kiselina, je ne steroidni, protuupalni lijek koji posjeduje analgetsko, antiinflamatorno i antipiretičko djelovanje, a u medicinske svrhe se najčešće koristi u obliku natrijevih soli.¹⁵ Kemijska formula diklofenaka je $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$, a njegova strukturna formula prikazana je na Slici 3.



Slika 3. Strukturna formula diklofenaka¹⁵

DCF (u formi natrijeve soli) je finokristalni, bijeli do lagano bež-žuti prašak, bez mirisa i higroskopni. Topivost u acetonu i vodi mu je ograničena, dok je u metanolu, dimetilsulfoksidu i dimetilformamidu lako topiv, a u etanolu topiv. Temperatura tališta diklofenaka je oko 285°C, prilikom čega dolazi do raspadanja.²⁰

Diklofenak je prisutan u komercijalnim farmaceutskim pripravcima kao što su Voltaren, Difen, Almiran, Zipsor i nizu drugih. Nakon primjene diklofenak se vrlo brzo apsorbira, veže za bjelančevine plazme i ima kratko poluvrijeme eliminacije (1,1 h). Preporučena dnevna doza diklofenaka iznosi 100-150 mg, maksimalna 200 mg, a važan je podatak da se oko 15% DCF-a nakon uzimanja izlučuje u nepromijenjenom obliku. Bioraspoloživost DCF-a iznosi oko 50%, a nakon metabolizacije izlučuje se u urinu ili žući.²¹ Zatim DCF dospijeva u komunalne otpadne vode koje se odvođe do postrojenja za pročišćavanje voda. Međutim, učinkovitost takvih konvencionalnih metoda je ograničena (21 do 40%)²² i velika količina DCF-a zaostaje u vodama u izvornom obliku. Zbog toga može doći do bioakumulacije DCF-a u različite vodene organizme, a sinergijom s drugim farmaceuticima ili kemikalijama u vodi se povećava rizik za okoliš i dolazi do raznih poremećaja kod organizama.²² Značajan problem predstavlja i činjenica da je potrošnja DCF-a relativno velika, primjerice u Njemačkoj ga se godišnje utroši otprilike 75 t, dok godišnja

globalna potrošnja DCF-a iznosi oko 940 t, a to rezultira prisutnošću DCF-a u vodama u prosječnoj koncentraciji od 28,4 µg/L.²⁰

Budući da DCF zbog neučinkovitosti sustava za obradu otpadnih voda dospijeva u prirodne vodotoke, podliježe različitim procesima kao što su biorazgradnja, kemijska razgradnja, fotorazgradnja, adsorpcija, sedimentacija, precipitacija i prevođenje u plinovito stanje. Dva najčešća puta razgradnje farmaceutika su biorazgradnja i adsorpcija no uglavnom se tim prirodnim procesima ne može ukloniti sav pristigli DCF. Kako bi se spriječila pojava DCF-a u okolišu, potrebno je postići uspješno i učinkovito uklanjanje DCF-a iz otpadnih voda, što je moguće postići primjenom novih metoda obrade otpadnih voda ili nadogradnjom postojećih sustava dodatnim korakom obrade Napredne oksidacijske tehnologije (AOP).

2.4. OBRADA OTPADNE VODE

Čiste vode jedan su od osnovnih zahtjeva za sve žive organizme, uključujući i ljude. Prirodne vode su onečišćene različitim otpadnim tokovima iz industrije, domaćinstava i poljoprivrede. Stoga je vrlo važno iz voda ukloniti onečišćiva te sve strane i patogene organizme prije ispuštanja u prirodne vodotoke kako bi se omogućilo normalno funkcioniranje živih bića.

U otpadne vode svrstavaju se:²³

- Sanitarne otpadne vode – nastale upotrebom sanitarnih trošila vode u kućanstvu, hotelima, uredima, ali i u objektima industrijskih i drugih proizvodnih pogona koji imaju ugrađene sanitarne čvorove
- Tehnološke otpadne vode – nastale upotrebom vode u procesu rada i proizvodnje, u industrijskim i drugim proizvodnim pogonima, a među ove vode ulaze i rashladne vode onečišćene temperaturom
- Oborinske otpadne vode – nastale od oborina koje se više ili manje onečišćuju u doticaju s nižim slojevima atmosfere, površinama tla i korova, te ih je potrebno usmjeriti u sustav kanalizacije

Što se tiče tehnoloških otpadnih voda farmaceutske industrije, sastav otpadnih voda ovisi o polaznoj sirovini, odabiru tehnološkog procesa i otpadnim produktima. U gotovo svakom koraku proizvodnje nastaje matična otopina koja sadrži neizreagirane reaktante, međuprodukte, farmaceutski aktivne tvari, katalizatore te aditive u organskom otapalu. Uz to

mogu nastati i kiseline, baze, halidi, nitrati, sulfati i cijanidi. Navedeni spojevi su većinom toksični i onečišćuju okoliš, a također su i energetski zahtjevni s obzirom na postupke pročišćavanja i recikliranja. Otpadne vode farmaceutske industrije karakterizira visoki sadržaj organske i anorganske tvari, visoke vrijednosti kemijske (KPK) i biokemijske potrošnje kisika (BPK), ukupnog organskog ugljika (TOC) te ukupnih otopljenih tvari (TDS). Obzirom na visoko organsko opterećenje i sadržaj opasnih kemikalija, takve se vode moraju obraditi prije ispuštanja u sustav javne kanalizacije ili prirodne prijemnike, te zahtijevaju specifične postupke obrade za uklanjanje onečišćivala koji mogu varirati ovisno o proizvodnji.¹⁸

Kako bi se kvaliteta obrađenih otpadnih komunalnih voda svela na prihvatljivu razinu, primjenjuju se različite metode pročišćavanja. Tim se metodama smanjuju vrijednosti kemijske i biokemijske potrošnje kisika, uklanjaju se suspendirane tvari i patogeni mikroorganizmi. U tu se svrhu primjenjuju konvencionalni postupci za obradu otpadnih voda koji se zasnivaju na mehaničkim, fizikalnim, fizikalno-kemijskim i biološkim procesima pročišćavanja.

Pri pročišćavanju otpadnih voda, postupci koji se primjenjuju svrstavaju se u sljedeće korake:²⁴

- Prethodni stupanj – uklanjanje krute plutajuće tvari, pijeska i šljunka
- Prvi stupanj – primjena kemijskih i/ili fizikalnih postupaka čišćenja čime se uklanjaju raspršene tvari i smanjuje se BPK₅ pokazatelj (biološka potrošnja kisika)
- Drugi stupanj – primjena bioloških ili drugih postupaka čišćenja kojima se smanjuje koncentracija raspršene tvari, te vrijednost KPK i BPK₅ pokazatelja
- Treći stupanj – primjena fizikalno-kemijskih, bioloških i drugih postupaka kojima se smanjuje koncentracija soli i drugih preostalih onečišćivala, što nije moguće postići drugim postupkom čišćenja

MEHANIČKI PROCESI PROČIŠĆAVANJA (Primarno pročišćavanje)²⁵

Mehaničko pročišćavanje otpadne vode obuhvaća procese rešetanja i/ili usitnjavanja, taloženja i izjednačavanja ili neutralizacije. Ovim se procesima uklanjaju grube nečistoće poput plutajućih tvari (papir, lišće, plastika) pomoću rešetki. Otpadna vode prolazi kroz rešetke na kojima se zadržavaju veće nečistoće, nakon čega nastavlja strujati.

FIZIKALNI PROCESI PROČIŠĆAVANJA²⁴

U fizikalne procese obrade otpadne vode spadaju sedimentacija i flotacija. Sedimentacija je separacijski proces razdvajanja lebdećih krutih čestica od kapljevine na temelju različite gustoće, djelovanjem gravitacijske ili centrifugalne sile. Ovaj se proces odvija u sedimentacijskim bazenima, a talože se one suspendirane tvari koje imaju specifičnu težinu veću od vode te su dovoljno velike dimenzije da bi utjecaj gravitacijskog polja nadvladao difuzijsko polje. Flotacija je postupak odvajanja hidrofobne čvrste tvari od hidrofilnih pomoću mjehurića zraka i izdizanje na površinu. Isplivavanje čestica može biti spontano ako čestice imaju manju gustoću od vode ili prisilno upotrebom raspršenog zraka na koji se vežu čestice koje imaju gustoću veću od vode. Ovaj se proces provodi u mastolovima gdje se uklanjaju masti i ulja.

FIZIKALNO – KEMIJSKI PROCESI PROČIŠĆAVANJA

U skupinu fizikalno kemijskih procesa spadaju neutralizacija, koagulacija, flokulacija, oksidacija i redukcija, adsorpcija, ultrafiltracija, ionska izmjena i membranski procesi. Dodatkom odgovarajućih kemijskih spojeva moguće je postići različite učinke. Moguće je neutralizirati pH vrijednost vode, omogućiti koagulaciju, spajanje čestica u pahuljice (flokulacija), oksidirati ili reducirati tvari u sustavu ili smanjiti prisutnost različitih mikroorganizama (dezinfekcija).⁶ Adsorpcija je proces koji se temelji na sposobnosti neke čvrste tvari da na svojoj površini mogu vezati molekule iz plinovite ili tekuće faze. Ovaj se proces često koristi za obradu otpadnih vode, posebice onih farmaceutske industrije, a kao adsorbens se koristi aktivni ugljen, zeolit, glina i različiti sintetski polimeri. Membranski procesi pogodni su za uklanjanje velikog broja organskih i anorganskih tvari prisutnih u otpadnim vodama. Prema separacijskom mehanizmu, membrane mogu biti mikro i makroporozni slojevi čije je najvažnije svojstvo polupropusnost. Prednosti membranske separacije su kontinuiranost procesa, manji energetske troškovi i mogućnost kombinacije s drugim separacijskim procesima.¹⁸ Ultrafiltracija je proces filtriranja vode kroz filter s određenom veličinom pora od 0,01-0,10 µm pri čemu se iz vode uklanjaju mikroorganizmi, virusi, proteini i pigmenti. Reverzna osmoza je postupak suprotan osmozi, odnosno primjenom tlaka većeg od osmotskog na otopinu dolazi do protiskivanja molekula otapala iz otopine u čisto otapalo ili iz otopine veće koncentracije u onu manje koncentracije.²⁶ Ionska izmjena je proces u kojem određene tvari (ionske smole) imaju sposobnost zamjene svojih iona s ionima iz otpadne vode.²⁵

BIOLOŠKI PROCESI PROČIŠĆAVANJA

Ova vrsta obrade otpadnih voda podrazumijeva razgradnju otpadnih tvari u vodi pomoću mikroorganizama na aeroban ili anaeroban način. Aerobno se otpadna voda može obraditi u procesima s aktivnim muljem, na biološkom filtru, aeriranim lagunama ili konstruiranim močvarnim staništima. Anaerobna razgradnja je biokemijski proces u kojem se biorazgradivi organski spojevi razgrađuju mikrobiološkim putem bez prisutnosti kisika. Takva je vrsta razgradnje učinkovita za obradu visoko opterećenih otpadnih voda pri čemu nastaju male količine mulja zbog sporijeg rasta mikroorganizama, no učinkovitost tog procesa manja je u odnosu na aerobne.¹⁸ Biološki procesi primjenjuju se za pročišćavanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda s pretežnim udjelom organske (biološki razgradive) tvari i sa sadržajem opasnih tvari ispod graničnih koncentracija. Najveća prednost ovakvih procesa je mogućnost široke primjene i ekonomska prihvatljivost, a značajan nedostatak je što se ovakvim procesima ne mogu razgraditi sva prisutna onečišćivala, posebice toksični organski spojevi, uz sporo odvijanje reakcija biološke razgradnje.²⁷

Sve do nedavno, konvencionalni biološki, fizikalni i kemijski procesi pročišćavanja otpadnih voda (adsorpcija, koagulacija, ultrafiltracija...) bili su glavni načini za uklanjanje organskih onečišćivala. Međutim, ove se metode nisu pokazale kao dovoljno učinkovite za obradu voda koje su visoko opterećene i koje sadrže toksične spojeve. Nakon primjene nekih od tih metoda, ne dolazi do potpunog uklanjanja svih vrsta onečišćivala, već oni zaostaju u efluentu i na taj način dopijevaju u prirodne prijemnike. Također, problem ovakvih metoda je nastajanje sekundarnog otpada kojeg je potrebno zbrinuti na odgovarajući način. Zbrinjavanje sekundarnog otpada zahtijeva dodatne financijske troškove što ove procese čini ekonomski neisplativima.²⁸ Kao odgovor i rješenje za nedostatke konvencionalnih metoda obrade otpadnih voda nameću se Napredni oksidacijski procesi (Advanced Oxidation Processes – AOP) koje karakterizira viši stupanj učinkovitosti i koji bi bili prikladni za obradu efluenta komunalnih otpadnih voda u kojima su zaostale male koncentracije biološki nerazgradivih tvari.

2.5. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Napredni oksidacijski procesi (engl. AOP) definiraju se kao procesi u kojima u različitim kemijskim sustavima, bez ili uz utjecaj energije (električne, mehaničke ili energije zračenja) dolazi do stvaranja vrlo reaktivnih radikala (uglavnom hidroksilnih), koji imaju visoki oksidacijski potencijal i mogu brzo oksidirati većinu složenih organskih spojeva u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature.²⁹ Obzirom na nastajanje hidroksilnih radikala ($\cdot\text{OH}$), napredne oksidacijske procese možemo podijeliti na kemijske, fotokemijske, fotokatalitičke, mehaničke i električne.³⁰ Dodatne podvrste svakog pojedinog procesa navedene su u Tablici 2.

- Kemijski procesi – uključuju Fenton (oksidacija s vodikovim peroksidom katalizirana željezovim Fe(II) solima) i Fentonu slične procese, te procese koji se temelje na primjeni ozona, O_3 (ozonoliza)
- Fotokemijski i fotokatalitički procesi – koji se provode uz primjenu UV zračenja (ili sunčevog zračenja) i prisutnost jakih oksidansa (O_3 i H_2O_2) ili fotokatalizatora (TiO_2 , ZnO , Fe(III))
- Mehanički procesi – procesi u kojima OH radikali nastaju *in-situ* pod utjecajem mehaničke energija (ultrazvuk)
- Električni procesi – procesi u kojima OH radikali nastaju *in-situ* pod djelovanjem električne energije (visokonaponsko električno pražnjenje)

Tablica 2. Vrste naprednih oksidacijskih procesa²⁹

Kemijski procesi	Fotokemijski procesi	Fotokatalitički procesi	Mehanički procesi	Električni procesi
O ₃ /H ₂ O ₂	UV	UV/TiO ₂	ULTRAZVUK	„corona“ pražnjenje
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂	UV/ZnO		„glow“ pražnjenje
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	UV/O ₃			Elektrohidrauličko pražnjenje
	UV/H ₂ O ₂ /O ₃			
	UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂			

Napredni oksidacijski procesi često se kombiniraju s jakim oksidansom (O_3 ili H_2O_2) i katalizatorom (prijelazni metalni ioni) te UV zračenjem, ultrazvukom i (foto)katalizatorom, a OH radikali mogu nastati i direktno pod utjecajem električne ili energije zračenja.²⁸

Glavna značajka naprednih oksidacijskih procesa jest nastajanje radikala, prvenstveno hidroksilnih ($\cdot OH$) koji posjeduju visoki oksidacijski potencijal od 2,8 V te brzo i neselektivno reagiraju s različitim organskim onečišćivalima. Uz hidroksilne mogu nastati i druge radikalske vrste kao što su $H\cdot$, $HO_2\cdot$, $O_2\cdot^-$ ili $O\cdot^-$. Primjenom naprednih oksidacijskih procesa dolazi do lančanih reakcija nastalih radikala s prisutnim onečišćivalima sve dok ne dođe do uspostavljanja stabilnih oksidacijskih produkata (CO_2 i H_2O). Postoji cijeli niz tvari koje se uspješno mogu oksidirati hidroksilnim radikalima kao što su kiseline (mravlja, mliječna), alkoholi (glicerol, izopropanol), aldehidi i ketoni (acetaldehid, formaldehid, metiletilketon), aromati (benzen, toluen), amini (ciklički amini, dietilamin) i eteri (tetrahidrofuran). Postoje i spojevi koje nije moguće oksidirati hidroksilnim radikalima zbog male molekulske mase, poput octene, maleinske i oksalne kiseline, acetona, kloroforma i tetrakloreтана.³⁰

Vrlo važna prednost AOP-a jest mogućnost potpune mineralizacije organskih onečišćivala u vodi uz nastajanje malih količina sekundarnog otpada te visok oksidacijski potencijal i mala selektivnost OH radikala prema onečišćivalima. Nedostatak ovakve vrste procesa je što oni nisu učinkoviti pri obradi otpadnih voda u kojima je koncentracija organskih tvari veća od 100-1000 mg C/l. U takvim se slučajevima mogu kombinirati napredni oksidacijski procesi s biološkom metodom obrade, pri čemu se u prvom koraku primjenjuje AOP koji omogućuje razgradnju onečišćivala na jednostavnije i biološki razgradive produkte, nakon čega se primjenjuje biološka metoda za potpunu razgradnju onečišćivala. Također, u AOP-ima može doći i do „Scavenger“ efekta, odnosno situacije kada dolazi do neželjenih reakcija HO radikala čime se smanjuje njihova koncentracija, a time u učinkovitost procesa. U Tablici 3. navedeni su oksidacijski potencijali nekih od najčešće primjenjivanih oksidacijskih sredstava.^{29,30}

Tablica 3. Oksidacijski potencijali nekih oksidacijskih sredstava³⁰

Oksidacijsko sredstvo	Oksidacijski potencijal, V
Fluor, F ₂	3,0
Hidroksilni radikal, OH·	2,8
Sulfatni radikal, SO ₄ · ⁻	2,6
Ozon, O ₃	2,1
Persulfat, S ₂ O ₈ ²⁻	2,0
Vodikov peroksid, H ₂ O ₂	1,8

2.5.1. FOTOKATALIZA

Fotokataliza u kapljevine je proces u kojem hidroksilni radikali nastaju apsorpcijom UV zračenja na poluvodičkom katalizatoru (metalni oksidi) pri čemu dolazi do njihova pobuđivanja, odnosno prijelaza u pobuđeno stanje. Ukoliko apsorbirana energija nije dovoljno velika, molekula se vraća u osnovno stanje. Na kraju (uz dovoljnu količinu energije zračenja) dolazi do mineralizacije organske tvari ili se ona prevodi u biološki razgradive produkte.¹⁸

Također, može se definirati i kao ubrzanje fotoreakcije uz prisutnost (foto)katalizatora.³¹ Fotokataliza je jedan od najučinkovitijih naprednih oksidacijskih procesa u kojima dolazi do stvaranja visoko reaktivnih hidroksilnih radikala (HO·) u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. Nastali radikali reagiraju sa ksenobioticima (stranim onečišćivalima) te ih razgrađuju u manje toksične produkte ili ih mineraliziraju do CO₂ i H₂O bez nastajanja toksičnih međuprodukata.³² Oksidacija organske molekule do potpune mineralizacije odvija se brzinom od 10⁶-10⁹ dm³/mol.³³

U Tablici 4. navedeni su načini nastajanja hidroksilnih radikala u fotokemijskim i fotokatalitičkim naprednim oksidacijskim procesima, kao i valna duljina primjenjivanog zračenja.

Tablica 4. Najčešći načini nastajanja hidroksilnih radikala³³

METODA	REAKCIJA	SVJETLOST (λ , nm)
UV/H ₂ O ₂	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}\cdot$	< 310
UV/O ₃	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$ $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}\cdot$	< 310
UV/H ₂ O ₂ /O ₃	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow$ $\text{O}_2 + \text{OH}\cdot + \text{OH}_2\cdot$	< 310
UV/TiO ₂	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e+h^+)$ $\text{TiO}_2h^+ + \text{OH}^-_{\text{ad}} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}\cdot_{\text{ad}}$	< 380
UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e+h^+)$ $\text{TiO}_2h^+ + \text{OH}^-_{\text{ad}} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}\cdot_{\text{ad}}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$	< 380
UV/S ₂ O ₈ ²⁻ /TiO ₂	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e+h^+)$ $\text{TiO}_2h^+ + \text{OH}^-_{\text{ad}} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}\cdot_{\text{ad}}$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + e^- \rightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{2-}$	< 380
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fentonova reakcija)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$	< 580
UV/H ₂ O ₂ /Fe (foto Fentonova reakcija)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{OH}\cdot$	< 580

2.5.2. FOTOKATALIZATORI

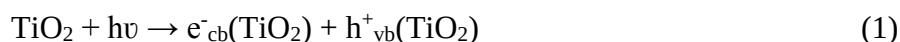
Fotokatalizatori su materijali koji apsorbiraju kvant svjetlosti te dolazi do prijelaza iz osnovnog u pobuđeno stanje. U pobuđenom stanju fotokatalizatori sudjeluju u kemijskim pretvorbama reaktanata pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti. Fotokatalizatori mogu biti homogeni i heterogeni. Homogeni su prisutni u samo jednoj fazi kao što su otopljeni ili kompleksni metalni kationi, najčešće Fe²⁺, Fe³⁺ i Cu²⁺. Heterogeni fotokatalizatori nisu u jednoj fazi, a mogu biti u obliku suspenzija ili imobilizirani na površinu. U heterogenim katalitičkim reakcijama u kojima je katalizator imobiliziran na nosaču kao katalizatori se najčešće koriste kationi prijelaznih metala ili metalni oksidi, dok se kao nosači koriste zeolit, aktivni ugljen, strukturirane gline, polimeri i oksidi. Kada se primjenjuje fotokatalizator u suspenziji značajna je prednost velika dodirna površina između katalizatora i tvari s kojima on reagira, dok je nedostatak njihovo izdvajanje iz suspenzije nakon reakcije. Ukoliko se koriste imobilizirani fotokatalizatori tada je dodirna površina manja, ali postoji mogućnost njihova izdvajanja, regeneracije i ponovne upotrebe.³⁴ Idealni fotokatalizator karakteriziraju fotoaktivnost, biološka i kemijska inertnost, otpornost prema fotokoroziji, pogodnost za UV i vidljivu svjetlost, ekonomska prihvatljivost i izostanak toksičnosti.³³

Kao fotokatalizatori često se koriste poluvodiči koji se sastoje od valentne vrpce koja je popunjena elektronima, vodljive vrpce koja je nepopunjena i zabranjene zone. Jedan od

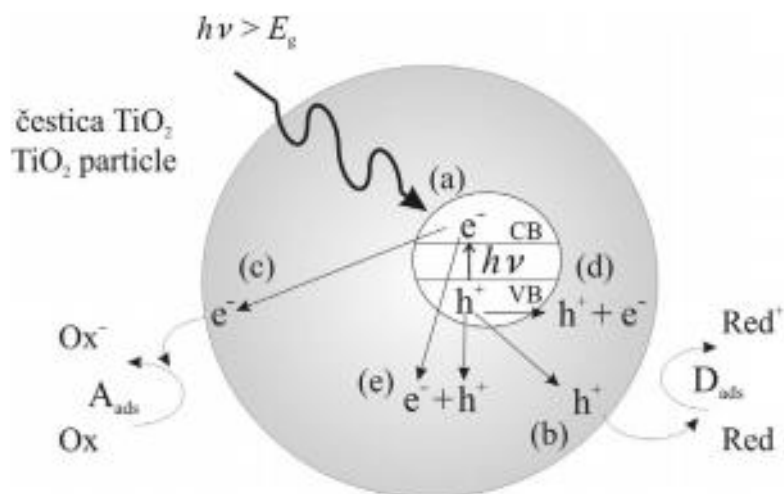
najčešće primjenjivanih je titanov dioksid (TiO_2) koji ima značajnu ulogu u procesima pročišćavanja otpadnih voda te ga karakterizira niz prednosti u odnosu na ostale fotokatalizatore poput metalnih sulfida koji nisu dovoljno stabilni zbog fotoanodne korozije ili željeznih oksida koji su podložni fotokatodnoj koroziji.²⁹

2.5.3. MEHANIZAM FOTOKATALIZE

Kao što je prethodno navedeno, elektronska struktura poluvodiča sastoji se od popunjene valentne i nepopunjene vodljive vrpce koje odjeljuje zabranjena zona. Da bi elektroni prešli iz valentne u vodljivu vrpcu potrebna je određena energija koja ovisi o širini zabranjene zone. Kada se određeni poluvodički materijal izloži djelovanju fotona energije $h\nu$, koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča, elektron e^-_{cb} se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu i nastaje šupljina h^+_{vb} .⁽¹⁾



Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i zaostale šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili dolazi do rekombinacije i oslobađanja energije.³⁵



Slika 4. Prikaz glavnih procesa u čestici poluvodiča TiO_2 : (a) nastajanje para elektron – šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija na površini čestice i (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice³⁵

Kada dođe do fotoekscitacije elektrona, Slika 4.a, nastali par $e^-_{cb}h^+_{vb}$ može sudjelovati u prijenosu naboja na čestice adsorbirane na međufaznoj površini poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ako je poluvodič inertan a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule, dolazi do egzotermnog procesa koji se naziva heterogena fotokataliza. Prvi korak takvog procesa na poluvodičima je nastajanje parova elektron–šupljina unutar poluvodiča. Elektron i šupljina mogu nakon ekscitacije reagirati na nekoliko načina. Rekombinacija se može odvijati na površini (Slika 4.d) ili unutar poluvodiča (Slika 4.e), ili do nje može doći oslobađanjem topline. Fotoinducirani elektron i šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča gdje elektron može reducirati elektron-akceptore, (Slika 4.c), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira–voda, (Slika 4.b).³⁵

Postoje dva osnovna načina na koji nastaju hidroksilni radikali u procesu fotokatalize:

1. Reakcija šupljine s adsorbiranom molekulom vode



2. S hidroksilnim ionima na površini TiO_2



Dodatni hidroksilni radikali mogu nastati fotolizom vodikovog peroksida (H₂O₂):



Heterogeni fotokatalitički sustav sadrži sljedeće korake:

- Prijenos reaktanata iz mase fluida međufaznom difuzijom do površine katalizatora, a između mase fluida i međufazne površine javlja se gradijent koncentracije zbog trošenja reaktanata i nastajanja produkata na površini katalizatora
- Apsorpcija UV zračenja na površini fotokatalizatora i nastajanje parova elektron–šupljina
- Fizička adsorpcija ili kemisorpcija barem jednog reaktanta na aktivnom centru, pri čemu dolazi do kidanja međumolekulske veze i stvaranja veze s aktivnim centrom na površini katalizatora
- Reakcija na površini fotokatalizatora što uključuje nastajanje prijelaznih kompleksa i konačnih produkata
- Desorpcija produkta s površine fotokatalizatora
- Prijenos produkta s površine fotokatalizatora u masu fluida međufaznom difuzijom³⁵

UV zračenje može na organsku tvar u vodi djelovati na dva načina, direktnim ili indirektnim mehanizmom.³⁶

Direktni mehanizam³⁰ odvija se u tri stupnja:



$h\nu$ - apsorbirana energija

h – Planckova konstanta

ν - frekvencija apsorbiranog zračenja

Indirektni mehanizam³⁰ podrazumijeva postojanje fotoosjetljivog međuprodukta (PS), koji nastaje u vodi ako ona sadrži minerale iz zemlje, a u pobuđenom stanju može direktno oksidirati organski supstrat:



2.5.3.1. KINETIKA FOTOLIZE

Na kinetiku fotokemijske reakcije utječu intenzitet zračenja, valna duljina zračenja, optimalni put zračenja, priroda vodene otopine supstrata te dizajn fotoreaktora (dva su osnovna tipa fotoreaktora ovisno o tome je li fotokatalizator u suspenziji ili je fiksiran u nepomičnom sloju). Osnovni uvjet za postizanje fotolize je adsorpcija primjenjivane valne duljine od strane onečišćivala; oksidansa i sličnih prisutnih tvari u sustavu.³⁷ Za šaržni fotokemijski reaktor brzina procesa može se izraziti slijedećom jednačinom:

$$r_{UV} = \frac{dc_M}{dt} = - \frac{1}{V} \int_V k_a \left[1 - \frac{k_b}{k_b + k_c} \right] \cdot F_M \cdot \mu \cdot q_i dV \quad (13)$$

Gdje je:

- r_{UV} – brzina razgradnje supstrata UV zračenjem
- C_M – koncentracija supstrata M
- V – volumen otopine u reaktoru
- k_a, k_b, k_c – konstante brzine reakcija od (5) do (7)
- q_i – fluks zračenja koji ovisi o geometrijskim značajkama reaktora
- μ – koeficijent fotolize; funkcija je molarnog apsorpcijskog koeficijenta pojedine čestice u vodi ϵ_j , a prikazuje se kao: $\mu = 2,303 \sum \epsilon_j C_j$, gdje je C_j koncentracija pojedine čestice j u vodi
- F_M – frakcija apsorbiranog zračenja koja se prikazuje kao:

$$F_M = \frac{\epsilon_{MCM}}{\sum \epsilon_j C_j} \quad (14)$$

Postoji nekoliko načina za rješavanje jednadžbe (14), a najčešće se koristi semiempirijski model temeljen na Lambertovom zakonu:

$$-\frac{dci}{dt} = \phi_i \cdot F_i \cdot I_0 [1 - \exp(-2,303 \cdot L \cdot \Sigma \varepsilon_j c_j)] \quad (15)$$

gdje je:

- l – efektivni put zračenja
- Φ_i – doseg kvanta zračenja
- I_0 – intenzitet zračenja³⁷

Doseg kvanta zračenja definira se kao:

$$\phi_i = k_a \left[1 - \frac{k_b}{k_b + k_c} \right] \quad (16)$$

2.5.4. TITANOV DIOKSID

Titanov dioksid (TiO_2) se u prirodi pojavljuje u tri polimorfne modifikacije: rutil, anatas i brukit. Najčešći oblik titanovog dioksida u prirodi je rutil, dok anatas i brukit zagrijavanjem na dovoljno visoku temperaturu prelaze u termodinamički stabilniju fazu rutil.³⁸ Titanov dioksid karakterizira visoka kemijska stabilnost, otpornost pri povišenim temperaturama i otpornost na koroziju zbog slabog provođenja elektrona. Tanke prevlake TiO_2 također karakterizira niz dobrih svojstava kao što su visoka tvrdoća, kemijska postojanost, otpornost na oksidaciju i trošenje, visok indeks loma, visoka dielektrična konstanta, dobra fotoelektrokemijska i antibakterijska svojstva.³⁹

Primjena titanova dioksida je vrlo raširena te se koristi kao bijeli pigment, u proizvodnji plastike, boja, papira, vlakana, keramike, u kozmetičkoj industriji, za nano cijevi, fotonaponske ćelije, a u novije vrijeme se sve više istražuje primjena TiO_2 u područjima fotokatalize.⁴⁰ Titanov dioksid najčešće se koristi u obliku praha koji je suspendiran u vodenom sustavu, a kako bi se izbjeglo njegovo otežano izdvajanje iz suspenzije nakon reakcije, imobilizira se u obliku tankog filma. U fotokatalitičkim oksidacijskim procesima u

kojima se kao katalizator koristi poluvodički TiO_2 , hidroksilni radikali nastaju apsorpcijom UV zračenja od strane katalizatora.³⁴

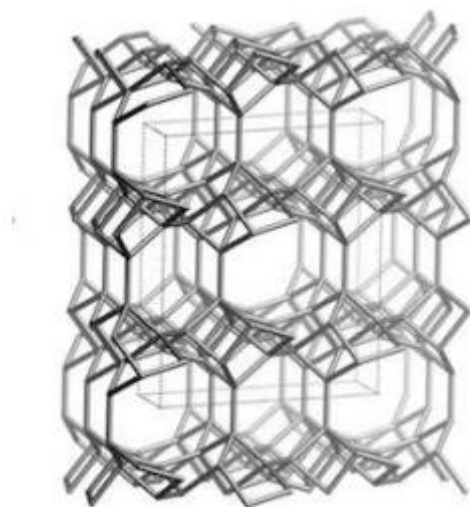
Kao najznačajniji nedostatak fotokatalizatora TiO_2 ističe se velika energija zabranjene zone od 3,2 eV, što znači da zračenje koje će potaknuti fotokatalizu mora imati malu valnu duljinu. Zrake malih valnih duljina koje su potrebne za ovakvu vrstu procesa nalaze se u ultraljubičastom (UV) dijelu spektra pri čemu valna duljina zraka iznosi 100-400 nm.²

Korištenje nanočestica TiO_2 u disperzijskim sustavima ima određene nedostatke kao što su njihova tendencija aglomeraciji tijekom obrade, potreba za uklanjanjem nakon obrade i relativno niska aktivnost pod djelovanjem sunčevog zračenja. Kako bi se ti nedostaci izbjegli TiO_2 se kombinira sa željezom modificiranim zeolitom i provodi se postupak imobilizacije TiO_2 fotokatalizatora.³

2.5.5. ZEOLIT

Zeoliti su rijetki prirodni minerali sedimentnog podrijetla čije nastajanje traje tisućama godina, no postoje i oni sintetski. Alumosilikatni zeolit definira se kao kristalizirana tvar koju karakterizira:

- trodimezionalni okvir (Slika 5.) nastao spajanjem TO_4 tetraedra ($T = \text{Si}, \text{Al}$), pri čemu svaki kisik dijele dva T atoma
- kanali i šupljine s molekularnim veličinama koje mogu prihvatiti katione, vodu te druge molekule i soli



Slika 5. Trodimenzionalna struktura zeolita⁴¹

Zeoliti po svojim strukturnim osobinama pripadaju grupi poroznih kristala, a najvažnije karakteristike su im:

- visok stupanj hidratacije i zeolitna voda
- visoka termička stabilnost
- ionska izmjena
- kanali, pore i šupljine molekularnih dimenzija
- efekt molekularnog sita

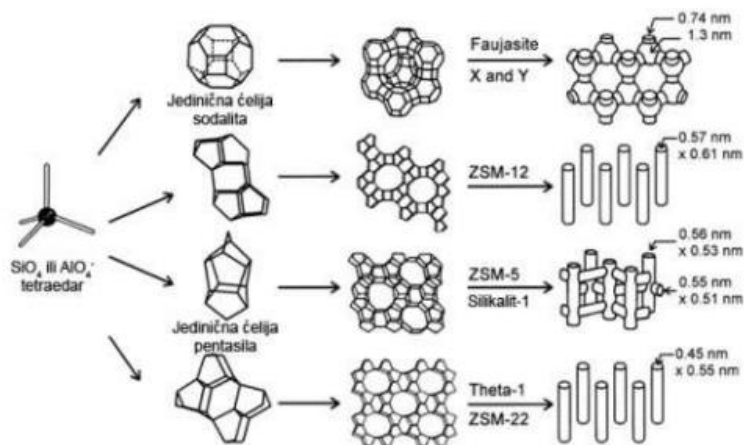
Površinski naboj alumosilikatne strukture uzrokovan je izomorfnom zamjenom Si^{4+} sa Al^{3+} ionima, a kompenziran je hidratiziranim alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima koji se mogu izmijeniti sa ionima iz otopine u kontaktu sa zeolitom. Priroda ionske veze ovih kationa i kristalne rešetke zeolita omogućava njihovu pokretljivost, zamjenu drugim ionima ili dehidrataciju bez razgradnje silikatnog kostura.

S obzirom na tip strukture zeolita, tijekom postupka sinteze ili naknadne obrade, može doći do anomalija okvira poput praznih mjesta, ne spojeni kisik, mezopora ili može doći do promjene koordiniranosti T elementa uvođenjem nekih vrsta u mikropore.

Veličina sintetskih kristala zeolita kreće se od djelića mikrometra do nekoliko mikrometara, a u nekim slučajevima može iznositi i sto mikrometara. Promjer pora i šupljina varira s obzirom na strukturu i kreće se od 0,3 do 1,3 nm, kao što je vidljivo i na Slici 6.

Postoji više različitih vrsta zeolita, no u većini slučajeva je silicij T element i ključan je u strukturi. Elementi koji bi zamijenili silicij moraju zadovoljiti tetraedarsku koordiniranost sa kisikom. Osim toga, u obzir se prilikom odabira T elementa moraju uzeti kemijski faktori kao što su mogućnost kondenzacije i oksidacijsko stanje u odnosu na cjelokupni naboj i popunu okvira. Element koji najčešće zamjenjuje silicij je aluminij. Postoji određeni minimum za omjer Si/Al u zeolitu i iznosi 0,5 dok gornje granice nema. Prema tom omjeru zeoliti se obično klasificiraju u 3 razreda:

- zeolit sa niskim Si/Al omjerom (< 5)
- zeolit sa srednjim Si/Al omjerom (5-10)
- zeolit sa visokim Si/Al omjerom (>10)⁴¹



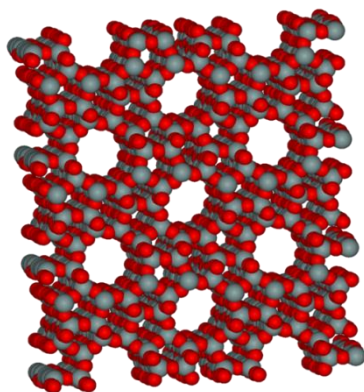
Slika 6. Shematski prikaz nastajanja različitih vrsta zeolita⁴¹

Zeoliti se upotrebljavaju kao kationski izmjenjivači, katalizatori, adsorbensi vlage i molekulskih sita. Primjenjuju se zbog selektivnosti reakcija zbog čega se ostvaruju uštede količine supstrata te se reduciraju otpadni tokovi. Kod primjene zeolita kao adsorbensa značajne su mu prednosti hidrofilnost i specifičnost zbog strukture koju karakteriziraju male pore i široki raspon veličina pora.⁴² Zeolitni materijal može se načiniti u širokom rasponu veličina i oblika pora, a otvori pora mogu se prilagoditi s obzirom na molekularnu veličinu vrste koja reagira, čime se omogućuje apsorpcija molekula manjih od promjera pora.⁴³

2.5.6. ZSM5 zeolit

ZSM5 (Zeolite Socony Mobil 5) je sintetski, alumosilikatni zeolit koji pripada u pentasilnu skupinu zeolita prema strukturi. Kemijska formula ZSM5 zeolita je $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{384-16n} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, ($0 < n < 27$). S obzirom na Si/Al omjer koji je veći od 12 pripada u skupinu zeolita sa visokim Si/Al omjerom. ZSM-5 se sastoji od pentasilnih jedinica povezanih mostovima od kisikovih atoma te na taj način nastaju pentasilni lanci (Slika 7). Pentasilna jedinica sastoji se od osam peterokuta u kojima vrhove čine Si ili Al atomi. Pravilna struktura i kiselost čine ZSM-5 pogodnim za katalizu kiselih reakcija, a može se koristiti i kao nosač katalizatora (kao nosač Fe iona za heterogeni Fenton proces).⁴¹ FeZSM5 katalizator izrazito je aktivan i selektivan no problem je što tijekom reakcije dolazi do katalitičke deaktivacije, a taj se problem može riješiti postupkom kalciniranja (toplinski postupak na temperaturi 623 – 1023 K pri čemu dolazi do kemijskih i fizičkih promjena katalizatora).

ZSM5 zeolit je visoko porozni materijal, a njegovom kombinacijom sa fotokatalizatorom TiO_2 može se povećati fotokatalitička aktivnost. S obzirom da zeolit karakteriziraju dobra adsorpcijska svojstva, može doprinijeti brzini razgradnje organskog onečišćivala ili može utjecati na smanjenje rekombinacije fotoinduciranih elektrona. Prisutnost Fe iona u ZSM5 zeolitu doprinosi smanjenju energije zabranjene zone, koja je kod TiO_2 katalizatora relativno velika i iznosi 3,2 eV.⁴



Slika 7. Trodimenzionalna struktura ZSM5 zeolita⁴¹

2.5.7. IMOBILIZACIJA FOTOKATALIZATORA

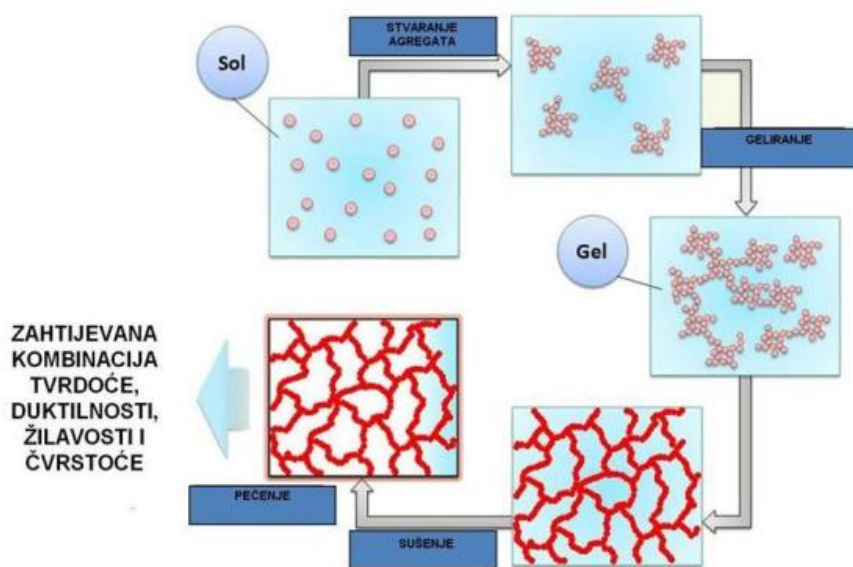
Imobilizacija fotokatalizatora TiO_2 na inertni materijal provodi se zbog lakšeg uklanjanja TiO_2 iz suspenzije s obzirom da se TiO_2 teško uklanja nakon fotokatalitičkog procesa. U naprednim procesima obrade otpadnih voda, TiO_2 čestice se najčešće koriste u suspenziji zbog velike slobodne površine katalizatora dostupne za visoku fotokatalitičku aktivnost. Kako bi se TiO_2 prah u takvim slučajevima mogao izdvojiti i regenerirati, provodi se filtracija suspenzije čime se povećavaju troškovi procesa obrade otpadne vode i dolazi do stvaranja sekundarnog otpada. Iz tog se razloga čestice TiO_2 imobiliziraju na različite supstrate kao što su staklo, nehrđajući čelik, ugljična vlakna ili polimeri.⁴⁴ U tu se svrhu primjenjuje sol–gel metoda, termička obrada, kemijska depozicija iz pare (CVD) i elektroforetska depozicija.⁴⁵

2.5.8. SOL–GEL METODA

Sol–gel metoda je postupak raspršivanja koloidnih čestica suspendiranih u tekućem mediju te prevođenje tih čestica u viskozne gelove i zatim u čvrste materijale.⁴ Ovim procesom mogu se stvoriti organsko–anorganski hibridi u obliku praha, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala uz isti prekursor.

Sol–gel metoda podrazumijeva nastajanje anorganskih mreža iz koloidne otopine koja se naziva sol, zatim geliranje sola do formiranja mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). Prekursor je polazni materijal za sintezu koloida, a sastoji se od metalnih iona okruženih reaktivnim ligandima. Prekursori su metalni alkoksidi (silicija, aluminijski, titana), metalni kloridi, anorganske soli ili soli organskih kiselina.

Sol–gel postupak obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida pri čemu iz koloidne otopine (sol) nastaje gel, uz kiselinu ili bazu kao katalizator. U prvom koraku hidrolize alkoksida dolazi do izdvajanja vode ili alkohola, a nakon toga slijedi kondenzacija hidroliziranih alkoksida. Poslije faze geliranja slijedi sušenje u kojem voda ili alkohol izdvojeni u hidrolizi, pod utjecajem visoke temperature, izlaze iz gela. Pojedine faze sol–gel postupka prikazane su na Slici 8.



Slika 8. Tijek sol–gel postupka⁴⁵

Sol–gel metoda ima niz prednosti poput: ⁴⁴

- visoka čistoća prekursora
- visoka homogenost prevlake
- niska temperatura postupka
- niska cijena
- visoka fleksibilnost i izvedivost
- jednolika debljina prevlake
- mogućnost prevlačenja velikih površina
- dobivanje glatke prevlake
- ekološki prihvatljiv

Nedostaci sol–gel postupka su: ⁴⁴

- visoka cijena prekursora
- ograničenost postupka na oksidne i polimerne materijale
- velika reaktivnost pojedinih alkoksida
- poteškoće prilikom sinteze višekomponentnih materijala s obzirom na homogenost

Postoje različite metode prevlačenja sol–gel postupkom: ⁴⁶

- uranjanje
- naštrcavanje
- izlijevanje
- rotiranje
- kapilarno prevlačenja
- valjanje
- tiskanje
- kemijsko prevlačenje

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIČALIJE

Prilikom provođenja eksperimenta korištene su slijedeće kemičaliije:

- MODELNO ONEČIŠĆIVALO
 - Diklofenak – natrijeva sol, $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$, p.a., Sigma – Aldrich,
- POMOĆNE KEMIČALIJE
 - Za podešavanje pH vrijednosti
 - Sulfatna kiselina, H_2SO_4 , 96%, Kemika
 - Natrijeva lužina, $NaOH$, p.a., Kemika,
 - Vodikov peroksid, H_2O_2 , 30%, Kemika
 - Mobilne faze za HPLC analizu
 - Metanol, CH_3OH , HPLC čistoća, J.T.Baker
 - Demineralizirana voda, vodljivost $< 0,1 \mu S/cm$
 - Fosfatna kiselina, H_3PO_4 , 85%, p.a., Fluka,
 - Acetonitril, CH_3CN , HPLC čistoća, J.T.Baker
- KEMIČALIJE ZA PRIPREMU IMOBILIZIRANOG FOTOKATALIZATORA
 - KATALIZATOR
 - Titanov dioksid, TiO_2 , Evonik P-25
 - Pomoćne kemičaliije za pripravu suspenzije za „spin – coating“
 - Etanol, C_2H_5OH , apsolutni, Sigma Aldrich
 - Titanov (IV) izopropoksid, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, 97%, Sigma Aldrich
 - Perklorna kiselina, $HClO_4$, 70%, p.a., Kemika
 - Tetraetil ortosilikat, $Si(OC_2H_5)_4$, 99% GC čistoća, Sigma Aldrich
 - Klorovodična kiselina, HCl , 37%, p.a., Gram Mol
 - Levasil® 200/30, Obermeier
 - Zeolit, NH_4ZSM5 , Zeolyst International
 - Željezo (II) sulfat – heptahidrat, $FeSO_4 \times 7H_2O$, p.a., Kemika

3.2. INSTRUMENTI I ANALIZE

3.2.1. INSTRUMENTI

- Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC)
 - Dozimater, DGU – 14A, Shimadzu
 - 2 x pumpa, LC – 10ADVP, Shimadzu
 - UV detektor, SPD – M10AVP, Shimadzu
 - Kolona, Supelco Discovery C18 5 μ m (25 cm x 4,6 mm)
 - Software, ClassVP, Shimadzu
- Prenosivi pH-metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments GmbH
- Laboratorijski uređaj za nanošenje tankog filma („Spin – coater“), Chemat Technology
- UV/VIS spektrofotometar, Lambda EZ 201, Perkin Elmer

3.2.2. ANALIZE

• VISOKO DJELOTVORNA TEKUĆINSKA KROMATOGRAFIJA, HPLC

Kromatografija je fizikalna metoda koja se koristi za razdvajanje smjesa kojom se sastojci koji se razdvajaju raspodjeljuju između dvije faze: pokretne ili mobilne te nepokretne ili stacionarne. U visoko djelotvornoj tekućinskoj kromatografiji kao mobilna faza koristi se tekućina, dok stacionarnu fazu čine punila vrlo finih zrna. Za uspješnu kromatografiju sastojci koji se odjeljuju moraju biti topljivi u pokretnoj fazi, ali i imati afinitet prema nepokretnoj fazi. Uz to je vrlo važno da se pokretna faza ne miješa s tekućom nepokretnom.

Osnovni sastavni dijelovi HPLC uređaja su rezervoari za mobilne faze, pumpa, injektor, pretkolona, kolona za odjeljivanje i detektor.

Uzorak se u HPLC uređaj unosi mikrolitarskom špricom u sustav za injektiranje u kojem se održava tlak. Prebacivanjem ventila otapalo prolazi kroz injektor te sa sobom nosi uzorak na kolonu koja je najčešće izrađena od nehrđajućeg čelika. Detektori služe za praćenje značajki pokretne faze ili otopljenih tvari. Ako se

prate značajke pokretne faze, mjeri se indeks loma ili vodljivost, a ukoliko se prate značajke otopljene tvari, pozornost je usmjerena na apsorpciju u UV/Vis ili IR području, fluorescenciju ili struju na elektrodi. Postoje različite vrste detektora, dok je u ovom slučaju korišten spektrofotometrijski koji omogućuje snimanje spektra eluiranih sastojaka u UV/Vis području, a kao rezultat daje apsorbanciju.

U ovom eksperimentu HPLC uređaj korišten je za praćenje učinkovitosti uklanjanja diklofenaka, pri čemu je stacionarna faza Macherey–Nagel Nucleosil 120-5 C-18, promjera kolone 4,6 mm, duljine 250 mm, dok je mobilna faza smjesa metanol/ pufer (H_2O , CH_3OH , H_3PO_4), Slika 9.



Slika 9. HPLC uređaj, Series 10

- **Podešavanje pH otopine pomoću pH metra**

pH metar je elektronski instrument koji se koristi za mjerenje pH (kiselosti ili bazičnosti) tekućih uzoraka, iako postoje posebne sonde pomoću kojih se može mjeriti i pH u polukrutim tvarima. Mjerno područje pH metra kreće se od 0 do 14, pri čemu vrijednosti od 0 do 7 ukazuju na kiselost, 7 neutralnost, a od 7 do 14 na bazičnost otopine. Sonda pH metra mjeri pH vrijednost kao aktivnost vodikovih iona koji okružuju njezin okrugli završetak. Sonda proizvodi malu voltažu (oko 0,06 V po jedinici pH) što se mjeri i pokazuje kao pH vrijednost.

U ovom radu pH vrijednost podešavana je pomoću prenosivog pH metra (Slika 10.) od 4 do 7 pomoću otopine sumporne kiseline (H_2SO_4) i natrijeve lužine (NaOH). Za smanjenje pH vrijednosti korištena je otopina sumporne kiseline, dok je za njegovo povećanje korištena otopina natrijeve lužine.



Slika 10. Prenosivi pH metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments GmbH

- **Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije vodikovog peroksida (H_2O_2)**

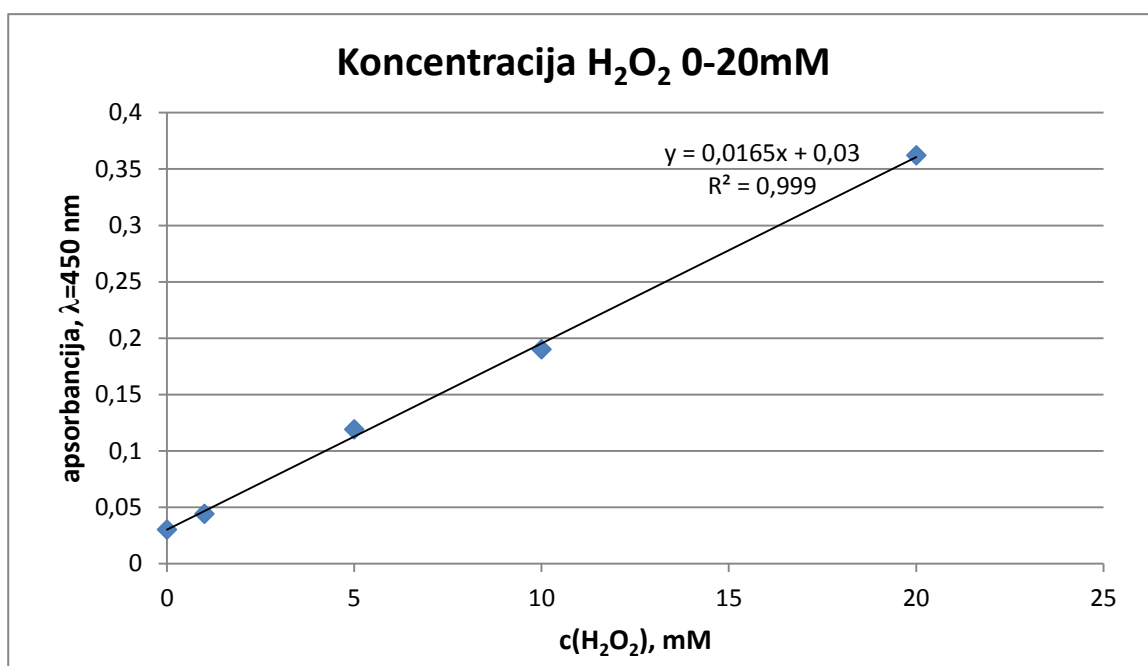
Spektrofotometrija je način određivanja koncentracije materijala u uzorku mjerenjem količine svjetla koju je uzorak apsorbirao na određenoj valnoj duljini. Instrument koji se koristi u ovoj metodi naziva se spektrofotometar (Slika 11.) i mjeri intenzitet kao funkciju valne duljine izvora svjetlosti.



Slika 11. UV/VIS spektrofotometar, Lambda EZ 201, Perkin Elmer

Na temelju razlike intenziteta računa se koncentracija. Najvažniji dijelovi spektrofotometra su izvor svjetlosti, monokromator, kivete, držač za kivete i uređaj za mjerenje intenziteta propuštene svjetlosti (detektor). Spektrofotometar mjeri promjene u refleksiji, transmisiji ili zračenju, duž valnih duljina vidljivog dijela spektra, najčešće od 400 do 700 nm.

Postupak spektrofotometrijskog određivanja koncentracije H_2O_2 provodi se pomoću metavanadatne otopine, na način da se u odmjernu tikvicu od 5 ml otpipetira 0,5 ml zakiseljene otopine amonijevog metavanadata ($c(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 0,06 \text{ mol/l}$), zatim se doda 0,25 ml ispitivanog uzorka te se na kraju tikvica dopuni destiliranom vodom. Nastalu otopinu koja je tamnožute do smeđe boje potrebno je promućkati i prenijeti u kvarcnu kivetu (koja se jednom ispire dobivenom otopinom). Apsorbancija se očitava na valnoj duljini (λ) od 450 nm, a dobivena koncentracija izračunava se prema izrađenoj baždarnoj krivulji. (Slika 12.)



Slika 12. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o koncentraciji H_2O_2

3.3. DIZAJN EKSPERIMENTA

Provođenjem serije od 15 eksperimenata ispitivan je utjecaj odabranih procesnih parametara: početnog pH (X_1), koncentracije vodikovog peroksida (X_2) i udjela Fe-ZSM5 u $\text{TiO}_2/\text{Fe-ZSM5}$ kompozitnom fotokatalizatoru (X_3) na učinkovitost uklanjanja farmaceutika diklofenaka UV-A/ $\text{TiO}_2/\text{Fe-ZSM5}$ procesom.

Za razvoj dizajna eksperimenata primijenjen je Box-Behnken plan eksperimenata s tri numeričke varijable na tri razine (Tablica 5.) u kombinaciji s metodom odzivnih površina (RSM).

Za razvoj modela bilo je potrebno prirodne vrijednosti nezavisne varijable prevesti u kodirane vrijednosti na razine odgovarajuće odabranom eksperimentalnom dizajnu, u ovom slučaju 3 razine (-1, 0, 1). Utjecaj procesnih parametara testiran je konstantom razgradnje prvog reda za onečišćivalo, tj. diklofenak (Y).

Veza između zavisnih i nezavisnih varijabli kod metode odzivnih površina (RSM) obično se prikazuje slijedećom kvadratnom jednadžbom:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon' \quad (17)$$

Gdje je: Y – odabrani odziv procesa

k – broj uzoraka

i i j – indeks podataka u uzorku

β_0 – nulti član (offset term)

$X_1 \dots X_k$ – 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 dopušta odstupanja između predviđene 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* i STATISTICA 8.0, StatSoft Inc., SAD. Optimalne vrijednosti procesnih parametara predviđene RSM modelom izračunate su korištenjem programskog paketa Mathematica 6.0, Wolfram Research, SAD.

Tablica 5. Box-Behnken plan eksperimenata s tri numeričke varijable na tri razine izražen u kodiranim i stvarnim vrijednostima

Broj eksperimenta	Varijable					
	Varijabla 1, X_1		Varijabla 2, X_2		Varijabla 3, X_3	
	kod	pH	kod	$c(\text{H}_2\text{O}_2)$, mM	kod	$w(\text{FeZSM-5})$, %
1.	-1.00	4	-1.00	0,5	0.00	27,5
2.	1.00	7	-1.00	0,5	0.00	27,5
3.	-1.00	4	1.00	5	0.00	27,5
4.	1.00	7	1.00	5	0.00	27,5
5.	-1.00	4	0.00	2,75	-1.00	5
6.	1.00	7	0.00	2,75	-1.00	5
7.	-1.00	4	0.00	2,75	1.00	50
8.	1.00	7	0.00	2,75	1.00	50
9.	0.00	5,5	-1.00	0,5	-1.00	5
10.	0.00	5,5	1.00	5	-1.00	5
11.	0.00	5,5	-1.00	0,5	1.00	50
12.	0.00	5,5	1.00	5	1.00	50
13.	0.00	5,5	0.00	2,75	0.00	27,5
14.	0.00	5,5	0.00	2,75	0.00	27,5
15.	0.00	5,5	0.00	2,75	0.00	27,5

3.4. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA

Cilj rada je ispitati učinkovitost uklanjanja diklofenaka iz vode UV-A/TiO₂/Fe-ZSM5 procesom.

Istraživanje se sastojalo od nekoliko koraka:

- I. Priprema imobiliziranog TiO₂/Fe-ZSM5 katalizatora na staklenim nosačima
- II. Uklanjanje diklofenaka (obrada modelne vode DCF-a) primjenom UV-A/TiO₂/Fe-ZSM5 procesa
- III. Provođenje desorpcije
- IV. Provođenje eksperimenata na određenim optimalnim uvjetima

3.4.1. Priprema imobiliziranog TiO₂/Fe-ZSM5 katalizatora

Katalizator koji je korišten u ovom eksperimentu pripremljen je sol-gel postupkom. Prvi korak pripreme imobiliziranog katalizatora sastoji se od miješanja modificiranog zeolita Fe-ZSM5, titanovog dioksida TiO₂ i titania sola 397T. Prethodno je potrebno pripremiti Titania Sol 1F i Silica Sol 396W koji služe za pripravu Tiatania Sol 397T.

Za pripremu Silica Sol 396W potrebno je u čašicu pomiješati 2 ml vode i 3,72 ml tetraortosilikata (TEOS, Si(OC₂H₅)₄). Takva otopina stavi se na sporo miješanje 15-20 minuta pri čemu je potrebno paziti da otopina ne štrca po stjenkama čašice. Nakon toga dodaje se 15,5 µl 32%-tne klorovodične kiseline (HCl) i nastavi se lagano miješati 45 minuta. Kao konačni produkt dobiva se prozirna i bistra otopina.

Za dobivanje Sol 1F potrebno je u staklenoj tikvici okruglog dna sa hladilom za refluks pomiješati 6,778 ml etanola (99,8%), 83,334 ml titanova izopropoksida (Ti(OCH(CH₃)₂)₄), 250 ml vode i 5,556 ml 70%-tne perklorne kiseline (HClO₄). Kada se postigne vrenje ove otopine potrebno je ostaviti da vrije 48 sati.

Nakon što su pripravljeni Silica Sol 396W i Sol 1F može se pripremiti Titania Sol 397T.

Za pripremu Titania Sol 397T potrebno je u čašicu pomiješati 10,5 ml Sol 1F, 1,5 ml Silica Sol 396W, 2,5 ml Levasile (komercijalni pripravak koji se koristi kao vezivo), 10 ml etanola te 2 grama smjese titanova dioksida i zeolita (omjer titanova dioksida i zeolita ovisi i željenom produktu). Nastala otopina miješa se na magnetskoj miješalici 10-15

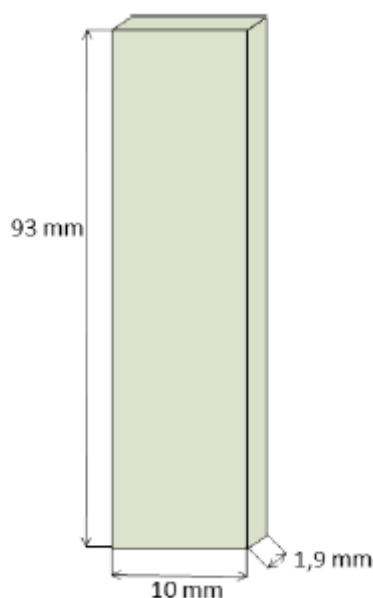
minuta, nakon čega je stavljena i 10 minuta na ultrazvuk kako bi se svi sastojci što bolje promiješali i dispergirali.

U sol suspenziju dodaje se ukupno 4 g različitih udjela TiO_2 i Fe-ZSM5 prema Box-Behnken planu eksperimenata. Pripravljene su 3 različite vrste katalizatora sa različitim udjelima TiO_2 i Fe-ZSM5 prikazane u Tablici 6.

Tablica 6. Katalizatori različitih omjera TiO_2 i Fe-ZSM5

w(TiO_2), %	m(TiO_2), g	w(Fe-ZSM5), %	m(Fe-ZSM5), g
50	2	50	2
72,5	2,9	27,5	1,1
95	3,8	5	0,2

Dobiveni fotokatalizatori različitih omjera TiO_2 i Fe-ZSM5 nanose se na površinu čvrstih nosača, u ovom slučaju staklenih pločica, u obliku tankog filma. Korištene staklene pločice su pravokutnog oblika (Slika 13.) koje se kao takve lako smještaju na nosač koji se stavlja u fotoreaktor, a na taj se način omogućuje lako strujanje reakcijske smjese i maksimalno osvjetljavanje centralno smještenim izvorom UV-A zračenja.



Slika 13. Staklena pločica korištena kao čvrsti nosač fotokatalizatora

Prije početka nanošenja fotokatalizatora na staklene nosače „spin-coater“ metodom, nosače je potrebno pripremiti, odnosno temeljito oprati kako bi se uklonile prljavštine poput masnoća ili prašine. Staklene pločice pripremane su na način da su prvo ostavljene u

natrijevoj lužini (NaOH), a potom na ultrazvuku 10-15 min. Nakon toga pločice su oprane detergentom, zatim demineraliziranom vodom i na kraju su stavljene na sušenje. Nužno je da svaka pločica bude označena brojem kako bi se mogla razlikovati s obzirom na različite vrste fotokatalizatora koje su nanošene. Pločice je prije i nakon nanošenja fotokatalizatora potrebno izvagati kako bi se odredila masa fotokatalizatora imobilizirana na staklenim pločicama. Prije samog nanošenja fotokatalizatora pločice se dodatno prebrišu etanolom kako bi se uklonile eventualno zaostale nečistoće.

Proces nanošenja tankog filma fotokatalizatora na staklene nosače provodi se na „spin-coateru“. (Slika 14.)



Slika 14. Nanošenje fotokatalizatora na „Spin-coateru“

„Spin-coater“ je uređaj za rotacijsku depoziciju otopina i nanošenje tankih filmova različitog spektra materijala. U sredini uređaja nalazi se nosač na kojeg smo u ovom eksperimentu pričvrstili staklene pločice. Mikropipetom je duž pločice nanošeno 500 μ l prethodno pripremljene sol suspenzije. „Spin-coater“ ima programator koju omogućuje podešavanje broja okretaja i vrijeme trajanja rotiranja. Na taj je način uređaj podešen na 1000 okretaja i 20 sekundi. Nakon što je mikropipetom nanescena sol suspenzija i podešen programator, po završetku rotiranja na pločicama ostaje tanki film imobiliziranog fotokatalizatora. (Slika 15.)



Slika 15. Staklene pločice s imobiliziranim fotokatalizatorom

U Tablicama 7., 8. i 9. Prikazane su mase pločica prije i nakon nanošenja fotokatalizatora na temelju čega je izračunata i masa samog imobiliziranog sloja fotokatalizatora. Ukupna prosječna masa za fotokatalizator sa 5% Fe-ZSM5 i 95% TiO_2 iznosi 0,00428 g, za fotokatalizator sa 27,5% Fe-ZSM5 i 72,5% TiO_2 je 0,0416 g, a za fotokatalizator sa 50% Fe-ZSM5 i 50% TiO_2 masa je 0,00371 g. Dobivene mase imobiliziranog fotokatalizatora odgovaraju očekivanima obzirom da je masa imobiliziranog fotokatalizatora najveća kod najvećeg udjela TiO_2 (95%), kod manjeg udjela TiO_2 od 72,5% je nešto manja, dok je kod najmanjeg udjela TiO_2 (50%) i masa najmanja. Iz prikaza u Tablicama vidljivo je da je pripravljen različiti broj nosača s imobiliziranim slojem katalizatora za pojedine omjere Fe-ZSM5 i TiO_2 , jer se prema Box-Behnken planu najveći broj eksperimenata provodi pri srednjem udjelu Fe-ZSM5 od 27,5%. Također, za svaki omjer Fe-ZSM5 i TiO_2 pripravljeno je nekoliko pločica s imobiliziranim slojem katalizatora više zbog toga što može doći do pogrešaka prilikom nanošenja sloja fotokatalizatora što rezultira neodgovarajućom masom imobiliziranog sloja. Takve pločice, kao što je pločica 33· u Tablici 7., u radu nisu iskorištene upravo zbog velikog odstupanja u masi imobiliziranog sloja. Kod većine drugih pločica masa je konstantna što je važno za ponovljivost rezultata.

Tablica 7. Masa staklenih pločica prije (masa 1) i nakon (masa 2) vaganja, te masa imobiliziranog fotokatalizatora (Δm), za omjer 5% Fe-ZSM5 i 95% TiO₂

Broj pločice	Masa 1, g	Masa 2, g	Δm , g	Broj pločice	Masa 1, g	Masa 2, g	Δm ,g
4•	4,3667	4,3707	0,004	18•	4,2682	4,2725	0,0043
5•	4,2889	4,2929	0,004	19•	4,2518	4,2559	0,0041
6•	4,2770	4,2814	0,0044	20•	4,2322	4,2366	0,0044
7•	4,2456	4,2499	0,0043	28•	4,1073	4,1112	0,0039
8•	4,2368	4,2411	0,0043	29•	4,2590	4,2636	0,0046
9•	4,1601	4,1643	0,0042	30•	4,3866	4,3911	0,0045
10•	4,2560	4,2601	0,0041	32•	4,2470	4,2514	0,0044
11•	4,2731	4,2775	0,0044	33•	4,1803	4,1823	0,002
13•	4,1733	4,1773	0,004	34•	4,2464	4,2507	0,0043
14•	4,3112	4,3157	0,0045	35•	4,3052	4,3097	0,0045
15•	4,3460	4,3505	0,0045	36•	4,2262	4,2305	0,0043
16•	4,3242	4,3285	0,0043	37•	4,3617	4,3660	0,0043
17•	4,3323	4,3365	0,0042				

Tablica 8. Masa staklenih pločica prije (masa 1) i nakon (masa 2) vaganja, te masa imobiliziranog fotokatalizatora (Δm), za omjer 27,5% Fe-ZSM5 i 72,5% TiO₂

Broj pločice	Masa 1, g	Masa 2, g	Δm , g	Broj pločice	Masa 1, g	Masa 2, g	Δm ,g
21•	4,1902	4,1940	0,0039	40	4,1823	4,1868	0,0045
38•	4,2633	4,2675	0,0042	51	4,0812	4,0852	0,004
39•	4,1676	4,1720	0,0044	73	4,2576	4,2618	0,0042
40•	4,3204	4,3244	0,004	75	4,0807	4,0854	0,0047
42•	4,3462	4,3504	0,0042	77	4,1416	4,1454	0,0038
43•	4,2182	4,2224	0,0042	78	4,3138	4,3178	0,004
44•	4,3665	4,3708	0,0043	82	4,3001	4,3041	0,004
45•	4,1343	4,1384	0,0041	83	4,4567	4,4609	0,0045
46•	4,3588	4,3631	0,0043	87	4,1181	4,1222	0,0041
47•	4,3152	4,3195	0,0043	88	4,1358	4,1402	0,0044
48•	4,3032	4,3077	0,0045	91	4,2200	4,2240	0,004
51•	4,1785	4,1822	0,0037	92	4,3203	4,3246	0,0043
52•	4,2066	4,2105	0,0039	93	4,3255	4,3297	0,0043
2	4,0497	4,0538	0,0041	94	4,0367	4,0406	0,0039
4	4,3154	4,3194	0,004	97	4,5175	4,5217	0,0042
10	4,3373	4,3415	0,0042	98	4,2101	4,2140	0,0039
14	4,2221	4,2261	0,004	99	4,3121	4,3163	0,0042
15	4,2345	4,2387	0,0042	101	4,2722	4,2763	0,0041
17	4,3072	4,3114	0,0042	102	4,1593	4,1635	0,0042
21	4,2553	4,2595	0,0042	104	4,3510	4,3553	0,0043
22	4,4040	4,4082	0,0042	106	4,2586	4,2627	0,0041
30	4,2161	4,2202	0,0041	107	4,1986	4,2027	0,0041

Tablica 9. Masa staklenih pločica prije (masa 1) i nakon (masa 2) vaganja, te masa imobiliziranog fotokatalizatora (Δm), za omjer 50% Fe-ZSM5 i 50% TiO₂

Broj pločice	Masa 1, g	Masa 2, g	Δm , g	Broj pločice	Masa 1, g	Masa 2, g	Δm ,g
1•	4,2192	4,2228	0,0036	41	4,0204	4,0239	0,0035
2•	4,3627	4,3664	0,0037	42	4,0727	4,0764	0,0037
3•	4,3493	4,3530	0,0037	46	4,1076	4,1113	0,0037
12•	4,1969	4,2005	0,0036	48	4,2350	4,2385	0,0035
5	4,1544	4,1584	0,004	49	4,2623	4,2661	0,0038
8	4,3564	4,3601	0,0037	53	4,2857	4,2893	0,0036
9	4,1762	4,1799	0,0037	55	4,0362	4,0398	0,0035
10	4,2149	4,2185	0,0036	84	4,4396	4,4433	0,0037
13	4,2863	4,2901	0,0038	89	4,3839	4,3877	0,0038
18	4,3146	4,3183	0,0037	90	4,4203	4,4242	0,0039
36	4,2747	4,2784	0,0037	100	4,2799	4,2838	0,0039
38	4,3283	4,3323	0,004	109	4,4469	4,4509	0,004
39	4,0323	4,0357	0,0034				

3.4.2. Uklanjanje diklofenaka iz modelne otopine UV-A/TiO₂/Fe-ZSM5 procesom

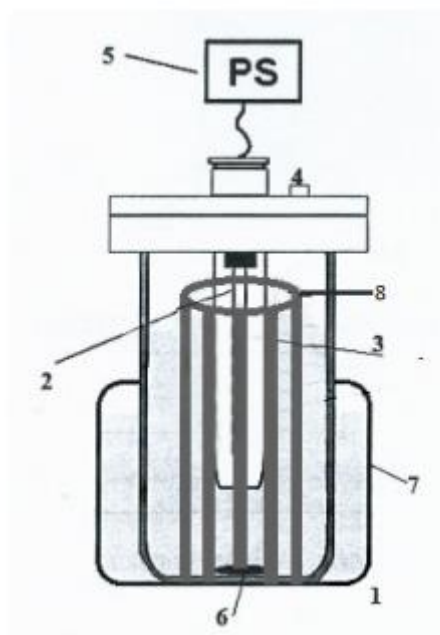
Tablica 10. Primijenjeni raspon istraživanih procesnih parametara Box-Behnken planom eksperimenata

PROCESNI PARAMETAR	KODIRANO	RAZINA/RASPON		
pH	X_1	4	5,5	7
c(H ₂ O ₂), mM	X_2	0,5	2,75	5
w(Fe-ZSM5), %	X_3	5	27,5	50

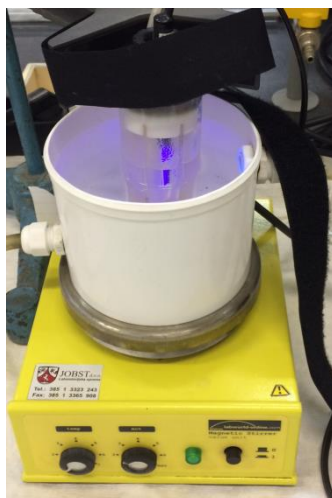
Donja granica pH vrijednosti postavljena je na 4 kako bi se izbjegla nedosljednost rezultata uslijed moguće precipitacije diklofenaka tijekom oksidacijskih eksperimenata. Gornja granica pH vrijednosti postavljena je na 7 prema literaturnim podacima⁴¹ za korišteni Fe-ZSM5 katalizator uz djelovanje UV zračenja.

Otopina diklofenaka (modelna otopina) koja je potrebna za provedbu ovog eksperimenta priprema se otapanjem 0,0636 g diklofenak–natrijeve soli u 2 l demineralizirane vode. Množinska koncentracija nastale otopine iznosi 0,1 mM.

Svi eksperimenti prema Box-Behnken planu eksperimenata provedeni su u fotoreктору ukupnog volumena 0,1 l, dok je volumen ispitivane otopine diklofenaka iznosio 0,07 l. Korištena aparatura sastojala se od staklenog reaktora s poklopcem, na čijoj je sredini otvor s kvarcnom kivetom u koju se umeće UV lampa (Slika 16.). Na površini poklopca nalazi se i otvor kroz koji se pomoću šprice uzimaju uzorci u određenim vremenskim intervalima. Živina (UV-A, 365 nm) lampa spojena je na izvor napajanja s frekvencijom 50/60 Hz, naponom $U = 320$ V te jakosti struje $I = 0,21$ A. Cijeli fotoreaktor smješten je u protočnoj vodenoj kupelji koja omogućuje hlađenje otopine, odnosno održavanje temperature na 25,0°C (+/- 0,2 °C). Kupelj sa fotoreaktorom bila je smještena na magnetskoj miješalici pomoću koje se osigurava homogenost otopine. (Slika 17.)



Slika 16. Shematski prikaz fotoreaktora: (1) stakleni reaktor, (2) kvarcna kiveta, (3) UV lampa, (4) otvor za uzimanje uzoraka, (5, PS) izvor napajanja, (6) magnetska pločica, (7) kupelj za hlađenje, (8) nosač s pločicama



Slika 17. Fotoreaktor korišten u radu

Za svaki provedeni eksperiment u reaktor je potrebno uliti 0,07 l otopine diklofenaka koja se odmjeri menzurom, a prije ulijevanja u reaktor pomoću pH metra se podešava potrebna pH vrijednost otopine prema Box-Behnken planu eksperimenata. Tada je na čvrsti teflonski nosač sa utorima, koji se stavlja uz rub na vrh reaktora, potrebno pričvrstiti staklene pločice sa imobiliziranim slojem fotokatalizatora. Za svaki eksperiment potrebno je 6 pločica s katalizatorom odgovarajućeg omjera (5%, 27,5% ili 50% Fe-ZSM5).



Slika 18. Teflonski nosač s 6 staklenih pločica

Nakon toga pokreće se eksperiment 30 minuta „u mraku“ u svrhu postizanja adsorpcijske ravnoteže. Vrijeme od 30 minuta određeno je ranijim testiranjem moći adsorpcije. Nakon provedenih 30 minuta u mraku potrebno je uzeti prvi uzorak ispitivane otopine, a svaki se pojedini uzorak sprema u viala kako bi se moglo provesti ispitivanje na HPLC uređaju (Slika 19.).



Slika 19. Viala s uzorcima izuzetim tijekom obrade otopine DCF-a UV-A/TiO₂/Fe-ZSM5 procesom

Zatim se u otopinu dodaje određeni alikvot vodikovog peroksida (H₂O₂), a u kvarcnu kivetu se stavlja UV lampa čime započinje fotokatalitički proces u trajanju od 90 minuta (Slika 17.). Uzorci potrebni za HPLC analizu se uzimaju u određenim vremenima : t = -30, 0, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90 minuta.

Provedeno je ukupno 15 eksperimenata prema Box-Behnken planu eksperimenata s različitim kombinacijama procesnih parametara (Tablica 5.).

Po završetku svakog pojedinog eksperimenta, iskorištene staklene pločice s imobiliziranim katalizatorom stavljene su na sušenje pri atmosferskim uvjetima kako bi se kasnije mogla

provesti desorpcija te utvrditi količina DCF-a koji je nakon 90 minuta fotokatalize zaostao nerazgrađen na površini fotokatalizatora.

3.4.3. Provođenje desorpcije

Desorpcija je fizikalno-kemijski proces uklanjanja adsorbirane tvari, odnosno odvajanja čestica s površine. U ovom slučaju ispitivalo se uklanjanje adsorbiranih čestica diklofenaka s površine staklenih pločica na kojima je imobilizirani sloj fotokatalizatora. Na temelju rezultata desorpcije određuje se koncentracija adsorbiranog diklofenaka na površini katalizatora nakon 90 min fotokatalize.

Desorpcija je provedena na istoj aparaturi kao i fotokataliza UV-A//TiO₂/Fe-ZSM5 procesom. Kako bi se provođenjem desorpcije mogla odrediti količina zaostalog diklofenaka na površini fotokatalizatora imobiliziranog na staklenim pločicama koje su prethodno bile iskorištene u procesima adsorpcije, one su u reaktor bile uronjene u 0,07 l demineralizirane vode. Prilikom provođenja desorpcije potrebno je pH otopine (demineralizirane vode) podesiti na 8, jer pri toj pH vrijednosti ne dolazi do otpuštanja adsorbiranog diklofenaka, te konstantno tijekom svih 30 minuta održavati približno takvu pH vrijednost. Ovi eksperimenti provodili su se 30 minuta u mraku (bez UV lampe), a nakon 30. minuta uzimali su se uzorci potrebni za HPLC analizu kako bi se odredila koncentracija diklofenaka.

3.4.4. Provođenje eksperimenata na određenim optimalnim uvjetima

Nakon provođenja serije od 15 eksperimenata i analize rezultata definirani su optimalni uvjeti primjenom RSM modela. Optimalni uvjeti podrazumijevaju određene procesne parametre pri kojima je uklanjanje diklofenaka najveće. Za određivanje optimalnih uvjeta provedeni su eksperimenti s različitim trajanjem nakon čega se ispitivana otopina koristila za određivanje koncentracije preostalog vodikovog peroksida (H₂O₂) pomoću UV-VIS spektrometra uz mjerenje apsorbancije na određenoj valnoj duljini.

U sklopu određivanja optimlanih uvjeta provedena je i desorpcija pri vrijednosti pH=8, u trajanju od 30 minuta, sa volumenom demineralizirane vode od 70 ml i bez dodavanja vodikovog peroksida. Za provođenje eksperimenata u svrhu utvrđivanja optimalnih uvjeta bilo je potrebno pripremiti nove pločice s imobiliziranim slojem fotokatalizatora. Ovi

eksperimenti provedi su pri pH vrijednosti 4, uz koncentraciju H₂O₂ od 0,5 mM i udio Fe-ZSM5 od 50%.

Tablica 11. Masa staklenih pločica prije (masa 1) i nakon (masa 2) vaganja, te masa imobiliziranog fotokatalizatora (Δm) za omjer 50% Fe-ZSM5 i 50%TiO₂

Broj pločice	Masa 1, g	Masa 2, g	Δm , g	Broj pločice	Masa 1, g	Masa 2, g	Δm ,g
1•	4,2182	4,2226	0,0044	42•	4,3428	4,3475	0,0047
2•	4,3611	4,3657	0,0046	45•	4,1321	4,1365	0,0044
4•	4,3650	4,3699	0,0049	46•	4,3568	4,3615	0,0047
5•	4,2853	4,2895	0,0042	47•	4,3117	4,3163	0,0046
6•	4,2755	4,2799	0,0044	51•	4,1769	4,1812	0,0043
8•	4,2356	4,2405	0,0049	5	4,1525	4,1571	0,0046
9•	4,1583	4,1628	0,0045	9	4,1758	4,1800	0,0042
11•	4,2715	4,2760	0,0045	18	4,3134	4,3179	0,0045
12•	4,3273	4,3319	0,0046	28	4,1063	4,1108	0,0045
15•	4,3431	4,3478	0,0047	36	4,2741	4,2783	0,0042
16•	4,3225	4,3269	0,0044	39	4,0318	4,0359	0,0041
17•	4,3285	4,3332	0,0047	40	4,3192	4,3239	0,0047
18•	4,2662	4,2709	0,0047	46	4,1062	4,1107	0,0045
19•	4,2505	4,2551	0,0046	48	4,2343	4,2389	0,0046
20•	4,2308	4,2352	0,0044	49	4,300	4,3046	0,0046
29•	4,2568	4,2612	0,0044	55	4,0345	4,0386	0,0041
33•	4,1759	4,1803	0,0044	83	4,4560	4,4608	0,0048
35•	4,3042	4,3085	0,0043	88	4,1346	4,1388	0,0042
36•	4,2232	4,2277	0,0045	89	4,3811	4,3856	0,0045
38•	4,2620	4,2665	0,0045	106	4,2589	4,2625	0,0036
39•	4,1659	4,1706	0,0047	109	4,4463	4,4507	0,0044

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj provedbe ovih eksperimenata bio je obraditi modelnu vodu diklofenaka UV-A/TiO₂/Fe-ZSM5 procesom kako bi se odredila učinkovitost njegova uklanjanja te odrediti utjecaj procesnih parametara: pH, udjela Fe-ZSM5 i koncentracije vodikovog peroksida. Kako bi se ispitivanja mogla provesti izrađen je modificirani eksperimentalni plan na temelju Box–Behnken plana s tri numeričke varijable na tri razine u kombinaciji s metodom odzivnih površina (RSM). Primijenjeni raspon istraživanih procesnih parametara prikazan je u Tablici 10.

Kao što je prethodno navedeno, svaki pojedini eksperiment prvo je proveden 30 minuta u mraku kako bi došlo do uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže. Nakon uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže slijedilo je izvođenje eksperimenata u trajanju od 90 min pod utjecajem UV lampe. Provođenjem eksperimenata prema Box–Behnken planu kao odziv procesa dobiva se postotak uklanjanja i razgradnje diklofenaka. Uklanjanje DCF-a je praćeno analizom vodenih uzoraka na HPLC-u, a razgradnja DCF-a određena je oduzimanjem adsorbiranog dijela od ukupno uklonjenog diklofenaka. Višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti uklanjanja i razgradnje diklofenaka UV-A/TiO₂/Fe-ZSM5 procesom rezultira modelom (M1) i modelom (M2) izraženim kao polinom drugog stupnja, tj. kvadratna jednadžba za predviđanje promatranog sustava.

Za model (M1):

$$Y = 51,29 - 27,72xX_1 + 16,18xX_1^2 - 0,56xX_2 + 0,86xX_2^2 + 0,27xX_3 - 1,74xX_3^2 - 0,15xX_1xX_2 + 0,37xX_1xX_3 - 4,52xX_2xX_3$$

Gdje je Y postotak uklanjanja diklofenaka, a X_1 , X_2 i X_3 predstavljaju zadane vrijednosti za tri neovisne ispitivane varijable; pH, udio Fe-ZSM5 i koncentracija H₂O₂. Analiza varijance (ANOVA) predstavlja značajan test za procjenu sposobnosti razvijenog modela za opisivanje varijabilnosti podataka, tj. njihove signifikantnosti (značajnosti). Prema tome, kao prvi korak analize RSM modela provedena je ANOVA, a rezultati su prikazani u Tablici 12.

Tablica 12. Analiza varijance (ANOVA) RSM modela za predviđanje učinkovitosti uklanjanja DCF-a UV-A/TiO₂-Fe-ZSM5/H₂O₂ procesom

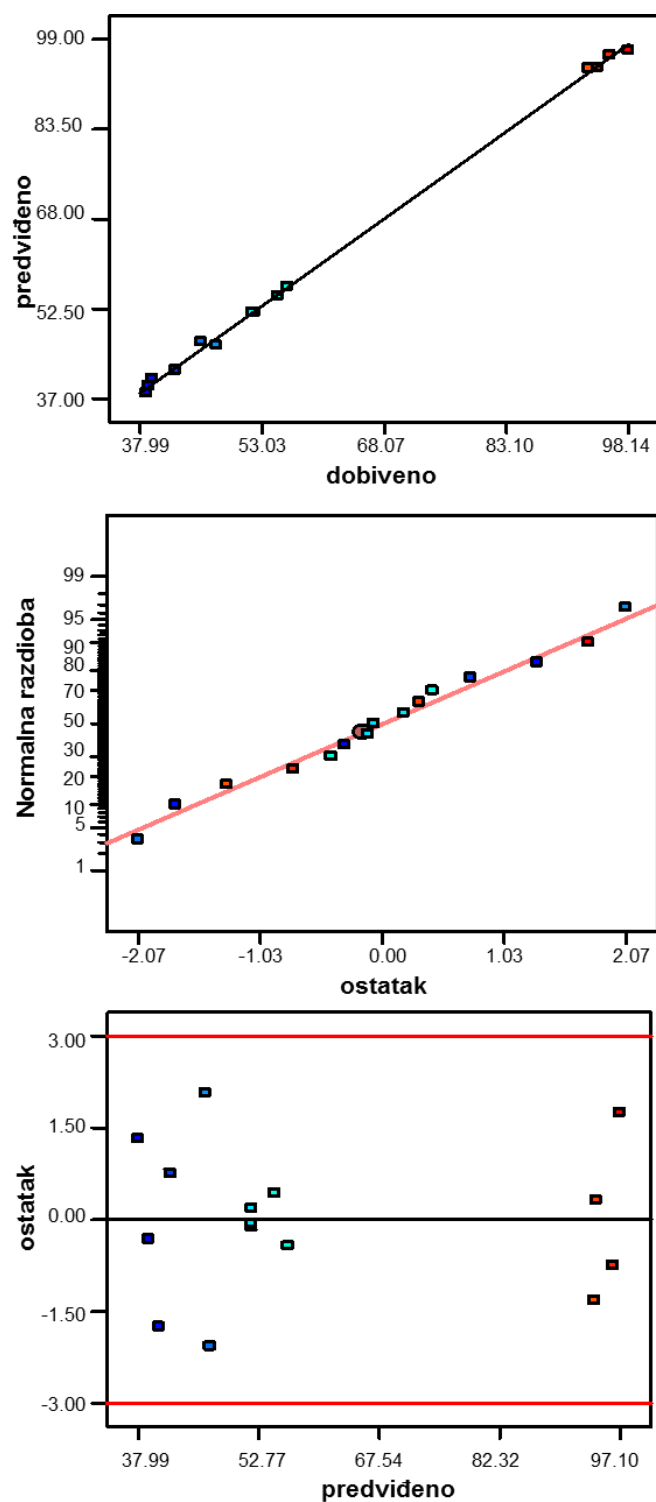
Faktori (kodirano)	Statistički pokazatelji				
	SS	Df	MSS	F	p
Model	7233,55	9	803,73	567,27	<0,0001*
X₁	6148,02	1	6148,02	4339,27	<0,0001*
X₁²	966,92	1	966,92	682,45	<0,0001*
X₂	2,54	1	2,54	1,79	0,2386
X₂²	2,72	1	2,72	1,92	0,2248
X₃	0,60	1	0,60	0,42	0,5450
X₃²	11,20	1	11,20	7,90	0,0375
X₁xX₂	0,086	1	0,086	0,060	0,8157
X₁xX₃	0,55	1	0,55	0,39	0,5594
X₂xX₃	81,60	1	81,60	57,60	0,0006*
Ostatak	7,08	5	1,42		
Ukupno	7240,63	14			

* $p < 0,05$ smatraju se signifikantnima

Prema literaturi⁴⁹, ukoliko je $p < 0,05$ primijenjeni model može se smatrati značajnim za opis promatranog sustava. Na temelju toga se zbog niske vrijednosti vjerojatnosti ($p_{\text{model}} < 0,0001$) može zaključiti kako je model značajan (signifikantan) za opis promatranog sustava jer dobro opisuje proces u istraživanom rasponu parametara. O značajnosti modela može se zaključiti i na temelju regresijskog koeficijenta R^2 koji iznosi visokih 0,9997, a vrijednost korigiranog regresijskog koeficijenta $R_{\text{adj}}^2 = 0,9991$. Dobivena vrijednost R_{adj}^2 vrlo je bliska vrijednosti R^2 što ujedno i ukazuje na sposobnost modela za valjano opisivanje ponašanja sustava u ispitivanom rasponu odabranih procesnih parametara. Model opisuje 99,91 % prikazanih podataka, a 0,09 % pripisuje se pogrešci modela. Prema p vrijednosti može se vidjeti da su sljedeći članovi modela značajni: X_1 , X_1^2 , X_3^2 i $X_2 \times X_3$. X_1 predstavlja linearni izraz za početnu pH vrijednost, X_1^2 kvadratnu vrijednost pH, X_3^2 kvadratnu vrijednost koncentracije H₂O₂, a $X_2 \times X_3$ interakciju između udjela Fe-ZSM5 i koncentracije H₂O₂. Iz toga se može zaključiti kako učinkovitost uklanjanja DCF-a UV-A/TiO₂-Fe-ZSM5/H₂O₂ procesom ovisi o sva tri istraživana parametra; pH, koncentraciji H₂O₂ te udjelu Fe-ZSM5.

Za prethodno opisani model provedena je dijagnostička analiza ostatka, uključujući test normalne vjerojatnosti, Leven-ov test i test konstante varijance. Grafička procjena valjanosti modela provedena je ispitivanjem sukladnosti odziva koji su eksperimentalno dobiveni i onih čije su vrijednosti predviđene modelom, (Slika 20. A.). Na slici je vidljivo kako su točke

smještene vrlo blizu ili čak na samoj dijagonalnoj liniji što ukazuje na neznatna odstupanja. Na slikama 20. B i 20. C grafički je prikazan normalizirani ostatak u odnosu na predviđene vrijednosti. Na slici 20. B vidljivo je kako su točke smještene blizu dijagonalne linije iz čega se zaključuje da su pogreške normalno distribuirane i međusobno neovisne, kao i činjenica da je greška varijance homogena i neovisna o ostacima. Graf na slici 20. C testira pretpostavku konstante varijance. Točke su nepravilno smještene između gornje i donje granice detekcije između vrijednosti $+3$ i -3 . Obzirom da nisu prisutne ekstremne vrijednosti, nema ni značajnijih odstupanja modela od eksperimenta.



Slika 20. 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

Za model (M2):

$$Y = 51,33 - 26,68X_1 + 13,52X_1^2 - 0,030X_2 + 0,46X_2^2 - 0,26X_3 - 1,84X_3^2 - 0,49X_1X_2 + 0,25X_1X_3 - 4,48X_2X_3$$

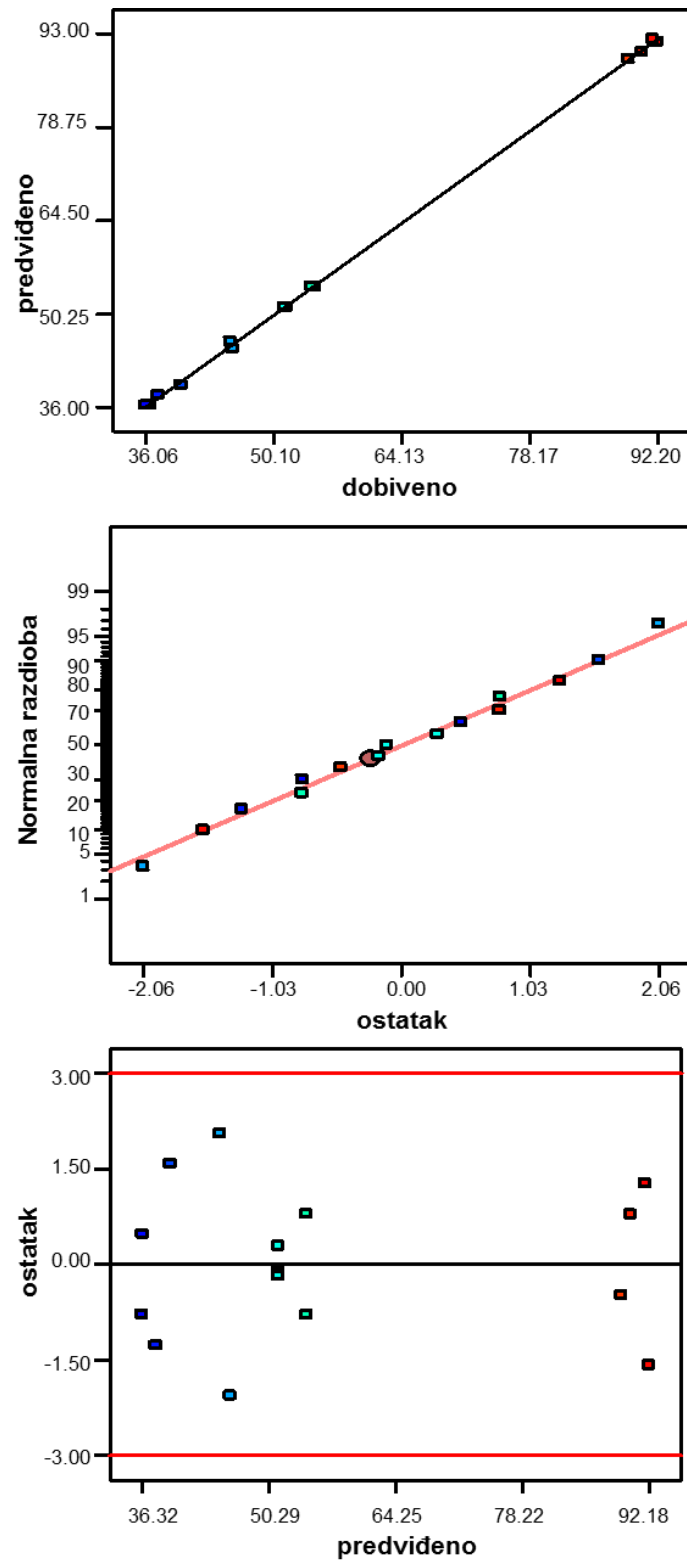
Kao za model M1, i za model M2 provedena je analiza varijance (ANOVA) kao prvi korak analize RSM modela, što je prikazano u Tablici 13.

Tablica 13. Analiza varijance (ANOVA) RSM modela za predviđanje učinkovitosti razgradnje DCF-a UV-A/TiO₂-Fe-ZSM5/H₂O₂ procesom

Faktori (kodirano)	Statistički pokazatelji				
	SS	Df	MSS	F	p
Model	6482,21	9	720,25	1673,70	<0,0001*
X₁	5693,25	1	5693,25	13229,94	<0,0001*
X₁²	674,77	1	674,77	1567,03	<0,0001*
X₂	0,70	1	0,70	1,63	0,2572
X₂²	0,78	1	0,78	1,80	0,2372
X₃	0,53	1	0,53	1,23	0,3185
X₃²	12,55	1	12,55	29,16	0,0029*
X₁X₂	0,98	1	0,98	2,27	0,1924
X₁X₃	0,24	1	0,24	0,57	0,4849
X₂X₃	80,34	1	80,34	186,68	<0,0001*
Ostatak	2,15	5	0,43		
Ukupno	6484,36	14			

* $p < 0,05$ smatraju se signifikantnima

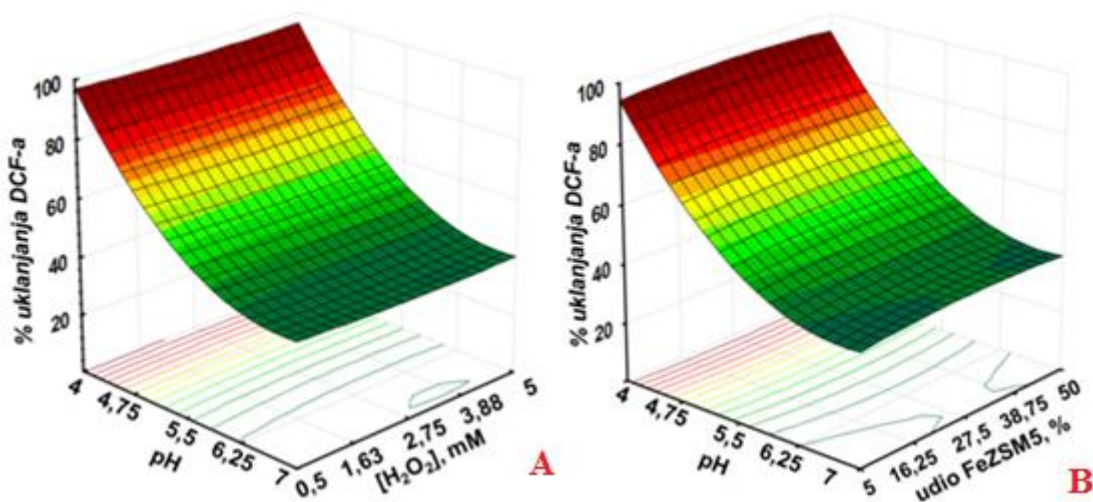
Kao što je prethodno navedeno, ukoliko je $p < 0,05$, primijenjeni model može se smatrati signifikantnim za opis promatranog sustava. Obzirom da je vrijednost za $p_{\text{model}} < 0,0001$ model je i u ovom slučaju signifikantan. Vrijednost regresijskog koeficijenta R^2 iznosi 0,9997, a korigiranog regresijskog koeficijenta R_{adj}^2 0,9991, što je isti slučaj kao i za model (M1). Prema p vrijednosti za model su značajni slijedeći članovi: X_1 , X_1^2 , X_3^2 i X_2X_3 . Iz navedenih podataka je vidljivo kako i učinkovitost uklanjanja i razgradnje ovise o svim parametrima procesa (pH vrijednosti i njenoj kvadratnoj vrijednosti, koncentraciji H₂O₂, kvadratnoj vrijednosti udjela Fe-ZSM5 te međutjecaju koncentracije H₂O₂ i udjela FeZSM5).



Slika 21. 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

Za model M2 također je provedena dijagnostička analiza ostataka. Na temelju grafičkih prikaza na Slici 21. vidljivo je da i za model (M2) kao i za model (M1) vrijede činjenice da nema greške u pretpostavci da su pogreške normalno raspodijeljene (Slika 21. A), varijance pogrešaka su homogene (Slika 21. B) i ostaci su neovisni (Slika 21. C). Obzirom na prethodno navedene statističke podatke, može se zaključiti da modeli M1 i M2 točno opisuju ponašanje ispitivanog sustava.

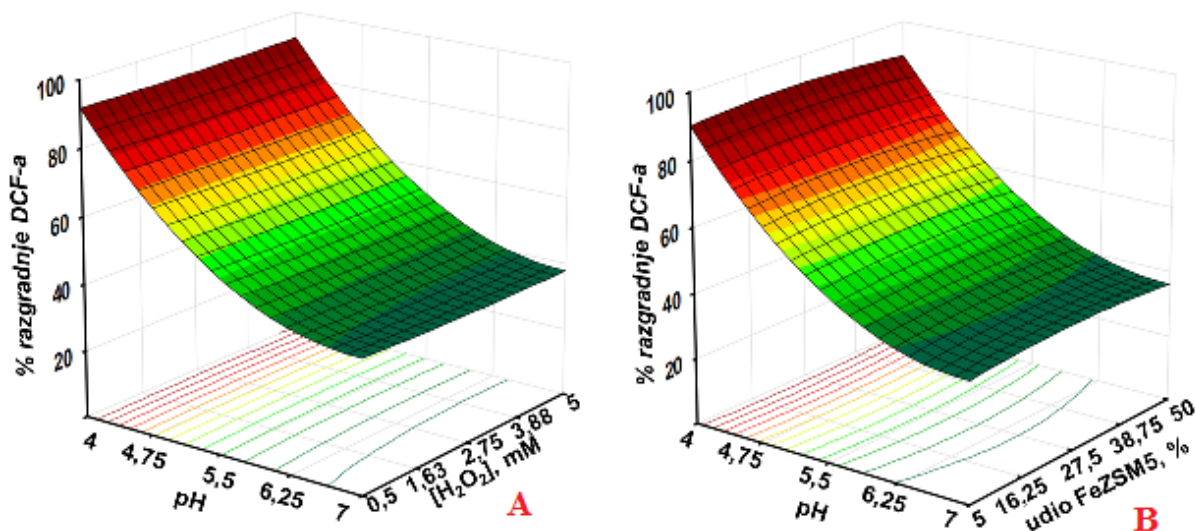
Zajedničko međudjelovanje ispitivanih procesnih parametara na uklanjanje diklofenaka prikazano je na Slici 22. Na svim grafovima y os kao odziv procesa predstavlja % uklanjanja, a x i z os su kombinacije različitih procesnih parametara (pH vrijednosti, udjela Fe-ZSM5 i koncentracije H_2O_2).



Slika 22. 3 D dijagrami međutjecaja procesnih parametara UV-A/TiO₂-Fe-ZSM5/H₂O₂ procesa na učinkovitost uklanjanja diklofenaka

Na Slici 22. pod A prikazano je međudjelovanje pH i koncentracije H_2O_2 , pod B međudjelovanje pH i udjela Fe-ZSM5, dok međudjelovanje udjela Fe-ZSM5 i koncentracije H_2O_2 nije prikazano. Iz prikazanih slika može se zaključiti da do najboljeg uklanjanja diklofenaka dolazi pri najnižim pH vrijednostima (Slika 22. A i B) u cijelom ispitivanom području $c(H_2O_2)$ i $w(Fe-ZSM5)$. Učinkovitost uklanjanja utvrđena je mjerenjem preostale koncentracije DCF-a, pri čemu uklanjanju doprinose i adsorpcija i razgradnja. Obzirom da je korišten kompozitni katalizator koji sadrži zeolit, može se pretpostaviti da njegova prisutnost utječe na povećanje adsorpcije što ujedno doprinosi postizanju visoke učinkovitost uklanjanja DCF-a. Pri tome ne dolazi samo do fizičkog uklanjanja DCF-a, već i do razgradnje DCF-a na katalizatoru pod svjetlošću. Također je vidljivo kako se ovim procesom postiže visoki stupanj uklanjanja diklofenaka koji pri odabranim odgovarajućim procesnim parametrima iznosi više od 95% u cijelom ispitivanom području. Promjenom ispitivanih procesnih parametara dolazi do smanjenja učinkovitosti uklanjanja DCF-a.

Na Slici 23. prikazani su 3D prikazi za međudjelovanje ispitivanih procesnih parametara.



Slika 23. 3 D dijagrami međutjecaja procesnih parametara UV-A/TiO₂-Fe-ZSM5/H₂O₂ procesa na učinkovitost razgradnje diklofenaka

Na Slici 23. A i B prikazan je međutjecaj procesnih parametara istraživanih procesa na učinkovitost razgradnje diklofenaka; pH vrijednosti i udjela Fe-ZSM5 te pH vrijednosti i koncentracije H₂O₂, a međutjecaj udjela Fe-ZSM5 i koncentracije H₂O₂ nije prikazan. Usporedbom sa Slikom 22. (A i B) vidljivo je kako su grafički prikazi vrlo slični, odnosno može se zaključiti da je uspješnost razgradnje DCF-a najučinkovitija pri istim vrijednostima ispitivanih procesnih parametara kao i učinkovitost uklanjanja DCF-a. Na Slici 23. A i B vidljivo je kako do najveće učinkovitosti razgradnje od oko 90% dolazi pri najmanjim pH vrijednostima u cijelom ispitivanom području $c(H_2O_2)$ i $w(Fe-ZSM5)$ te je samo mali dio DCF-a kao početnog onečišćivala adsorbiran u primarnoj formi. Također je vidljivo kako je učinkovitost razgradnje nešto manja od učinkovitosti uklanjanja što ukazuje na činjenicu da je dio DCF-a ostao adsorbiran. Tijekom ispitivanih procesa razgradnje DCF-a dolazi do potrošnje H₂O₂ koji je oksidans, što ujedno ukazuje da je to proces oksidativne razgradnje a ne samo fizikalno uklanjanje adsorpcijom na zeolit. Trošenjem H₂O₂ dolazi do njegove transformacije u reduktivne specije čime se doprinosi mehanizmu razgradnje.

Za vrijeme fotokatalitičkog procesa spektrofotometrijski je određivana koncentracija oksidansa H₂O₂. Nakon 30 min adsorpcije istodobnim dodatkom alikvota H₂O₂ i paljenjem

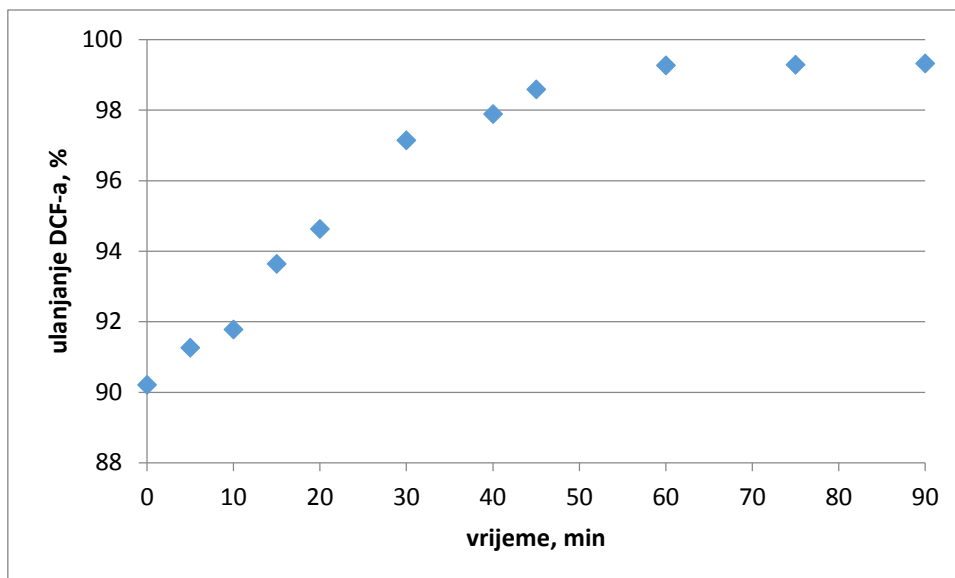
UV-A lampe započinje fotokatalitički proces tijekom kojeg dolazi do trošenje oksidansa. Tijekom trajanja procesa oksidans se troši, a po završetku procesa u 90. minuti koncentracija preostalog H_2O_2 iznosi 0,022 mM što je i sukladno rezultatima razgradnje prisutnog onečišćivala.

Po završetku provođenja serije od 15 eksperimenata, definirani su optimalni uvjeti procesa na temelju modela M1. Izračunati su pomoću višeregresijske analize, a dobiveni rezultati su rubne vrijednosti primijenjenog eksperimentalnog plana (Box-Behnken). Na tim vrijednostima provedeni su eksperimenti na kojima je praćena kinetika uklanjanja na svjetlosti u trajanju od 0-90 min. Optimalni uvjeti prikazani su u Tablici 14.

Tablica 14. Optimalne vrijednosti procesnih parametara dobivenih temeljem modela M1

PARAMETAR	OPTIMALNA VRIJEDNOST
pH	4
c (H_2O_2), mM	0,5
w (Fe-ZSM5), %	50

Provođenjem eksperimenata na optimalnim uvjetima procesa ispitivala se učinkovitost uklanjanja DCF-a u određenim vremenskim intervalima (15, 30, 45, 60, 75 i 90 min) u kojima se proces prekidao i analizirao se uzorak. Važno je napomenuti kako su ovi eksperimenti provedeni u svjetlu, ne u mraku. Kako bi se odredila količina uklonjenog DCF-a, nakon svakog pojedinog eksperimenta je katalizator na staklenim pločicama osušen i sačuvan kako bi se mogla provesti desorpcija. Desorpcija je provedena u trajanju od 30 min, pri pH 8 jer je utvrđeno da na tom pH ne dolazi do adsorpcije. Na Slici 24. prikazana je učinkovitost uklanjanja DCF-a pri optimalnim uvjetima procesa.



Slika 24. Uklanjanje DCF-a u vremenu pri optimalnim uvjetima procesa, pH = 4, c (H₂O₂)=0,5 mM, w (Fe-ZSM5) = 50%

Iz grafičkog prikaza na Slici 24. vidljivo je kako se provođenjem eksperimenata na optimalnim uvjetima procesa postiže visoki stupanj učinkovitosti uklanjanja DCF-a. Već u samom početku procesa (do 30. min) dolazi do visokog stupnja uklanjanja DCF-a sa učinkovitošću većom od 90 %, što se pripisuje adsorpciji jer se u tom razdoblju eksperiment provodi bez prisutnosti svjetla. Adsorbiranih 90% se dalje u prisutnosti svjetla razgrađuje na površini imobiliziranog sloja katalizatora što rezultira daljnjim povećanjem učinkovitosti razgradnje. Do 60. minute učinkovitost uklanjanja konstantno raste, dok se u 60. minuti postiže maksimalna učinkovitost sa vrijednošću većom od 99 % i takav trend slijedi sve do kraja provođenja procesa.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu korišten je kompozitni katalizator na bazi titanova dioksida i željezom modificiranog zeolita kako bi se ispitala učinkovitost primjene UV-A/TiO₂/Fe-ZSM5/H₂O₂ procesa. Provedena je imobilizacija fotokatalizatora na staklene pločice tehnikom „spin-coatinga“. Pripremljeni fotokatalizator korišten je za ispitivanje uklanjanja i razgradnje diklofenaka primjenom UV-A/TiO₂/Fe-ZSM5/H₂O₂ procesa. Postignut je visoki stupanj učinkovitosti uklanjanja DCF-a, više od 95%, a također i visoki stupanj njegove razgradnje sa učinkovitošću većom od 90%. I kod razgradnje i uklanjanja kao ključne pokazale su se iste vrijednosti parametara: najmanja pH vrijednost, najmanja do srednja vrijednost koncentracije H₂O₂ i visoki udio Fe-ZSM5. Pri takvim vrijednostima procesnih parametara učinkovitost uklanjanja i razgradnje je najbolja. Uočeno je da na učinkovitost provođenja procesa najveći utjecaj ima pH vrijednost i da male promjene pH u ispitivanom području uzrokuju veće promjene u odzivu nego što uzrokuju H₂O₂ i Fe-ZSM5. Porastom pH prema neutralnom području dolazi do pada učinkovitosti uklanjanja i razgradnje DCF-a, dok H₂O₂ i Fe-ZSM5 na te procese manje utječu.

Analizom prethodno provedenih eksperimenata i primjenom modela M1 utvrđeni su optimalni uvjeti procesa: pH=4, c(H₂O₂)=0,5 mM i w(Fe-ZSM5)=50%. Provođenjem eksperimenata na optimalnim uvjetima već se do 30. minute (u mraku) postigao visoki stupanj uklanjanja (više od 90%) što se pripisuje adsorpciji, dok nastavkom procesa u prisutnosti svjetla dolazi do razgradnje adsorbiranog DCF-a i povećanja učinkovitosti uklanjanja na 99%.

Tijekom provedbe fotokatalitičkog procesa dolazi do razgradnje DCF-a na površini imobiliziranog sloja što je potvrđeno testovima desorpcije, a u prilog čemu govori i potrošnja oksidansa H₂O₂ čija preostala koncentracija na kraju procesa iznosi 0,022 mM.

Za daljnju ocjenu učinkovitosti procesa obrade potrebno je ispitati i ostale pokazatelje kvalitete vode kao što su TOC (ukupni organski ugljik), KPK (kemijska potrošnja kisika) i BPK (biokemijska potrošnja kisika) koji bi ukazivali na stupanj mineralizacije DCF-a i biorazgradivost preostalog organskog opterećenja.

6. LITERATURA:

1. Tasbihi, M., Kete, M., Raichur, A. M., Novak Tušar, N., Lavrenčić Štangar, U., Environmen. Sci. Pollut. Res 19 (2012) 3735-3742..
2. Mahltig, B. Manganese/TiO₂ composites prepared and used for photocatalytic active textiles, Croatica chemica acta, 86, (2013.) 143-149.
3. Mokhbi, Y., Korichi, M., Sidrouhou, H.M., Chaouche, K., Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂, Energy Procedia 50 (2014), 559-566.
4. Čejka, J., Van Bekum, H., Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospect, Elsevier, Amsterdam, 2005.
5. Manahan, S. E., Environmental science, technology and chemistry, CRC Press, Boca Raton, SAD, 2000., str. 184-186.
6. Tušar, B., Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode sa zakonskom regulativom, Croatia knjiga, Zagreb, 2004., str. 9-10.
7. Tušar, B., Pročišćavanje otpadnih voda, Kiegen, Zagreb, 2009, 51-69.
8. Jurac, Z., Otpadne vode, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2009.
9. Mayer, D., Voda od nastanka do upotrebe, Prosvjeta, Zagreb, 2004.
10. Peternel, I., Ptiček Siročić, A., Koprivanac, N., Peroksidosulfatne soli kao novo fotooksidacijsko sredstvo za obradu obojenih otpadnih voda, Tekstil 61 (1-6), Zagreb, 2012., str. 107-115.
11. Hrvatska enciklopedija, Onečišćenje, Mrežno izdanje, 2017. (www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=45153)

12. Kaštelan-Macan, M., Petrović, M., Analitika okoliša, HINUS i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
13. Europska Unija, Direktiva 2013/39/EU Europskog parlamenta i vijeća od 12. Kolovoza 2013. o izmjeni direktiva 2000/60/EZ i 2008/105/EZ u odnosu na prioritetne tvari u području vodne politike, L 226/1, 24.8.2013.
14. Periša, M., Babić, S., Farmaceutici u okolišu, Kem. Ind, 65 (2016), 471-482.
15. Zhang, Y., Geisen, S.U., Gal, C., Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, Chemosphere, 73, (2008.) 1151-1161
16. Rimkus, G., Polycyclic musk fragrances in the aquatic environmental, Toxicological Letters 111, (1999.), 37-56
17. EU, Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, Official Journal of European Community 226 (2013) 1-17.
18. Zrinčević, S., Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, Hrvatske vode, 24 (2016), 119-136.
19. World Health Organisation, Pharmaceutical in Drinking-water, 2011. (http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2012/pharmaceuticals/en/)
20. 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), 411-418.
21. Mimica Matanović, S., Farmakokinetika i farmakodinamika analgetika, Medicus, UDK 61, Zagreb, 2014, 31-35.

22. Rizzo, L., Meric, S., Kassinos, D., Guida, M., Russo, F., Belgiorno, V., Degradation of diclofenac by TiO_2 photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays, *Water Research* 43, 2009, 979-988.
23. Šimunić, I., Uređenje voda, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, 2013, 16-41.
24. Briški, F., Zaštita okoliša, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
25. Štrkalj, A., Onečišćenje i zaštita voda, Interna skripta, Metalurški fakultet, Sisak, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
26. Košutić, K., Fizikalna kemija, Predavanja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
27. Droste, R.L., Theory and practice of water and wastewater treatment, John Wiley and Sons, New York, SAD, 1997., 625-628.
28. Meenakshisundaram, S., Manickavachagam, M., Mika, S., Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment, *International Journal of Photoenergy*, 2013., 1-3.
29. Munka, S., Pročišćavanje otpadnih voda danas i sutra, Predavanja, Prehrambeno - biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2008.
30. Kušić, H., Smanjenje organskog opterećenja obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2006.
31. Ibhadow, A.,O., Fitzpatrick, P., Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysis*, UK, 2013., 189-218.
32. Hossaini, H., Moussavi, G., Farrokhi, M., The investigation of the LED - activated $\text{FeFNS} - \text{TiO}_2$ nanocatalyst for photocatalytic degradation and mineralization of organophosphate pesticide in water, *Water Research* 59, 2014., 130-144.

33. Jukić, M., Đaković, S., Filipović-Kovačević, Ž., Kovač, V., Vorkapić-Furač, J., Dominantni trendovi zelene kemije, Kem. Industrija 54 (5), Zagreb, 2005., 255-272.
34. Maduna Valkaj, K., Priprava i karakterizacija heterogenih katalizatora za obradu otpadne vode, Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2010.
35. Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, Kem. Ind. 60, Zagreb, 2011., 387-403.
36. Beltran, F.J., Ozone UV- radiation - hydrogen peroxide oxidation technologies, u: Tarr, M.A. (ur.), Chemical degradation methods for wastes and pollutants – environmental and industrial applications, Marcel Dekker, Inc. New York, SAD, 2003., 1-77.
37. Kušić, H., Juretić, D., Koprivanac, N., Marin, V., Lončarić Božić, A., 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.
38. Shahruz, N., Hossain, M. M.,: Synthesis and Size-Control of TiO₂ Photocatalyst Nanoparticles Preparation Using Sol-Gel Method, World Applied Sciences Journal 12(11) , 2011, 1981-1986
39. Ćurković, L., Otmačić-Ćurković, H., Salopek, S., Majić Renjo, M., Improvement in corrosion resistance of stainless steel by means of nanostructured sol-gel TiO₂ films, MATRIB 2012, Vela Luka, 2012., 50-57.
40. Bišćan, V., Luetić, V., Svojstva titana i njegovih legura, Stručni članak, Zbornik veleučilišta u Karlovcu, Karlovac, 2012., 9-19
41. Weitkamp, J., Puppe, L., Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications, Springer – Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Germany, 1999.
42. Mužić, M., Sertić Bionda, K., Gomzi, Z., Podolski, S., Telen, S., Study of diesel fuel desulphurization by adsorption, Chem. Eng. Res. Des., 88 (2010) 487-495.

43. Zaheer, K., Syed, A., Oxidative desulphurization followed by catalytic adsorption method, S. Afr. J. Chem, 2 (2013), 14-28
44. Ang Y. S., Tinia I. M. G., Suraya A. R., Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, Applied Catalysis A: General, 389 (2010.) 1-8
45. Salopek, S., Priprava i karakterizacija nanostrukturiranih sol-gel TiO₂ prevlaka na nehrđajućem čeliku, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Rektorova nagrada, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
46. Babić, Ž.: Aerogelovi, <http://student.fizika.org/~zbabic/aerogel/aerogel.pdf>
47. Schmidt, H., Menning, M., Wet technologies for glass, INM, Saarbrücken, Germany
48. Bujas, N., Antolić, J., Medić, Đ., Prijedlog Europskog zakonodavstva o dopuni liste prioriternih i prioriternih opasnih tvari, Hrvatske vode 86, 2013, 328-332.
49. Myer, R. H., Montgomery D.C, Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiment, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, USA, 2002.

7. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Žaklina Đuranec

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Obrazovanje

- Gimnazija Ivana Zakmardija Dijankovečkog, Križevci
- Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Poznavanje jezika

- Engleski jezik
- Njemački jezik

Rad na računalu

- MS Office, Power Point, Word, Excell