

Okolišni aspekti reaktivacije TiO₂-SnS₂ i njegova primjena u obradi voda

Pintar, Anja

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:149:257048>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-22**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anja Pintar

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anja Pintar

**OKOLIŠNI ASPEKTI REAKTIVACIJE $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ I NJEGOVA PRIMJENA U
OBRADI VODA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. doc. dr. sc. Hrvoje Kušić
2. doc. dr. sc. Šime Ukić
3. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

Zagreb, rujan 2017.

Diplomski rad izrađen je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Izrada diplomskog rada sufinancirana je projektom Hrvatske zaklade za znanost "Istraživanje utjecaja na okoliš primjene nanomaterijala u pročišćavanju voda" (HRZZ-UIP-2013-11-7900).

Zahvaljujem svom mentoru doc. dr. sc. Hrvoju Kušiću, što mi je omogućio izradu diplomskog rada na ovom Zavodu te što mi je svojim stručnim znanjem i brojnim savjetima pomogao u realizaciji ovog rada, te pisanju rada i obradi rezultata.

Posebno se zahvaljujem Marinu Kovačiću mag. ing. cheming. na nesebičnom trudu i pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela.

Najveća zahvala ide mojim roditeljima, bratu, dečku i prijateljima za svu pomoć i podršku pruženu tijekom školovanja.

SAŽETAK

Okolišno prihvatljiva rješenja za upravljanje otpadnim vodama, uključujući poboljšanje kvalitete vode i recikliranje vode smatraju se ključnim prioritetnim područjima na globalnoj razini. Izazovi s kojima se susreću vodni resursi uzrokovano je zbog prisutnosti organskih i anorganskih onečišćujućih tvari otpuštenih iz brojnih antropogenih aktivnosti. Ova situacija je dodatno komplicirana nastalim nepristupačnim onečišćujućim tvarima kao što su farmaceutici koji imaju nisku biorazgradivost i otpornost na kemijsku i biološku obradu. Aktualna Direktiva 2013/39/EU uključila je farmaceutski spoj diklofenak (DCF) na tzv. „watch“ listu. Stoga se nameće potreba za istraživanjem učinkovitih ali i ekološki prihvatljivih metoda obrade u svrhu uklanjanja farmaceutika i ostalih prioritetnih tvari iz voda pri čemu napredni oksidacijski procesi točnije fotokatalitički procesi pokazuju veliki potencijal.

U ovom radu provedena je imobilizacija $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora na stakleni nosač koji je korišten za razgradnju diklofenaka u vodenom mediju procesom solar/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{/H}_2\text{O}_2$. Ispitivana je učinkovitost reaktivacije toplinskom i kemijskom metodom (ozonacijom). Aktivnost imobiliziranog fotokatalizatora testirana je ponovnim fotokatalitičkim ciklusima. Ispitan je utjecaj parametara procesa (temperatura i vrijeme) na aktivnost fotokatalizatora. Najveća učinkovitost uklanjanja DCF-a i TOC-a kod toplinske reaktivacije ostvarena je pri srednjim eksperimentalnim uvjetima, odnosno pri 275°C i u trajanju od 3h, dok se ostvarena konverzija DCF-a nakon reaktivacije prema FFD planu kreće od 83,9% do 88,7%, a ostvarena mineralizacija od 77,8% do 83,4%. Kod kemijske reaktivacije najveća konverzija DCF-a i mineralizacija u ponovljenom ciklusu ostvarena je pri najblažim uvjetima kemijske reaktivacije, odnosno pri protoku O_3 od $0,1 \text{ mM min}^{-1}$ u trajanju od 10 minuta.

Ključne riječi: otpadna voda, diklofenak, $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$, solarna fotokataliza, okolišni aspekti.

SUMMARY

Environmentally sustainable technologies for wastewater treatment including the improvement of water quality and water recycling are considered key priority. The challenges facing water resources are unprecedented due to the presence of organic and inorganic pollutants originated from numerous anthropogenic activities. This situation has been further complicated by emerging persistent contaminants such as pharmaceuticals which possess low biodegradability and resistance to chemical and biological treatments. Current Directive 2013/39/EC included the pharmaceutical diclofenac (DCF) in the watch list. Accordingly the efficient and environmental friendly methods for removal of pharmaceuticals and other priority pollutant from water are investigated, whereas Advanced Oxidation Process (AOPs), especially photocatalysis are found to be highly promising.

In this research $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ photocatalyst was immobilized on glass plates which were used for diclofenac degradation in water applying solar/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ process with hydrogen peroxide. Efficiency of the thermal and chemical reactivation by ozonation of photocatalyst was investigated. Activity of reactivated photocatalyst was tested by reuse for the diclofenac removal. The influence of process parameters (temperature and time) on photocatalyst activity was investigated. The highest efficiency of removal of DCF and TOC for heat reactivation was achieved at medium experimental conditions, at 275°C for 3h, while DCF conversion after reactivation to FFD plan ranged from 83.9% to 88.7%, and achieved mineralization from 77.8% to 83.4%. In chemical reactivation process parameters were concentration of ozone O_3 and time and the highest conversion of DCF and mineralization were achieved under the lowest conditions of chemical reactivation, at O_3 flow of 0.1mM min^{-1} for 10 minutes.

Keywords: wastewater, diclofenac, $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$, solar photocatalysis, environmental aspects.

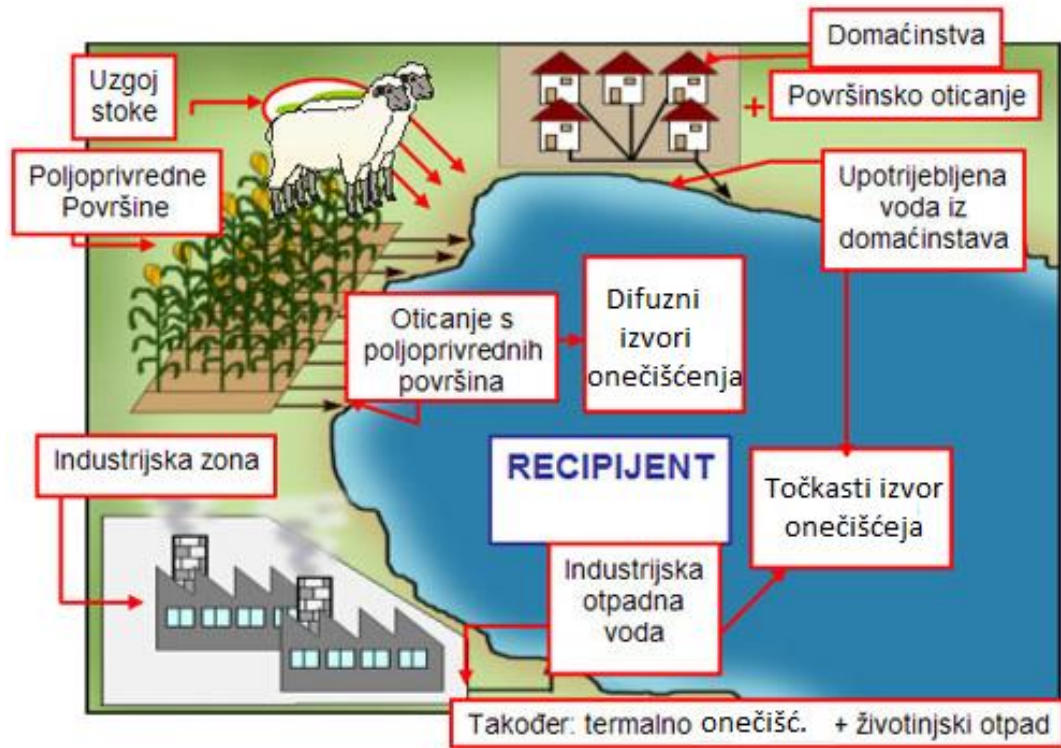
SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA.....	3
2.2. ZAŠTITA VODA.....	4
2.3. OTPADNE VODE.....	5
2.3.1. Vrste otpadnih voda.....	5
2.4. FARMACEUTICI U OKOLIŠU.....	6
2.4.1. Nesteroidni protuupalni farmaceutici i analgetici	8
2.4.2. Diklofenak.....	9
2.4.3. Istraživanja izloženosti vodenih organizama diklofenaku.....	10
2.4.4. Toksikološki utjecaj na vodene organizme	10
2.4.5. Fotokemijska transformacija diklofenaka.....	11
2.5. METODE OBRADE OTPADNE VODE.....	12
2.5.1. Napredni oksidacijski procesi.....	13
2.5.2. Fotokatalitički napredni oksidacijski procesi.....	16
2.5.3. Reaktivacija katalizatora.....	19
2.5.4. Imobilizacija fotokatalizatora	20
2.6. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENATA.....	20
2.6.1. Faktorski plan.....	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1. KEMIKALIJE	21
3.2. INSTRUMENTI.....	22
3.3. ANALITIČKE METODE	23
3.3.1. Određivanje koncentracije diklofenaka HPLC analizom.....	23
3.3.2. Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC).....	24
3.4. EKSPERIMENTALNI PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENATA.....	24
3.4.1. Imobilizacija $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora.....	26
3.4.2. Razgradnja diklofenaka solarnim zračenjem/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ procesom.....	27
3.4.3. Kemijska i toplinska reaktivacija fotokatalizatora	29
3.4.4. Testiranje aktivnosti reaktiviranog fotokatalizatora razgradnjom diklofenaka.....	29
3.4.5. Određivanje BPK_5 i KPK	29
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	30
5. ZAKLJUČAK	40
6. LITERATURA.....	41
ŽIVOTOPIS.....	44

1. UVOD

Okoliš je sveukupnost djelovanja kemijske, fizikalne i biološke prirode kojima je organizam izložen i na koje on djeluje. Okoliš je potrebno promatrati interdisciplinarno kao jedinstvo prirodnog okoliša, socijalnog okoliša i okoliša kao rezultata čovjekovog rada. Uzroci onečišćenja okoliša mogu biti prirodni i antropogeni. Prirodni uzroci su klimatski uvjeti, potresi, uragani, erozije tla i poplave dok u antropogene uzročnike spadaju stanovništvo, industrija, promet, trošenje prirodnih resursa i poljoprivreda. Posljedice su onečišćenja obalnih područja, rijeka te podzemnih voda koje ispuštanjem efluenta iz komunalnih i industrijskih izvora zatim do taloženja sedimenta u riječnim deltama koje rijeka donosi sa sobom i nutrijenata. Poljoprivredne aktivnosti mogu preopteretiti tlo gnojivima i pesticidima. Ispiranje tla oborinama dovodi do ispuštanja visokih koncentracije nitrata, fosfata i toksičnih tvari u rijeke, podzemne i priobalne vode. Danas je priznato da je onečišćenje vode jedan od najvažnijih ekoloških problema u cijelome svijetu, a posebno u Europi.¹ Osim lokalnog ispuštanja otpadnih voda u podzemne i površinske vode putem difuznih izvora (onečišćujuće tvari unose se u okoliš bez određenog ispusta/cjevovoda putem farmi, prigradskih naselja, oranica), došlo je zadnjih godina do povećanja antropogenog djelovanja što je doprinijelo onečišćenju vode te pojava novih onečišćujućih tvari i ksenobiotika kao što su farmaceutici, endokrini metaboliti, površinski aktivne tvari te proizvodi za osobnu higijenu putem točkastih izvora (onečišćujuće tvari ispuštaju se u okoliš kroz za to oblikovane ispuste postrojenja, tehnoloških procesa, industrijskih pogona i sl.) prikazanom Slikom 1. Te tvari pokazuju mnogo složenije karakteristike i otpornost na degradaciju. Mnoge studije ističu rasprostranjenost farmaceutika u vodenom okruženju i njihova prisutnost značajno se povećala od 2000. godine. Širenje farmaceutika izazvalo je zabrinutost zbog nepoznavanja potencijalnih učinaka farmaceutskih spojeva i njihovih metabolita na ljude i vodene organizme iako se pojavljuju u tragovima u rasponu od ng/L do µg/L.² Konvencionalne metode za pročišćavanje otpadnih voda nisu uvijek pogodne za uklanjanje farmaceutika i detektirani su na izlazu iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda koje se ispuste u okoliš ili se koriste za ponovnu upotrebu u ljudskim djelatnostima. Farmaceutici i njihovi metaboliti poput analgetika, antibiotika, hormona, β-blokatora, antihistaminika te regulatora lipida pronađeni su u visokim koncentracijama u površinskim i pitkim vodama što predstavlja rizik za ljudsko zdravlje. Stoga su potrebne alternativne metode za rješavanje ovog problema poput naprednih oksidacijskih procesa, točnije fotokatalitičkih procesa koji su vrlo učinkoviti u uklanjanju organskih i anorganskih spojeva.³ U ovom radu istraživana je učinkovitost

toplinske i kemijske reaktivacije $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora za razgradnju DCF-a, pri čemu su praćene promjene okolišnih pokazatelja. Koncentracija farmaceutika diklofenaka u ovom radu određivana je pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti te je također provedena TOC analiza, odnosno određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika u uzorku, čime se pratila njegova mineralizaciju.



Slika 1. Izvori onečišćenja.⁴

2. OPĆI DIO

2.1. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA

Ljudi su oduvijek ispuštali razne štetne tvari u vodene tokove, pouzdajući se u prirodno pročišćavanje razrjeđenjem i/ili djelovanjem prisutnih mikroorganizama/bakterija. Porast stanovništva uzrokovao je povećanje ispuštenog obujma komunalnih i industrijskih otpadnih voda, a time i onečišćenje koje danas predstavlja jedan od najvećih negativnih utjecaja čovječanstva na okoliš. Onečišćenje vodenog okoliša posljedica je porasta stanovništva i tehnološkog razvoja, a na ljude utječe remećenjem prirodnog hranidbenog lanca te narušavanjem vodenih ekosustava.

Razlikujemo sljedeće vrste onečišćenja voda, od kojih svaka ima različit utjecaj na okoliš i ljude:

- anorganskim nutrijentima (spojevi dušika i fosfora) i organskim tvarima koje uzrokuju pojačani rast modrozelenih algi te aerobnih mikroorganizama koji iscrpljuju kisik iz vode,
- mineralnim solima (kloridi, sulfati) i mineralnim toksičnim tvarima za vodeni svijet, poput riba i školjaka, preko kojih mogu utjecati i na ostatak hranidbenog lanca,
- organskim (mikro)onečišćivačima, otrovnim spojevima koji su opasni za vodenu faunu i one koji se njome hrane. Neka onečišćivala, poput estrogena, mogu utjecati na razmnožavanje vodenog svijeta i stoga poremetiti strukturu žive zajednice u vodenom okolišu,
- mikroorganizmima iz otpada koji često uzrokuju zarazne bolesti vodenih i kopnenih organizama (preko kontaminiranih pojilišta i hrane),
- radioaktivnim tvarima,
- suspendiranim česticama u vodi, koje mogu smanjiti prodiranje Sunčeva svjetla u vodu i time poremetiti rast biljaka i fotosintetskih mikroorganizama,
- fizikalno–kemijskim promjenama, poput toplinskog onečišćenja (npr. ispuštanje vruće vode iz izmjenjivača topline), promjena kiselosti, boje te mirisa vode.

Za okoliš je potencijalno opasan velik broj različitih sintetičkih kemijskih spojeva namijenjenih industriji, poljoprivredi, kao i spojeva koji su nusproizvodi industrijske proizvodnje ili spaljivanja. Naziv *nova onečišćivala* ne označava nužno novo uvedene spojeve, produkte razgradnje (uključujući metabolite) ili nusproizvode, nego one čiji negativan utjecaj na ekosustave dosad nije bio poznat, što uključuje i prirodno nastale spojeve poput cijanotoksina i fitoestrogena. Stoga se nova onečišćivala mogu definirati kao ona koja trenutačno nisu uključena u redoviti nadzor, a mogući su kandidati za buduće ozakonjenje, ovisno o rezultatima istraživanja njihove (eko)toksičnosti, mogućemu utjecaju na zdravlje, javnome mnijenju i rezultatima nadzora njihova pojavljivanja u različitim dijelovima okoliša.⁵

Izvori onečišćenja se prema načinu dospijevanja u okoliš dijele na prirodne i antropogene.

Onečišćenje u vodenome okolišu najčešće potječe od točkastih ili difuznih izvora:

- *Točkasto (koncentrirano) onečišćenje* ispušta se u vodu na određenome mjestu, a mogući su izvori istjecanje ispusta iz uređaja za obradu gradskih i industrijskih otpadnih voda, elektrana, odlagališta otpada, ribogojilišta te istjecanje nafte iz cjevovoda,
- *Difuzno (raspršeno) onečišćenje* javlja se tamo gdje se štetna tvar rabi u velikim količinama i raspršena je na većem području. Primjeri difuznog onečišćenja su prodor onečišćivala s urbanih površina te cesta, gnojiva i pesticida za poljodjelstvo i šumarstvo u površinske i podzemne vode, te taloženje industrijskih onečišćivala iz zraka.⁶

2.2. ZAŠTITA VODA

Zaštita voda od onečišćavanja provodi se radi očuvanja života i zdravlja ljudi i zaštite okoliša te omogućavanja neškodljivog i nesmetanog korištenja voda za različite namjene. Onečišćenje voda je promjena kakvoće voda koja nastaje unošenjem, ispuštanjem ili odlaganjem hranjivih i drugih tvari u vode; utjecajem energije ili drugih uzročnika; u količini kojom se mijenjaju korisna svojstva voda, pogoršava stanje vodenih ekosustava i ograničuje namjenska uporaba voda. Zaštita voda ostvaruje se nadzorom nad stanjem kakvoće voda i izvora onečišćavanja, sprečavanjem, ograničavanjem i zabranjivanjem radnji i ponašanja koja mogu utjecati na onečišćenje voda i stanje okoliša u cjelini te drugim djelovanjima usmjerenim očuvanju i poboljšavanju kakvoće i namjenske uporabljivosti voda.

2.3. OTPADNE VODE

Otpadne vode su sve vode čije su prvotne fizikalne, kemijske, biološke ili bakteriološke osobine promijenjene zbog njihove upotrebe za potrebe naselja i industrije, zatim onih koje nastaju od atmosferskih padalina te dolazi do ispiranja prometnica i ostalih površina. Onečišćenje voda, u najširem smislu predstavlja smanjenje kakvoće voda uslijed naknadno primljenih primjesa. Općenito se pod pojmom onečišćenje voda smatra promjena kakvoće voda koja nastaje unošenjem, ispuštanjem ili odlaganjem u vode hranjivih i drugih tvari; toplinske energije ili drugih uzročnika; u količini kojom se mijenjaju korisna svojstva voda u odnosu na njihovu ekološku funkciju i namjensku uporabu. Otpadne vode su sve potencijalno onečišćene tehnološke, sanitarne, oborinske i druge vode.⁷

2.3.1. Vrste otpadnih voda

Otpadne vode možemo podijeliti na:

1. Tehnološke (industrijske) otpadne vode su sve otpadne vode koje nastaju u tehnološkim postupcima i ispuštaju se iz industrijskih objekata za obavljanje bilo kakve gospodarske djelatnosti, osim sanitarnih otpadnih voda i oborinskih onečišćenih voda. Te su vode karakteristične za svaki pojedini tehnološki proces. Nadalje industrijske otpadne vode mogu biti:

- **biološki razgradive ili kompatibilne vode** - mogu se miješati s komunalnim otpadnim vodama tj. odvoditi zajedničkom kanalizacijom (vode iz postrojenja prerade mlijeka, prerade voća i povrća, proizvodnje bezalkoholnih pića, mesne industrije i pivovare,
- **biološki nerazgradive ili nekompatibilne** - moraju se podvrgnuti prethodnom postupku pročišćavanja prije ispusta u odvodne kanale (kemijska i metalna industrija)

2. Sanitarne (fekalne) otpadne vode ispuštaju se nakon korištenja iz stambenih objekata, ugostiteljstva, ustanova, vojnih objekata i drugih neproizvodnih djelatnosti i uglavnom potječu od ljudskog metabolizama i aktivnosti kućanstava. Nastaju u procesu pranja, kuhanja, upotrebe sanitarija (kupaone, sanitarni čvorovi), a odvode se u kanalizacijski sustav ili u neki individualni objekt (septičke jame).

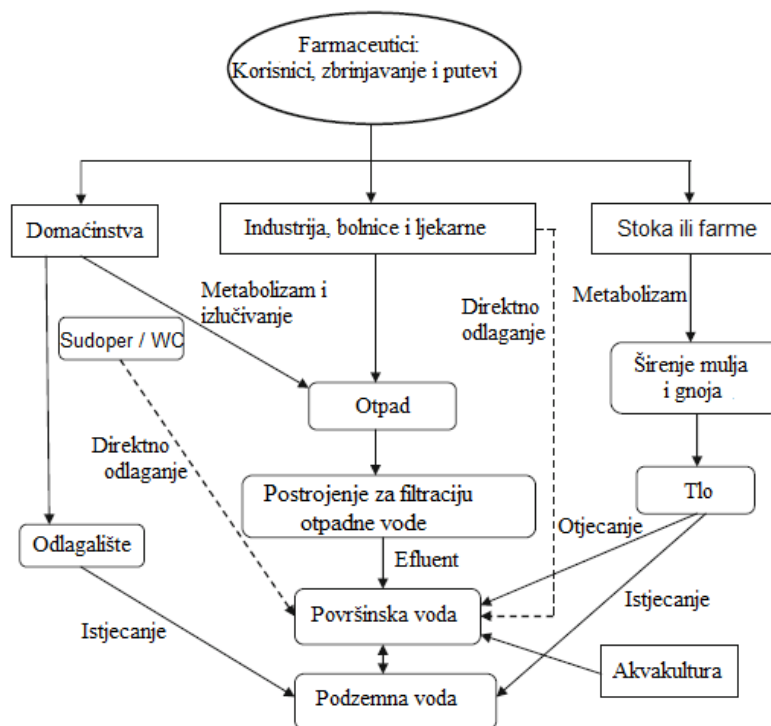
3. Oborinske (atmosferske) otpadne vode nastaju ispiranjem oborinama s površina prometnica, parkirališta ili drugih manipulativnih površina, postupno otapajući onečišćenja na navedenim površinama te otječu u sustave javne odvodnje ili izravno u površinske vode. Ove vode formiraju se kao površinski opticaj od padalina ili topljenog snijega s urbanog područja. Smatraju se uvjetno čistim vodama, jer one na svom putu ispiru atmosferu i otapaju ili prema površini zemlje prenose sve sastojke koji se na određenom području ispuštaju u atmosferu ili pak pod utjecajem vjetrova dolaze iz drugih, znatno udaljenijih krajeva. Primjer za to su kisele kiše, koje ugrožavaju šume, građevine i slično te crvene ili žute kiše koje nastaju kao posljedica ispiranja pustinjske prašine koja dopire čak od Afrike.

4. Procjedne (podzemne) otpadne vode su podzemne vode koje dotiču kanalizacijsku mrežu preko cijevnih spojeva, drenažnih sistema. Po kvaliteti ove otpadne vode su najčistije, međutim velike količine, npr. u sanitarnim vodama, mogu poremetiti biološko pročišćavanje na postrojenjima.⁷

2.4. FARMACEUTICI U OKOLIŠU

Američka agencija za zaštitu okoliša (engl. *United States Environmental Protection Agency*, USEPA) zadnjih 30 godina fokusirala se prema prioritetnim onečišćujućim tvarima u otpadnim vodama kao što su hlapljive organske tvari, pesticidi, polivinilkloridni bifenili, teški metali i anorganske tvari. Pojam farmaceutik ili aktivni farmaceutski sastojak odnosi se na tvar koja se koristi za dijagnoze, liječenje, promjenu i prevenciju bolesti, zdravstvenog stanja ili funkcije u ljudskom tijelu te također uključuje veterinarske lijekove i neovlaštene droge. Međutim, u posljednjih nekoliko godina zabrinutost o onečišćenju vode pomaknuta je prema identificiranju novih onečišćujućih tvari. Konkretno, farmaceutici i proizvodi za osobnu higijenu postali su onečišćivala od posebnog interesa zbog primjetne detekcije i potencijalnog štetnog utjecaja na vodeno okruženje. Farmaceutici proizvedeni sintetički ili prirodnog podrijetla su klasificirani kao okolišno štetne tvari zbog narušavanja endokrinih funkcija organizama u okolišu. Aktivni farmaceutski sastojci su kompleksne molekule specifičnih fizikalnih i kemijskih svojstava, mogu biti lipofilne ili hidrofilne s molekulskom masom do 20000 daltona. Farmaceutici su sintetizirani s velikom stabilnošću s namjeranim djelovanjem na ljude i životinje koji se pritom metaboliziraju u tijelu biokemijskim procesima. Izlučuju se iz ljudskog i životinjskog tijela tako da se djelomično ili potpuno

pretvaraju u polarne metabolite ili se u nekim slučajevima izlučuju nemetabolizirani. Klasifikacija im se svodi na terapijske svrhe a zanimljivi farmaceutici s aspekta zaštite okoliša svrstani su u osam grupa: nestereoidni protuupalni farmaceutici, antibiotici, β -blokatori, antiepileptici, sredstva za snižavanje lipida u krvi, antidepresivi, hormoni i antihistaminici. Neprikladno odlaganje i izlučivanje konzumiranih farmaceutika u kućanstvima, prilikom proizvodnje lijekova, bolnicama, ljekarnama te životinjskim farmama i akvakulturi, identificirani su kao najveći izvori farmaceutika bez obzira radi li se o izvornom lijeku ili njihovim metabolitima u vodi, prikazano Slikom 2. Postrojenja za obradu otpadnih voda su glavni izvor prisutnosti ove klase mikroonečišćivala u okolišu. Razne studije su izvijestile o odstupanjima u učinkovitosti i varijacijama u postrojenju za obradu otpadnih voda za uklanjanje farmaceutika zbog svoje stabilnosti i razlikama u fizikalno-kemijskim svojstvima. Istraživanja su također potvrdila prisutnost farmaceutika u koncentracijama u tragovima pri sakupljanju uzoraka na izlazu i ulazu u postrojenje za obradu otpadnih voda.



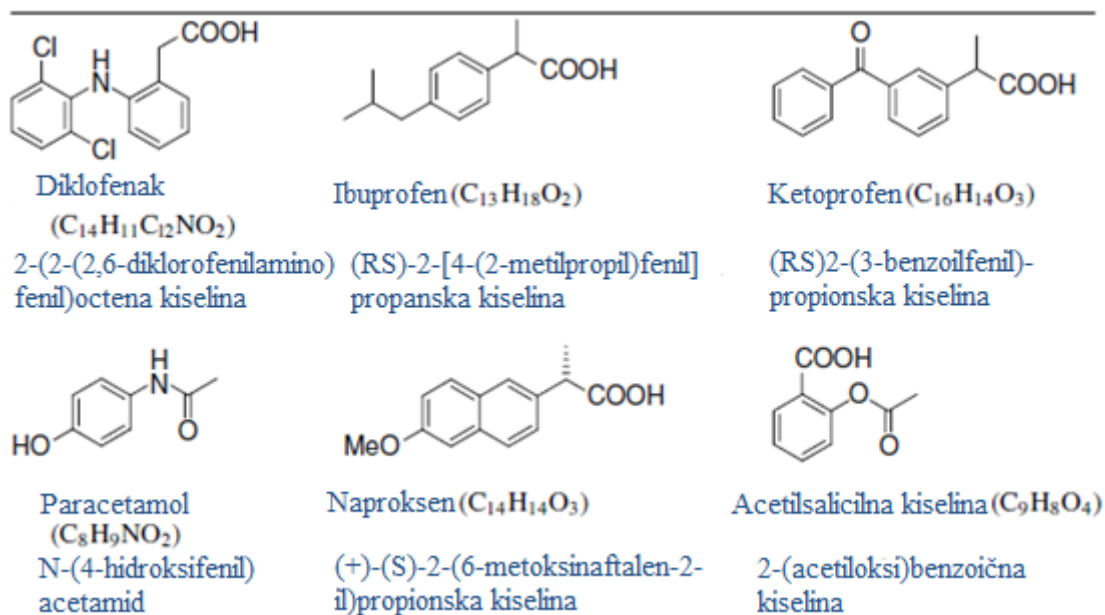
Slika 2. Izvori i putevi farmaceutika u vodi.⁸

Značajan doprinos farmaceutika u površinskim vodama dolazi od neodgovornog odlaganja nekorištenih lijekova ili onih kojima je istekao rok trajanja. Pojava lijekova u podzemnim vodama povezana je s ispiranjem odlagališta te tla koja sadrže nutritivni sadržaj poput mulja i gnoja. Podzemne vode kao izvori pitke vode su također pod utjecajem farmaceutskog

onečišćenja, što može uzrokovati dugoročno akumuliranje u tragovima u ljudima. Akumulacija lijekova može se očekivati u vodenim i kopnenim organizmima, odnosno u svim elementima hranidbenog lanca te naposljetku završava u ljudima. Jednom ispušteni u okoliš aktivni farmaceutski spojevi izloženi su različitim prirodnim uvjetima i njihovim djelovanjem može doći do transformacije strukture, što naravno utječe na fizikalno – kemijska svojstva i biokemijsku aktivnost. Promjene stvaraju dodatnu složenost i zabrinutost u pogledu identifikacije, toksičnosti i potencijalnog rizika od novog spoja koji se može formirati. Iako sudbina mnogih farmaceutika ispuštenih u okoliš ostaje nepoznata, predložene su tri moguće situacije: i) farmaceutik se mineralizira do CO₂, vode i drugih anorganskih iona poput nitrata, sulfata i fosfata, ii) farmaceutik nije lako razgradiv i zadržava se u mulju zbog polarnih sila koje potiču adheziju na sediment, iii) farmaceutik se metabolizira djelovanjem mikroorganizama u hidrofilniji oblik od ishodišnog. Zbog svojih složenih fizikalno-kemijskih svojstava te složenog utjecaja mješavine različitih farmaceutika i ostalih onečišćujućih tvari u okolišu, napredni oksidacijski procesi kao što je TiO₂ fotokataliza zahvaljujući neselektivnost i reaktivnosti hidroksilnih radikala nedvojbeno se mogu primijeniti za njihovu razgradnju.⁸

2.4.1. Nesteroidni protuupalni farmaceutici i analgetici

Nesteroidni protuupalni lijekovi (NSPL), prvenstveno smanjuju upalu dok se analgetik naširoko koristi za ublažavanje boli. Primjeri NSPL-a uključuju naproksen, ketoprofen, diklofenak, fenoprofen, indometacin i ibuprofen, dok su neopioidni analgetici acetaminofen (paracetamol), acetilsalicilnu kiselinu (aspirin) i opioidne analgetike kao što je morfij. Kemijske strukture odabranih NSPL-a prikazani su na Slici 3. Jedna od najistaknutijih karakteristika NSAID-a je karboksilna skupina koja doprinosi djelovanju ali i nuspojavama.⁸



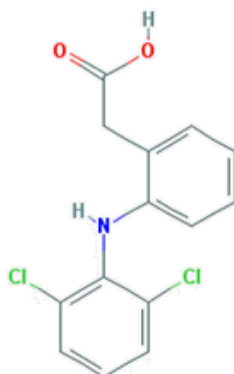
Slika 3. Kemijske strukture ne steroidnih protuupalnih lijekova i analgetika.⁸

2.4.2. Diklofenak

Diklofenak (DCF), prema IUPAC-ovoj nomenklaturi 2-(2-(2,6-diklorofenilamino)fenil)octena kiselina), molekulska struktura DCF-a prikazana je Slikom 4., spada u grupu nesteroidnih protuupalnih lijekova. Posjeduje analgetsko, protu upalno i antipiretičko djelovanje.⁹

Diklofenak je identificiran kao jedan od najpoznatijih lijekova u vodenom okolišu zbog povišene uporabe širom svijeta. Globalna potrošnja DCF-a iznosi 940 t godišnje, a prosječna doza sadržava 100 mg DCF-a. Ovi brojevi jasno ukazuju na njegov značaj kao farmaceutik s velikim utjecajem na okoliš. Dobro je istražena prijetnja DCF-a ribama kao što su kalifornijske pastrve te pticama, posebice supovima. NSPL-i kao što su diklofenak i naproksen s partijskim koeficijentom ($\log K_{ow}$) većim od 3 su općenito sposobni bioakumulirati u tkiva organizama. Koncentracija DCF-a u vodovodnoj pitkoj vodi u Berlinu iznosila je manje od 10 ng/L, a u ispustima nakon pročišćavanja otpadne vode i površinskim vodama iznosila je 0,14 i 1,48 $\mu\text{g/L}$. Što se tiče učinkovitosti postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda on varira između 0-80% no najčešće je između 21-40% što nam ukazuje da nedovoljno uklanjanje tog farmaceutika.⁸

U okolišu kako diklofenak podliježe fotolizi, čime dolazi do nastajanja razgradnih produkata, stoga njegova okolišna sudbina mora se razumjeti. S gledišta ekotoksikologije logičan put njegovog razumijevanja bio bi kroz istraživanje unosa, metabolizma i toksičnost prema ribama i drugim vodenim organizmima.



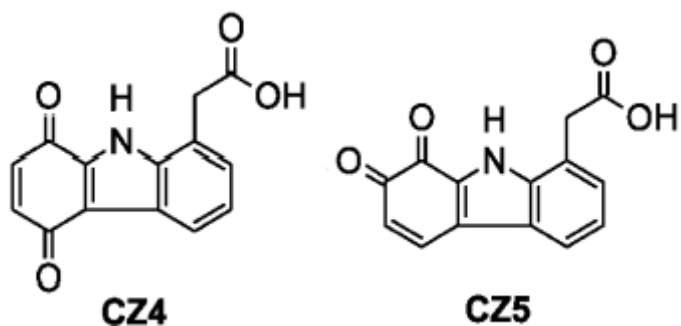
Slika 4. Kemijska struktura diklofenaka.¹⁰

2.4.3. Istraživanja izloženosti vodenih organizama diklofenaku

Izvršeno je nekoliko studija izlaganja diklofenaka u vodenih organizama. Diklofenak se akumulira u tkivima kalifornijskih pastrva pri koncentraciji do 1 µg/L.¹¹ Brown i suradnici primijetili su kako kalifornijske pastrve akumuliraju diklofenak u krvnoj plazmi kada se izlože spoju. Uspoređena je koncentracija terapijskih farmaceutika u ljudskoj plazmi s onima u ribljnoj plazmi i zaključeno je kako diklofenak može predstavljati veći rizik za ribe od ibuprofena ili naproksena.¹²

2.4.4. Toksikološki utjecaj na vodene organizme

Trenutno se vrlo malo zna o toksičnosti foto-transformacijskih produkata diklofenaka. Međutim, kinoni CZ₄, CZ₅, Slika 5., ističu se kao najinteresantniji s obzirom na potencijalna toksična svojstva.



Slika 5. Kinoni CZ₄ i CZ₅.¹³

Kinoni mogu stvoriti formu toksičnih intermedijera te su u stanju uzrokovati opasne učinke *in vivo*, kao što je akutna citotoksičnost, imunotoksičnost i kancerogenost. Toksična svojstva kinona primjenjuju se u industriji pesticida gdje se nalaze kao važne strukturalne jedinice u mnogim komercijalnim fungicidima kao što je p-kloranil, diklon i oksin.

Specifična bioaktivnost farmaceutika već je sama po sebi razlog za brigu u okolišu. Osim toga, abiotička transformacija farmaceutika može dovesti do stvaranja stabilnih i potencijalno opasnijih produkata. Iz tog razloga potrebna je sve veća procjena njihove pojave i ekotoksikoloških efekata na matičnim spojevima ali i na produktima transformacije. To podrazumijeva i veću potražnju primjene sintetičkih standarda u analizi okoliša.¹³

2.4.5. Fotokemijska transformacija diklofenaka

U okolišu, interakcije se odvijaju između organskih spojeva i Sunčevog svjetla dovodeći do kemijske transformacije, tj. promjene strukture kemijskog spoja. Stoga, fotokemija igra važnu ulogu u razumijevanju ponašanja organskih onečišćujućih tvari u okolišu. Mnogi farmaceutici sadrže kromofore koji imaju mogućnost apsorpcije svjetla u solarnom UV području. Diklofenak se pokazao podvrgavanju fototransformaciji kada je izložen prirodnom Sunčevom svjetlu, čime se smatra da je to glavni transformacijski put farmaceutika u vodi. Halogenirani aromatski spojevi, kao što je diklofenak su od posebnog interesa kako je poznato da su kemijske veze između sp²-hibridiziranih ugljika i halogena je podložna pucanju u prisutnosti UV zračenja. Nastali slobodni radikali tijekom homolize fotolabilnih veza ugljik-halogen u arilhalogenidu može reagirati s biološkim supstratom i uzrokovati poremećaj zdravstvenog stanja u organizmima. Važna vrsta fotokemijskih reakcija

aromatskih spojeva je reakcija nukleofilnih supstitucija u kojima halogenidi djeluju kao izlazne skupine. Prema tome, reakcije u vodenim otopinama obično uključuju reakcije hidrolize. Kao rezultat, ishod fotokemijske reakcije je često teško predvidjeti.¹³

2.5. METODE OBRADNE OTPADNE VODE

Prilikom odabira prikladne tehnologije i ocjene djelotvornosti obrade za određeni tip otpadnih voda, važno je uzeti u obzir granične koncentracije pojedinih onečišćivala koje su određene zakonskim propisima.¹⁴ Problem s kojim su inženjeri suočeni je predviđanje u prostoru i vremenu koncentracije onečišćujućih tvari prisutnih u vodi. Problem se može analizirati koristeći matematičke i fizikalne modele koji mogu pomoći optimalnom dizajnu postrojenja za obradu otpadnih voda, pozicioniranju ispusta otpadnih voda te određivanju protoka i sastava na izlazu. Osnovni kriterij za takvo ispitivanje mora osigurati kako granično onečišćenje ne prelazi za područja voda od posebnog interesa (područja od ekonomskog i turističkog značaja). Maksimalno dozvoljene koncentracije određene su propisima i standardima no potrebno je uzeti u obzir zaštitu ekosustava vode (fitoplanktoni, zooplanktoni, ribolov itd.) ali i također ekonomske, estetske i kulturološke čimbenike.¹

Metode obrade otpadnih voda mogu se razvrstati na biološke, fizikalne i fizikalno kemijske¹⁴:

- a) Fizikalne (mehaničke) i fizikalno-kemijske metode prvi su korak obrade otpadnih voda te predstavljaju prijenos onečišćenja iz jednog medija u drugi, pa su često nedovoljno učinkovite (gledajući cjelokupan tretman voda) i skupe, dok rješavanje problema zbrinjavanja sekundarnog otpada i regeneracija adsorbensa u slučaju procesa adsorpcije dodatno smanjuju ekonomsku isplativost tih procesa. Te metode obrade otpadnih voda obuhvaćaju procese kao što su sedimentacija, adsorpcija, koagulacija, flokulacija, ionska izmjena itd.
- b) Biološka obrada otpadnih voda zasniva se na djelovanju mikroorganizama koji razgrađuju organske tvari u koloidnom i otopljenom stanju. Otpadna voda može se biološki obraditi aerobno (s aktivnim muljem, u biološkom filtru, aeriranim lagunama, konstruiranim močvarnim staništima) i anaerobno. Najveća prednost ovih procesa je što imaju široku primjenu i ekonomski su prihvatljivi. Ipak, unatoč navedenim prednostima biološkim se procesima ne mogu razgraditi sva onečišćivala uključujući

posebice toksične organske spojeve. Osim toga, ti procesi su često neprikladni za upotrebu zbog malih brzina reakcija biološke razgradnje.

- c) U kemijske metode ubrajaju se procesi koji uključuju redukciju i/ili oksidaciju prisutnih onečišćivala.

Procesi kemijske oksidacije mogu se podijeliti u dvije grupe:

a) klasični procesi kemijske oksidacije - sastoje se od dodatka oksidacijskog sredstva u otpadnu vodu kako bi se oksidiralo, tj. razgradilo prisutno onečišćenje. Najširu primjenu imaju procesi s klorom, klorovim dioksidom, kalijevim permanganatom kao oksidansom.

b) napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs) koji predstavljaju alternativu kako klasičnim kemijskim procesima obrade otpadnih voda, tako i fizikalnim i biološkim procesima¹⁴.

2.5.1. Napredni oksidacijski procesi

Istraživanja na području kemijske obrade otpadnih voda dovela su do razvoja brojnih procesa objedinjenih pod pojmom napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes* – AOPs). Stoga je u zadnja dva do tri desetljeća jako poraslo zanimanje znanstvenika za njihovim razvojem i primjenom kao metoda obrade otpadnih voda. Najveća prednost AOP-a pred ostalim procesima obrade, biološkim, fizikalnim i klasičnim kemijskim, je u tome što su to razgradni procesi koji dovode do mineralizacije organskih onečišćivala u otpadnim vodama uz malo ili gotovo nikakvo nastajanje sekundarnog otpada. AOP-ima nastaju kemijske vrste kratkog vremena poluraspada koje imaju vrlo visoku oksidacijsku moć. To su prvenstveno hidroksilni radikali, HO•. Najveća prednost AOP-a u odnosu na klasične metode obrade je neselektivnost HO• radikala naspram organskih onečišćivala prikazano Tablicom 2. kao i njihov vrlo velik redoks potencijal Tablica 1.

Tablica 1. Oksidacijski potencijali nekih poznatih oksidacijskih sredstava:

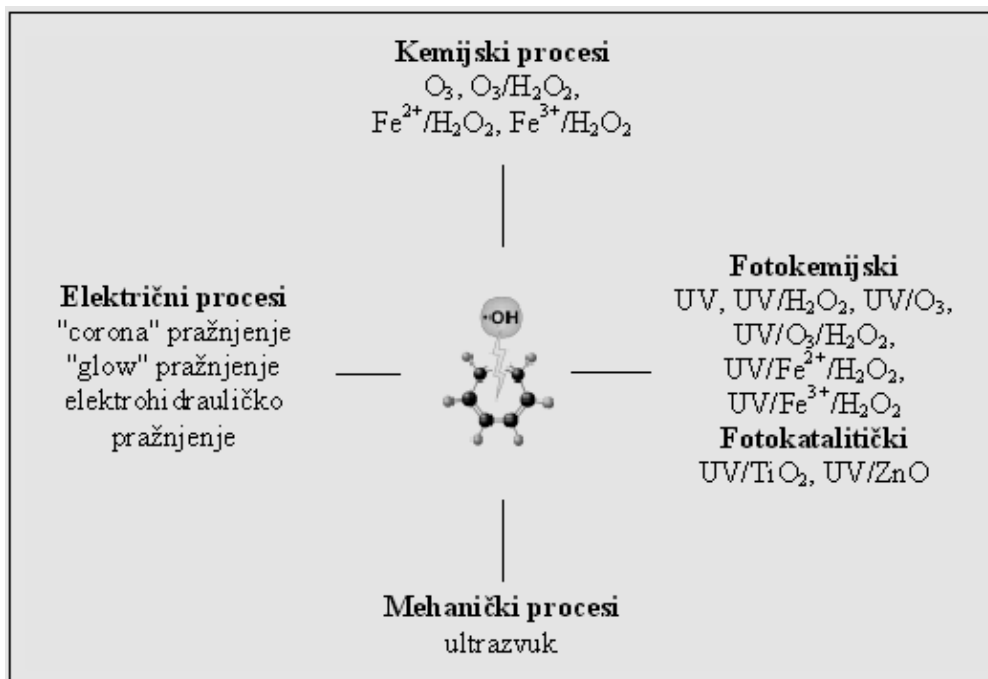
Oksidans	Standardni oksidacijski potencijal (V)
Fluor, F ₂	3,0
Hidroksilni radikal, •OH	2,8
Sulfatni radikal, SO ₄ ^{•-}	2,6
Ozon, O ₃	2,1
Natrijev persulfat, Na ₂ S ₂ O ₈	2,0
Vodikov peroksid, H ₂ O ₂	1,8
Klor, Cl ₂	1,4
Kisik, O ₂	1,2

Ipak neke od jednostavnih organskih spojeva, kao što su octena, maleinska i oksalna kiselina te aceton, kloroform i tetrakloretan nije moguće oksidirati mehanizmom •OH radikalskih reakcija.

Tablica 2. Tvari koje se mogu oksidirati hidroksilnim radikalima:

KISELINE	mravlja, glukonska, propanska, vinska, mliječna
ALKOHOLI	benzil, terc-butil, etanol, etilenglikol, glicerol, izopropanol, metanol, propandiol
ALDEHIDI	acetaldehid, benzaldehid, formaldehid, izobutilaldehid, trikloracetaldehid
AROMATI	benzen, klorbenzen, klorfenol, diklorfenol, hidrokinon, p-nitrofenol, fenol, toluen, triklorfenol, ksilen, trinitrotoluen
AMINI	anilin, ciklički amini, dietilamin, dimetilformamin, EDTA, propandiamin, n-propilamin
BOJILA	antrakinonska, diazo, monoazo
ETERI	tetrahidrofuran
KETONI	dihidroksilaceton, metiletilketon

U praktičnoj primjeni AOP-i pokazuju visoku fleksibilnost, jer se mogu koristiti zasebno ili u međusobnoj kombinaciji ili pak u kombinaciji s nekim od klasičnih procesa obrade. Sljedeća prednost je mogućnost vođenja ovih procesa pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi. AOP-i se mogu razvrstati u nekoliko kategorija s obzirom na način nastajanja $\bullet\text{OH}$ radikala. Općenito, $\bullet\text{OH}$ radikali mogu nastati pod utjecajem kemijske, električne, mehaničke ili energije zračenja, pa se tako i AOP-i mogu podijeliti na kemijske, fotokemijske i fotokatalitičke, mehaničke i električne procese. Tako se u kemijske procese ubrajaju Fentonov proces ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), procesi koji uključuju uporabu ozona i/ili vodikovog peroksida, pa čak i uz prisutnost nekih katalizatora. Fotokemijski i fotokatalitički procesi uključuju nastajanje $\bullet\text{OH}$ radikala primjenom najčešće UV zračenja i solarnog zračenja uz prisutnost oksidansa (ozona i/ili vodikovog peroksida) ili katalizatora (titanijev dioksid, cinkov oksid, itd). $\bullet\text{OH}$ radikali mogu nastati i uslijed mehaničke energije (ultrazvuk), kao i uslijed upotrebe električne energije tijekom visokonaponskog električnog pražnjenja u kapljevitom mediju koje uključuje razne vrste pražnjenja: "corona", "glow", itd. Na Slici 6. shematski su prikazani neki od najzastupljenijih AOP-a.¹⁵



Slika 6. Shematski prikaz naprednih oksidacijskih procesa i njihovih kombinacija.¹⁶

2.5.2. Fotokatalitički napredni oksidacijski procesi

Fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori. *Katalizirana fotoreakcija* ili kataliza fotokemijske reakcije predstavlja povećanje učinkovitosti fotokemijskih reakcija zbog neposredne ekscitacije (pobude) fotokemijski aktivnih reaktanata adsorbiranih na površini tvari, nakon čega slijedi interakcija tih reaktanata s tom tvari koja djeluje kao katalizator (promotor) kemijskih pretvorbi reaktanata. Ukoliko se početna fotoaktivacija zbiva na katalizatoru, a zatim fotoaktivirani katalizator reagira s adsorbiranom molekulom, tada govorimo o *aktiviranoj fotoreakciji*. U tom slučaju, heterogena fotokataliza izravno upućuje na poluvodičke fotokatalizatore ili na poluvodičke “fotoaktivatore”. Fotoelektrokemijske pretvorbe zasnivaju se na istom fizikalnom-kemijskom djelovanju kao i u slučaju fotokatalize, samo što ulogu fotokatalizatora u fotoelektrokemijskim pretvorbama ima fotoelektroda, koja je poluvodič.

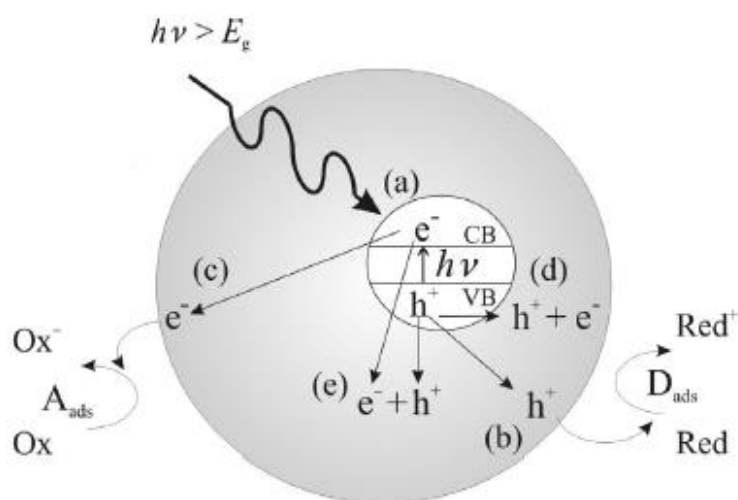
Poluvodiči se mogu pobuditi svjetlošću energije veće od energije zabranjene vrpce, pri čemu nastaju parovi elektron–šupljina. Fotoaktivna svojstva poluvodiča mogu se upotrijebiti kao električna energija (solarne ćelije), kemijska energija u fotokemijskoj katalizi ili se njome mogu mijenjati svojstva aktivne površine samog katalizatora (superhidrofilnost). Usprkos mnogim pokušajima pronalaženja “idealnog” fotokatalizatora, titanijev dioksid (TiO_2) u anataznom obliku još uvijek je visoko na listi potencijalnih katalizatora koji se danas primjenjuju u fotokatalizi.¹⁷

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Te su dvije vrpce odijeljene energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energijske nivoe, a naziva se zabranjena zona, E_g . Pri sobnoj je temperaturi malo elektrona termički pobuđeno iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Određeni poluvodički materijali, npr. poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala, imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije, a pripadni je E_g pri sobnoj temperaturi manji od 4 eV. Kada se poluvodički materijal, npr. TiO_2 , izloži djelovanju fotona energije jednake $h\nu$, koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča (npr. ~3,2 eV za anatazni polimorf TiO_2), elektron e^-_{CB} pobuđuje se iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina, h^+_{VB} :



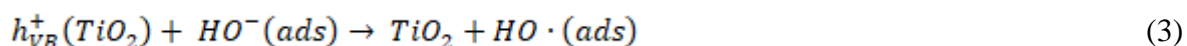
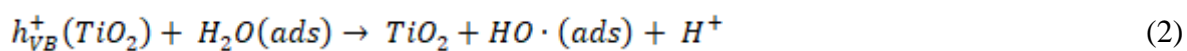
Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpici i zaostale šupljine u valentnoj vrpici mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije. Na Slici 7. prikazana je shema fotokatalitičkog procesa na TiO₂-katalizatoru.

Kada dođe do fotoekscitacije elektrona nastali par $e^-_{CB} - h^+_{VB}$ može reagirati na različite načine. Proces prijenosa elektrona je učinkovitiji ako su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča. Vjerojatnost i brzina prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce te o redoks-potencijalu adsorbirane molekule. Heterogena poluvodička kataliza uglavnom se zasniva na TiO₂, ali postoje i drugi poluvodički materijali koji se proučavaju kao potencijalni fotokatalizatori.¹⁷



Slika 7. Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO₂: (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 čestice.¹⁷

Dva su osnovna načina na koja mogu nastati hidroksilni radikali: reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini TiO₂:



Molekularni kisik također može djelovati kao elektron-akceptor pri čemu nastaje superoksid radikal anion:



Nastali superoksid radikal anion može biti uključen u sljedeće reakcije:



Fotolizom ili fotokatalitičkom razgradnjom vodikova peroksida mogu nastati dodatni hidroksilni radikali. U razgradnji organskih spojeva hidroksilni je radikal primarni oksidans, a kisik u velikoj koncentraciji može spriječiti rekombinaciju parova elektron–šupljina. U slučaju potpune fotokatalitičke oksidacije konačni produkti su CO₂ i H₂O.

U fotokatalizi može se koristiti širok spektar poluvodiča kao što su: TiO₂, ZnO, MgO, WO₃, Fe₂O₃, CdS, SnS₂. Idealni fotokatalizator trebao bi zadovoljiti sljedeća svojstva:¹⁸

- fotoaktivnost,
- biološka i kemijska inertnost,
- otpornost prema fotokoroziji,
- pogodan za vidljivu i UV svjetlost,
- jeftin,
- izostanak toksičnosti.

TiO₂ je dostupan, kemijski stabilan, netoksičan i nije skup katalizator. Najpoznatiji i najčešće korišteni fotokatalizator koji se odlikuje sposobnošću apsorpcije UV zračenja valnih duljina manjih od 385 nm.¹⁶ Najveći problem tog fotokatalizatora je gubitak aktivnosti uslijed uzastopnih ciklusa korištenja. Također pad aktivnosti je uzrokovan zbog adsorpcije produkata oksidacije na površini katalizatora te ovisi o prirodi i koncentraciji onečišćujućih tvari. Ukoliko su prisutne anorganske soli kao što su sulfati oni također mogu spriječiti aktivnost fotokatalize.¹⁹

Istraživački naponi usmjereni su smanjenju rekombinacije fotogeneriranih naboja i povećanju fotokatalitičke aktivnosti pod vidljivim zračenjem. TiO₂ i SnS₂ su poluvodiči čija je širina zabranjene zone oko 3,2 eV, odnosno 2,2 eV te spadaju među malobrojne fotokatalizatore koji su prikladni za praktične primjene zbog njihove niske cijene, visoke fotokatalitičke aktivnosti i stabilnosti. Njihove energijske vrpce se podudaraju, odnosno, vodljiva vrpca SnS₂ je pozitivnija od TiO₂. Ovo termodinamički omogućuje fotogeneriranim elektronima prijelaz iz vodljive vrpce SnS₂ u vodljivu vrpcu TiO₂ pod utjecajem vidljive svjetlosti ($\lambda \leq 420\text{nm}$), što može povećati odvajanje fotogeneriranih elektrona i rupa u SnS₂ i dovesti do aktivacije TiO₂. Prema tome, moguće je da TiO₂-SnS₂ kompoziti s odgovarajućim slaganjem posjeduju

veću fotokatalitičku aktivnost pod vidljivim svjetlom nego pojedinačni TiO_2 i SnS_2 . Osim toga, TiO_2 je jeftiniji od SnS_2 te će njihova kombinacija omogućiti smanjenje troškova u usporedbi s jednim SnS_2 fotokatalizatorom.²⁰

2.5.3. Reaktivacija katalizatora

Reaktivacija katalizatora predstavlja uklanjanje tvari koji blokiraju aktivne centre na površini katalizatora, a može se ostvariti na različite načine:

- pranje ili ispiranje s vodom ili organskim otapalima,
- ispiranje s alkalnim otopinama,
- toplinski,
- UV zračenjem,
- UV fotooksidacijom,
- kompleksiranjem s organskim kiselinama,
- kemijskim postupkom ozonacije.

Načini reaktivacije fotokatalizatora jako ovise o prirodi deaktivacije. Metalni kationi mogu se kompleksirati karboksilnim kiselinama malih molekularnih masa, koje mogu biti produkt fotokatalitičke razgradnje organskih tvari u vodenom mediju. Ispiranje vodom ili alkalnim otopinama izvediva je za uklanjanje anorganskih spojeva i organskih kiselina niske molekularne mase s površine fotokatalizatora. Fotooksidacija i ispiranje uz dodatak vodikova peroksida koristi se za uklanjanje bilo kojih adsorbiranih organskih spojeva na površini TiO_2 katalizatora. Prethodno navedene metode su najučinkovitije za spojeve koji sadrže puno funkcionalnih skupina, aromatskih prstena i nezasićenih veza. Toplinska reaktivacija predstavlja rješenje uz mogućnost djelomične pa čak i potpune obnove aktivnosti deaktiviranog fotokatalizatora. Međutim, treba izbjeći nepoželjne morfološke promjene pri visokim temperaturama. Poznato je da anatas, fotokatalitički najaktivniji TiO_2 polimorf prolazi pri 700°C prelazi u rutil, koji je manje aktivan od anatasa a do daljnjeg gubitka aktivnosti može doći uslijed smanjenja površine čestica te sintiranja, čime se smanjuje specifična površina.¹⁹

2.5.4. Imobilizacija fotokatalizatora

Imobilizacija TiO_2 na različitim podlogama važno je područje u istraživanju fotokatalitičke primjene za obradu otpadne vode. Primarni cilj je izbjeći poteškoće nakon razdvajanja povezane s korištenjem fotokatalizatora u suspenziji. Poznate su mnoge tehnike imobilizacije TiO_2 na mekim i tankim materijalima kao što su nanošenje tankog sloja *spin-coating*, *dip-coating* tehnikama, lijevanjem filma te elektrospiningom. Imobilizacija TiO_2 na krutim podlogama uglavnom se obavlja na staklu.²¹

2.6. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENATA

Statističko planiranje eksperimenata bavi se metodama takvog izvođenja eksperimenta koje osigurava sakupljanje podataka primjerenih statističkoj analizi na osnovi koje je moguće donijeti objektivne i valjane zaključke. Tim metodama obuhvaćena su dva usko povezana problema eksperimentiranja: plan eksperimenta i statistička obrada rezultata. Radi poboljšanja učinkovitosti nekog procesa u svrhu dobivanja maksimalno mogućih količina informacija iz relativno malog broja eksperimentalnih podataka, koristi se statistička metoda planiranja eksperimenata (eng. *Design of Experiments, DOE*). DOE metoda je izuzetno značajna kod dobivanja podataka o međudjelovanju faktora i djelovanju cijelog sustava. Tako se smanjuje broj eksperimenata, jer se predviđa ponašanje povezanih faktora u širokom rasponu vrijednosti i nije potrebno ispitivati sve moguće kombinacije. To se radi tako da se vrijednosti dobivene mjerenjem opišu matematičkim jednadžbama koje predstavljaju model. Dobivenim modelom se predviđa kako će djelovati međusobno povezani faktori u promatranom sustavu za bilo koju kombinaciju vrijednosti faktora. Grafički se model može prikazati pomoću tzv. RSM-a (eng. *Response Surface Model*), koji pokazuje 3D odzivnu površinu modela u ovisnosti o parametrima procesa. Za pravilnu upotrebu DOE potrebno je dobro poznavati problem, jednostavno planiranje i analizu, prepoznavanje razlike između praktične i statističke važnosti, te provođenje eksperimenata određenim redoslijedom.^{22,23}

2.6.1. Faktorski plan

RSM se može provesti primjenom faktorskog plana (eng. *Full Factorial Plan*- FFP). FFP je vrsta plana eksperimenta gdje se korištenjem n faktora na potenciju k razina (n^k), konkretno u slučaju kada je $n = 3$ a $k = 2$ dobije matrica od 9 različitih eksperimenata. Dobiveni eksperimentalni podaci statistički se obrađuju, pri čemu jednadžba prvoga reda predstavlja empirijski model za opisivanje odzivne površine:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (7)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

Pri izvođenju eksperimenta korištene su sljedeće kemikalije:

- modelno onečišćivalo:
 - diklofenak (DCF), p.a., Sigma-Aldrich;
- katalizator:
 - titanijev dioksid – kositrov sulfid ($\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$);
- oksidans:
 - vodikov peroksid, H_2O_2 , 30%. Kemika;
- pomoćne kemikalije:
 - za podešavanje pH vrijednosti:
 - sulfatna kiselina, H_2SO_4 , 96%, Kemika;
 - natrijeva lužina, NaOH, p.a., Kemika;
 - za uklanjanje H_2O_2 :
 - natrijev sulfit, Na_2SO_3 , p.a., Kemika;

Mobilne faze HPLC-a:

- ❖ metanol, CH₃OH, J.T.Baker, HPLC grade;
- ❖ deionizirana voda;
- ❖ fosfatna kiselina, H₃PO₄, 85%, p.a., Fluka;

Kemikalije potrebne za pripremu imobiliziranog katalizatora:

- tetraetil ortosilikat, TEOS, Sigma-Aldrich;
- klorovodična kiselina, HCl, 35%, Sigma-Aldrich;
- Sol 1F;
- Levasil, Obermeier;
- etanol, EtOH, 96%, Gram-mol.

3.2. INSTRUMENTI

Pri izvođenju eksperimenata korišteni su sljedeći laboratorijski uređaji:

- laboratorijski uređaj za nanošenje tankih filmova KW-4A, Chemat Technologies, SAD;
- mufolna peć, Instrumentaria, Jugoslavija;
- ozon generator, OL80W/FM, OzoneLab, Kanada;
- solar simulator Oriel Newport, SAD;
- tresilica, DOS-20S, NeoLab, Njemačka;
- ultrazvučna kupelj, EW-08848-15, Cole Parmer, SAD;
- prenosivi pH metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments, Njemačka;

U eksperimentalnom radu korišteni su sljedeći analitički instrumenti:

- difuzni reflektancijski spektrofotometar, Perkin Elmer, 650S
- modularan tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti Shimadzu, Japan (SCL-10A VP kontroler, SIL-10F jedinica za automatsko uzorkovanje, SPD-M10A UV/DAD detektor, LC-10AD VP pumpa);
- TOC-VCPN Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu, Japan;
- UV/VIS spektrofotometar, Perkin Elmer, Philips, Lambda EZ 201, SAD;
- termogravimetrijski analizator, TA Instruments, Q500, SAD.

3.3. ANALITIČKE METODE

3.3.1. Određivanje koncentracije diklofenaka HPLC analizom

Za praćenje promjene koncentracije diklofenaka tijekom fotokatalitičke obrade u ovom radu korišten je tekućinski kromatograf Shimadzu series 10 prikazan na Slici 8. Mobilna faza sastojala se od metanola i vodenog pufera u omjeru 70/30, s protokom od 1 mL/min. Korištena je Macherey-Nagel Nucleosil C18 kolona, dimenzija 250x4,6 mm, s promjerom punila od 5 μ m.



Slika 8. HPLC uređaj, Shimadzu.

3.3.2. Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC)

Mineralizacija diklofenaka u provedenim eksperimentima određivana je pomoću TOC-V CPN analizatora, a korišteni uređaj prikazan je na slici 9.



Slika 9. TOC-VCPN Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu.

3.4. EKSPERIMENTALNI PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENATA

Cilj rada bio je ispitati toplinsku i kemijsku, postupkom ozonacije, reaktivaciju imobiliziranog $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora u vodenom mediju. Aktivnost fotokatalizatora ispitivana je na razgradnji modelne otpadne vode diklofenaka.

Istraživanje se provodilo u više koraka:

- I. imobilizacija $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora na staklene pločice,
- II. provođenje razgradnje modelne otpadne vode DCF-a solarnim zračenjem/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ procesom sa imobiliziranim $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatorom,
- III. reaktivacija korištenih pločica s $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatorom ozonacijom u vodi i toplinskom metodom,
- IV. testiranje učinkovitosti reaktivacije fotokatalizatora na razgradnju DCF-a solarnim zračenjem/ $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ procesom.
- V. desorpcijom pločica u lužnatoj otopini (pH 8) kako bi se odredila konverzija DCF-a.

Tablica 3. Eksperimentalni plan za toplinsku i kemijsku reaktivaciju:

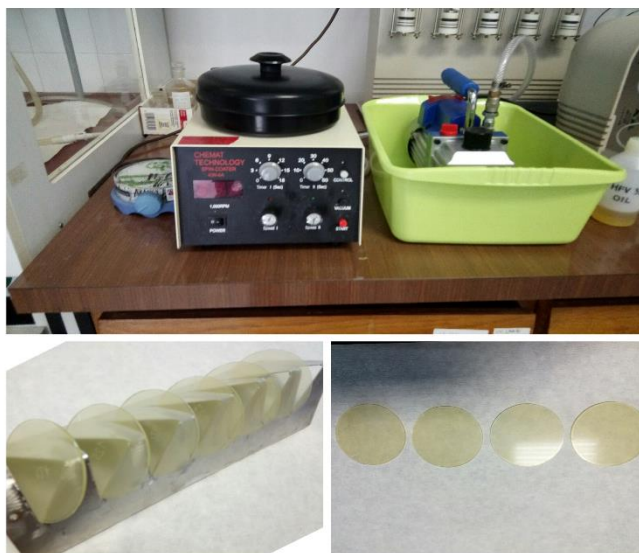
X_1	X_2	$t, \text{ h}$	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$t, \text{ min}$	$F, \text{ mM/min}$
-1	-1	2	200	10	0,1
0	-1	3	200	35	0,1
1	-1	4	200	60	0,1
-1	0	2	275	10	0,35
0	0	3	275	35	0,35
1	0	4	275	60	0,35
-1	1	2	350	10	0,6
0	1	3	350	35	0,6
1	1	4	350	60	0,6

Tablica 4. Postavke ozon generatora za potreban molarni protok ozona tijekom kemijske reaktivacije:

$F(\text{O}_3), \text{ mM/min}$	Protok O_2 manometru, mL/min	Snaga ozon generatora
0,1	0,25	2
0,35	0,75	5
0,6	1	8

3.4.1. Imobilizacija $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora

U radu je korišten fotokatalizator $\text{TiO}_2 - \text{SnS}_2$ imobiliziran u obliku tankog filma na površinu čvrstoga nosača, staklene pločice okruglog oblika korištene su kao nosač fotokatalizatora. Ovaj oblik pločica se koristio radi lakše mogućnosti smještaja u korišteni okrugli fotoreaktor. Aparatura i pločice prikazane su Slikom 10.



Slika 10. Uređaj za nanošenje tankog sloja i staklene pločice s fotokatalizatorom.

Prije nego li se započne s postupkom nanošenja fotokatalizatora na staklenu pločicu nužno je staklene pločice pripremiti, što podrazumijeva označavanje pločica brojevima kako bi bilo moguće razlikovanje istih, pranje pločica kako bi se uklonile nečistoće koje se nalaze na površini, kao što su masnoća i prašina, zaostalih od rezanja stakla i sl. Pločice se operu, isperu demineraliziranom vodom, zatim etanolom kako bi se uklonile zaostale nečistoće koje bi mogle utjecati na imobilizaciju, osuše te zatim izvažu kako bi se odredila početna masa pločice te mogla odrediti masa imobiliziranog fotokatalizatora nakon postupka nanošenja.

$\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ imobilizacija na staklene pločice izvedena je sol-gel metodom uz *spin coating*. Postupak se provodio u 2 koraka:

1. Korak pripreme SOL 396 W

U čašu od 15 mL stavljeno je magnetsko miješalo u koju se doda 2 mL ultračiste vode, uključi se miješanje i doda se 3,72 mL tetraetil ortosilikata. Miješa se 15 minuta i zatim se doda 12 μL 35% HCl. Sljedećih 45-60 minuta miješa se intenzivno. Produkt je proziran i bezbojan sol.

2. Korak pripreme SOL 397 T

U čašu od 100 mL stavlja se magnetsko miješalo i doda se sljedećim redoslijedom uz miješanje: 4,2 mL SOL 1 F, 0,6 mL SOL 396 W, 1 mL Levasila te 4 mL EtOH. Suspenzija se miješa 10 minuta, a zatim se doda 1,6 g fotokatalizatora te sonificira u ultrazvučnoj kadi u trajanju od 5 minuta.

Postupak nanošenja fotokatalizatora provodi se tako da se staklena pločica postavi u coater i nanese pomoću automatske pipete 750 μ L suspenzije te pokreće coater. Nakon toga pločice se suše na 200°C na 2 sata. Pripremljene pločice prikazane su Slikom 11.



Slika 11. Pločice s imobiliziranim TiO₂-SnS₂ filmom.

Vaganjem pločica prije i poslije nanošenja filma određena je količina imobiliziranog fotokatalizatora. Masa imobiliziranog filma iznosi $24,4 \pm 2,72$ mg. Nakon reaktivacija pločice su izgubile $0,92 \pm 0,48$ mg, odnosno u prosjeku 3,8% mase.

3.4.2. Razgradnja diklofenaka solarnim zračenjem/TiO₂-SnS₂/H₂O₂ procesom

Ekperimenti su provedeni u staklenom fotoreaktoru s dvostrukom stijenkom volumena 0,10 L, a volumen ispitivane modelne otopine DCF-a iznosio je 0,09 L. Korištena aparatura sastojala se od fotoreaktora koji se nalazio na tresilici, a iznad njega nalazi se izvor simuliranog Sunčevog zračenja. Uzorci su se uzimali pomoću šprice volumena 10 mL. Kako bi se omogućilo provođenje eksperimenta pri konstantnoj temperaturi od 25,0 (+/- 0,2) °C kroz plašt reaktora je kontinuirano tekla vodovodna voda pri zadanom protoku (Slika 12). Homogenost otopine osigurana je stalnim miješanjem pomoću tresilice.



Slika 12. Korištena aparatura u provedbi eksperimenta.

Ekperimenti su provedeni na način da je menzurom odmjerenom 90 mL otopine DCF-a te je dodatkom 0,1 M NaOH ili 0,1 M H₂SO₄ podešena početna pH vrijednost s odstupanjem od $\pm 0,05$. Zatim se uzima uzorak (-30) prije nego li se stavi otopina u reaktor s fotokatalizatorom nakon čega se eksperiment provodi 30 minuta u mraku kako bi se postigla adsorpcijska ravnoteža DCF-a na TiO₂-SnS₂ fotokatalizatoru. Nakon 30 min eksperimenta u mraku uzet je nulti uzorak, a zatim je dodano 140 μ L H₂O₂ s istodobnim osvjetljavanjem fotoreaktora čime započinje fotokatalitičku reakcija koja se vodi 60 minuta, a uzorci se uzimaju svakih 15 min. Uzorci su filtrirani preko Chromafil Xtra filtra RC-45/25 s veličinom pora 0,45 μ m. Uzorci su potom analizirani na HPLC-u kako bi odredili preostalu koncentraciju DCF-a.

3.4.3. Kemijska i toplinska reaktivacija fotokatalizatora

Proces kemijske reaktivacije korištenog fotokatalizatora imobiliziranog na staklenim pločicama se provodio ozonacijom u vodenom mediju pri različitim vrijednostima molarnog protoka ozona uz različito trajanje reaktivacije. Ozon je generiran je iz čistog kisika >99.9% uz pomoć ozon generatora OL80W/FM te uveden u reaktor preko sinteriranog difuzora. Pločice na teflonskom nosaču urone se u reaktor u kojemu se nalazi demineralizirana voda (0,6 L), nakon zatvaranja reaktora uvodi se ozon čime započinje proces reaktivacije korištenog fotokatalizatora.

Toplinska reaktivacija fotokatalizatora provedena je tako da su pločice s imobiliziranim slojem fotokatalizatora izložene temperaturama od 200-350°C u mufolnoj peći u trajanju od 1-3 sata.

3.4.4. Testiranje aktivnosti reaktiviranog fotokatalizatora razgradnjom diklofenaka

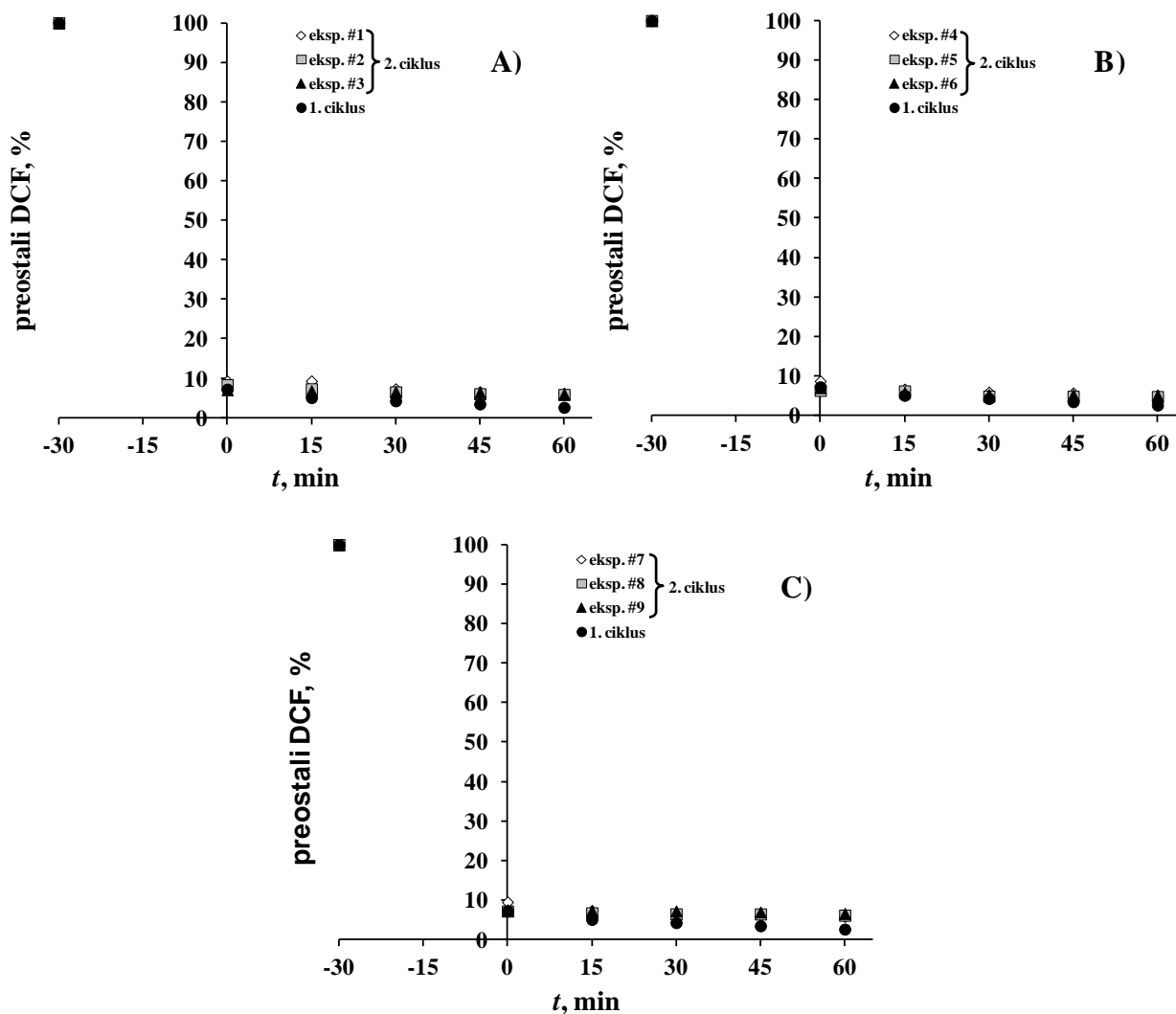
Nakon reaktivacije, pločice su osušene i spremne za daljnje korištenje. Aktivnost reaktiviranog sloja fotokatalizatora testirana je u procesu sunčevo zračenje/TiO₂-SnS₂ razgradnje DCF-a uz dodatak H₂O₂ prema ranije opisanom postupku (3.4.2.).

3.4.5. Određivanje BPK₅ i KPK

Nakon određivanja optimalnih uvjeta reaktivacije i ispitivanja učinkovitosti fotokatalizatora u ponovljenim ciklusima, 50 mL reakcijske otopine izdvojeno je za potrebe BPK₅ i KPK analiza. Priprema uzoraka obuhvaćala je uklanjanje suviška H₂O₂ s Na₂SO₃.

4. REZULTATI I RASPRAVA

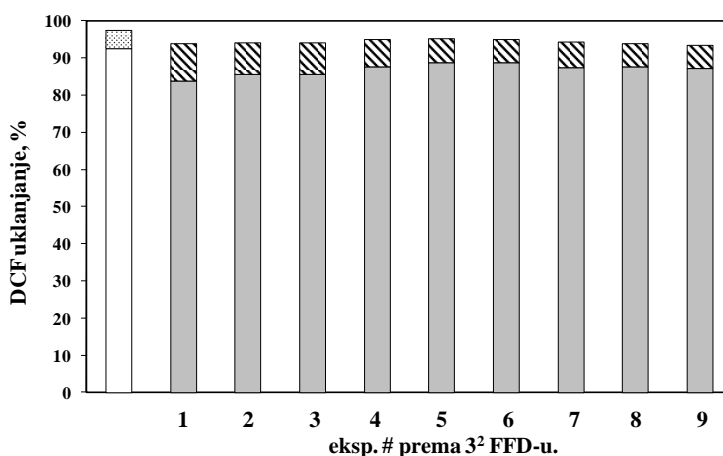
Uklanjanje, odnosno promjena koncentracije DCF-a, tijekom nakon adsorpcije u mraku te fotokatalitičke razgradnje za 1. ciklus i 2. ciklus nakon toplinske reaktivacije prikazana je Slikom 13.



Slika 13. Promjena koncentracije DCF-a u tijekom perioda adsorpcije u mraku te fotokatalitičke razgradnje za: A) #1-3, B) #4-6 te C) 7-9 eksperiment prema FFD eksperimentalnom planu za toplinsku reaktivaciju.

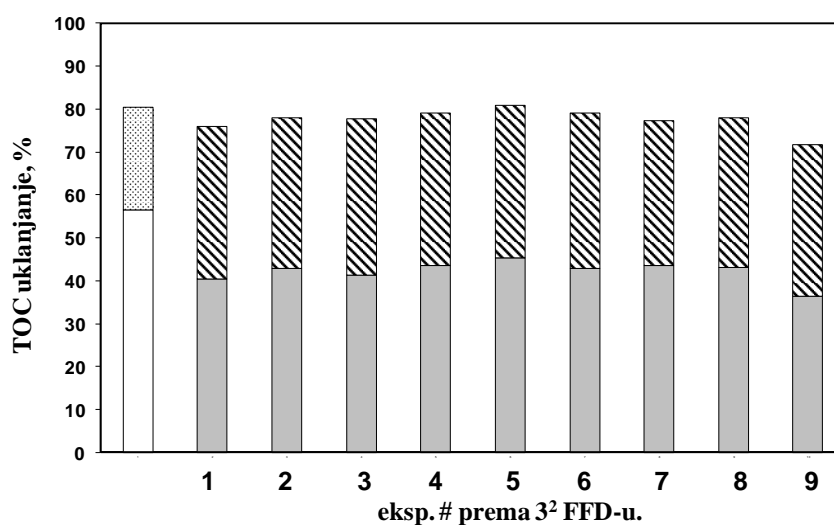
Tijekom pola sata adsorpcije u mraku uklonjeno je više od 90% DCF-a u svim eksperimentima, odnosno preostalo je manje od 10% DCF-a u odnosu na početnu koncentraciju u otopini. Fotokatalitičkom obradom povećava se uklanjanje DCF-a, čime se može zaključiti kako se adsorbirani DCF razgrađuje na površini fotokatalizatora. Usporedba

ostvarenih uklanjanja prije i nakon toplinske reaktivacije pri istraživanim uvjetima prikazana je Slikom 14.



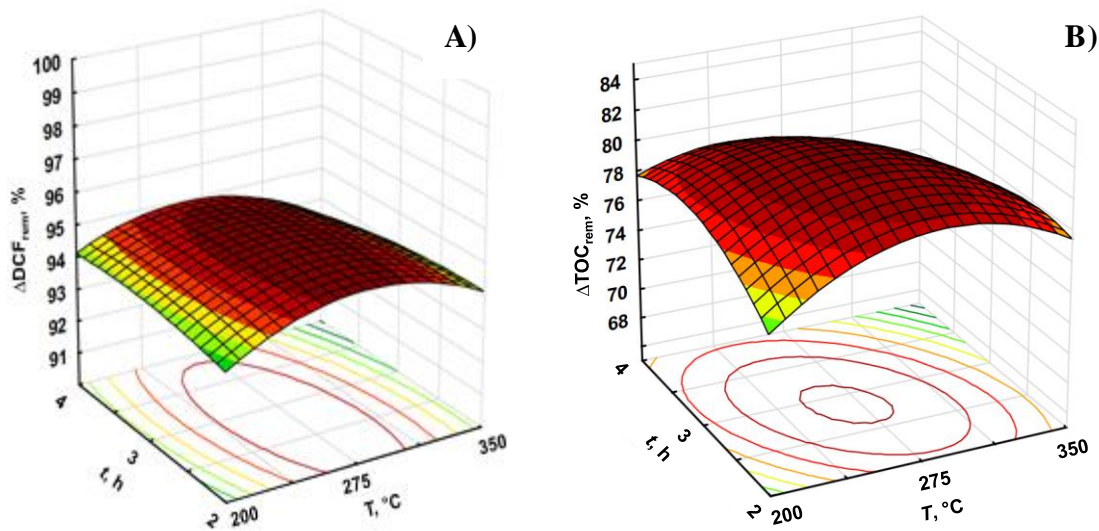
Slika 14. Usporedba uklanjanja DCF-a u ponovljenom ciklusu bez reaktivacije te nakon toplinske reaktivacije u ponovljenom ciklusu prema FFD eksperimentalnom planu (sivi stupci označeni 1-9). Bijeli stupac predstavlja pločicu iskorištenu bez reaktivacije.

Uklanjanje DCF-a u ponovljenim ciklusima nakon i bez reaktivacije se smanjuje, doduše razlika je u tek nekoliko postotaka. U slučaju pločice koja nije reaktivirana, vjerojatno je došlo do smanjenja adsorpcijskog kapaciteta uslijed prisutnosti adsorbiranih razgradnih produkata i DCF-a. Analogno uklanjanju DCF-a, adsorpcija TOC-a smanjuje se u ponovljenom ciklusu. Doduše reaktivirani fotokatalizatori pokazuju izrazito smanjenje uklanjanja TOC-a, prikazano Slikom 15.



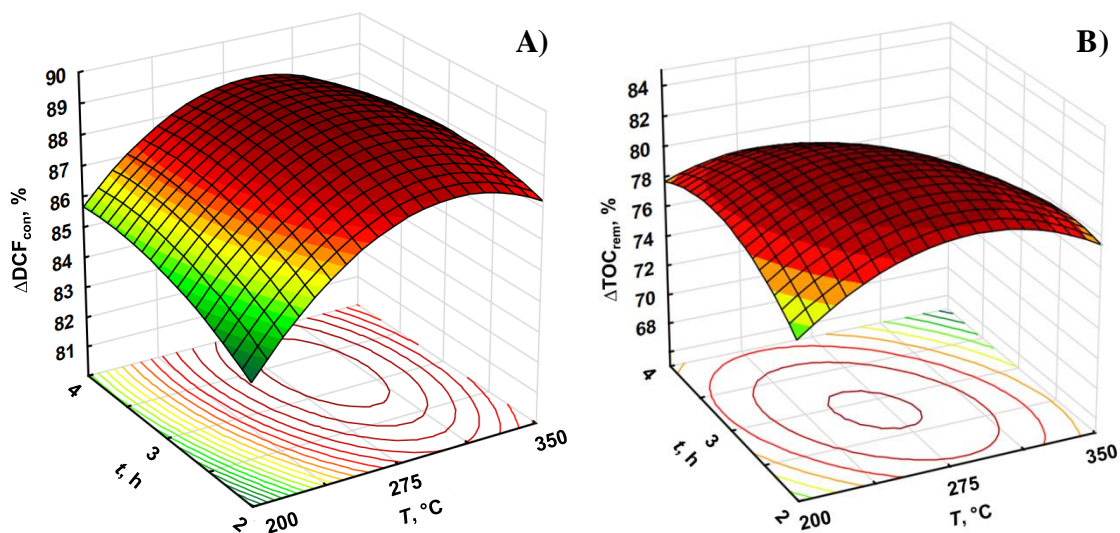
Slika 15. Usporedba uklanjanja DCF-a u ponovljenom ciklusu bez reaktivacije te nakon toplinske reaktivacije u ponovljenom ciklusu prema FFD eksperimentalnom planu (sivi stupci označeni 1-9). Bijeli stupac predstavlja pločicu iskorištenu bez reaktivacije.

Bolja predodžba o učinkovitosti uklanjanja nakon ispitanih uvjeta toplinske reaktivacije prikazana je Slikom 16. Najveća učinkovitost uklanjanja DCF-a i TOC-a kod toplinske reaktivacije ostvarena je pri srednjim eksperimentalnim uvjetima, odnosno pri 275 °C i u trajanju od 3h, s time da je kod uklanjanja TOC nakon toplinske reaktivacije razlika znatno izraženija.



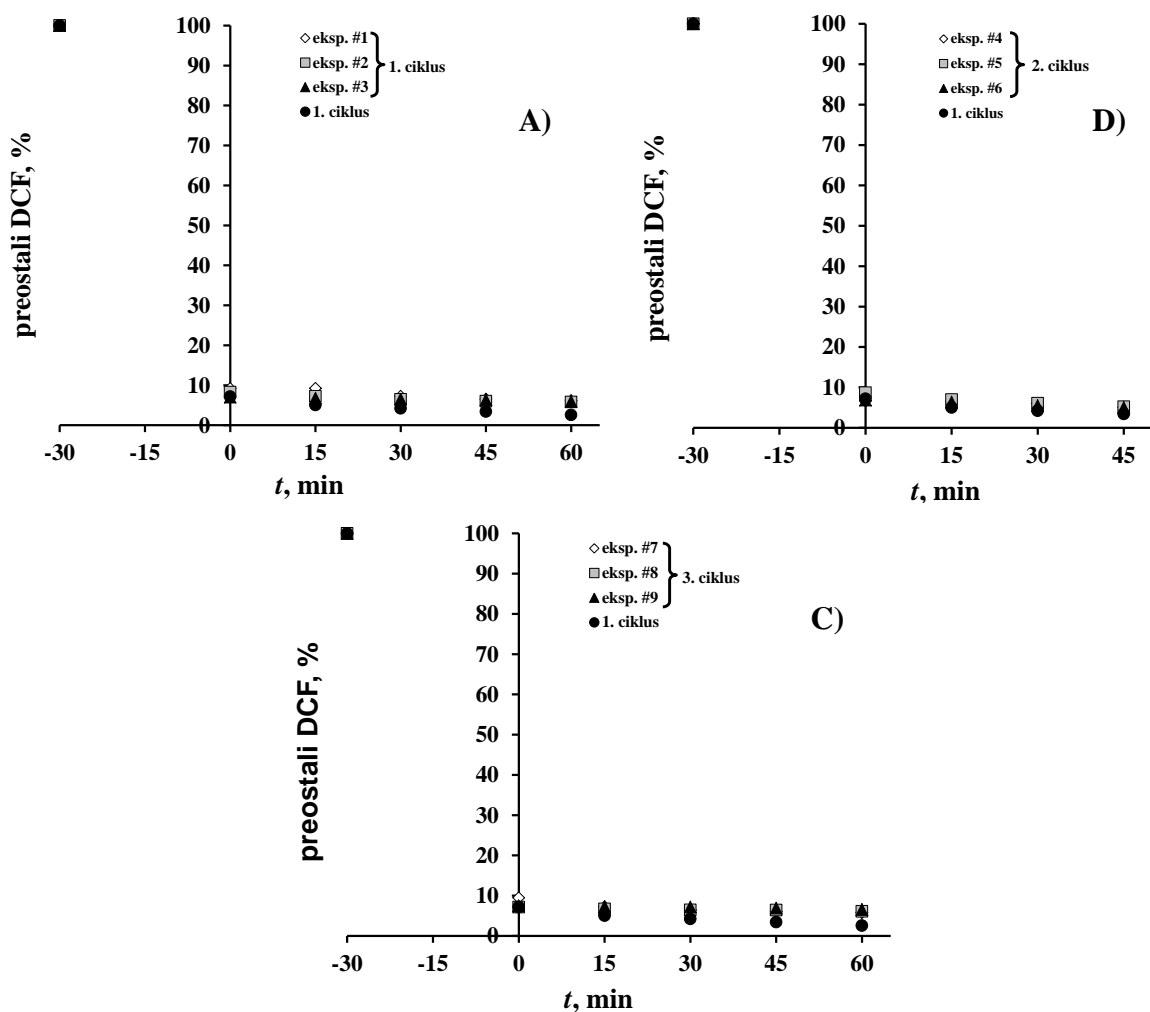
Slika 16. Usporedba odzivnih površina modela za učinkovitost uklanjanja DCF-a nakon toplinske reaktivacije (A) te uklanjanja TOC-a (B).

Međutim, uklanjanje je uglavnom indikacija adsorpcijskog kapaciteta fotokatalizatora. Znatno je važnija ostvarena konverzija DCF-a, koja se dobiva zbrojem oduzimanjem desorbiranog DCF-a od uklonjenog DCF-a po završetku eksperimenta. Također je vrlo važna mineralizacija, odnosno ostvarena konverzija ukupnog organskog ugljika. Ostvarena konverzija DCF-a nakon reaktivacija prema FFD planu kreće se od 83,9% do 88,7% dok se ostvarena mineralizacija kreće od 77,8% do 83,4% (Slika 17.).



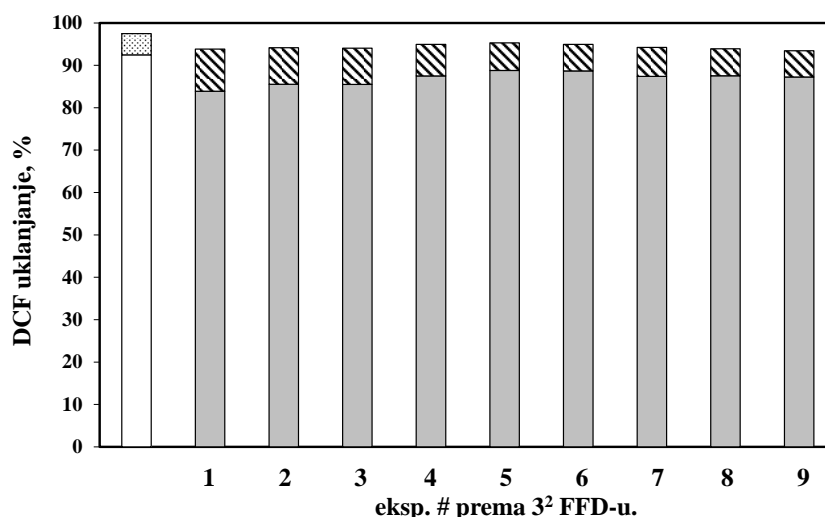
Slika 17. Usporedba odzivnih površina modela za konverziju DCF-a nakon toplinske reaktivacije pločica (A) te mineralizacije TOC-a (B) prema FFD-u.

Konverziji DCF-a i mineralizaciji nakon reaktivacije također pogoduju srednji uvjeti temperature i trajanja reaktivacije. Kinetika uklanjanja kod pločica prije i nakon kemijske reaktivacije prikazana je Slikom 18. Ponašanje sustava, sa stajališta adsorpcije, vrlo je slično kao i kod kemijske reaktivacije. Početna adsorpcija u mraku je vrlo izražena te je odgovorna za gotovo 90% uklonjenog DCF-a, prije i nakon kemijske reaktivacije.



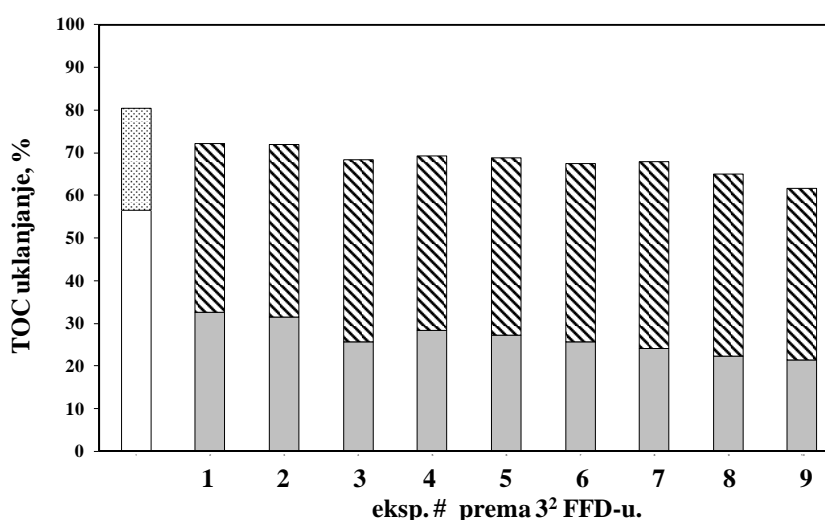
Slika 18. Promjena koncentracije DCF-a u tijekom perioda adsorpcije u mraku te fotokatalitičke razgradnje za: A) #1-3, B) #4-6 te C) #7-9 eksperiment prema FFD eksperimentalnom planu za kemijsku reaktivaciju.

U slučaju ponovno korištene pločice bez reaktivacije, uklanjanje DCF-a se smanjuje u ponovljenom ciklusu. U slučaju svih kemijski reaktiviranih pločica raste ostvareno uklanjanje nakon fotokatalitičke obrade, Slika 19.



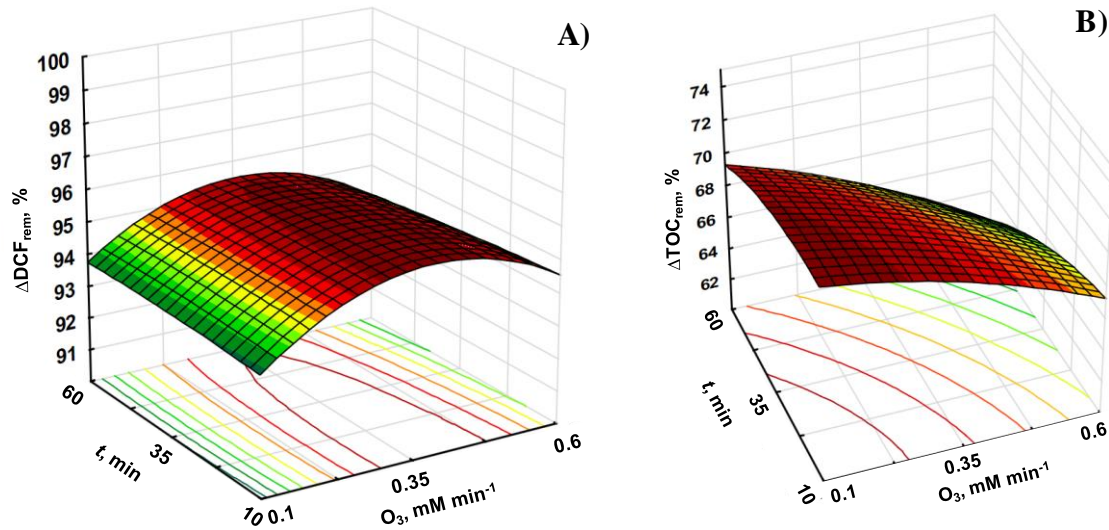
Slika 19. Usporedba uklanjanja DCF-a u ponovljenom ciklusu bez reaktivacije (bijeli stupac) te uklanjanja nakon kemijske reaktivacije u ponovljenom ciklusu prema FFD eksperimentalnom planu (sivi stupci).

Nakon kemijske reaktivacije također se smanjuje adsorpcija DCF-a u ponovljenom ciklusu, analogno toplinskoj reaktivaciji. Uklanjanje TOC-a nakon kemijske reaktivacije drastično se smanjuje, znatno više u odnosu na toplinsku reaktivaciju, prikazano Slikom 20., što indicira kako istraživanim uvjetima kemijske reaktivacije nije moguće razgraditi adsorbirane razgradne produkte na površini fotokatalizatora iz prethodnog ciklusa. U prvom ciklusu uklanjanje TOC-a kreće se od 61,7 do 72,1%, dok u drugom ciklusu iznosi svega 39,4 do 43,8%.



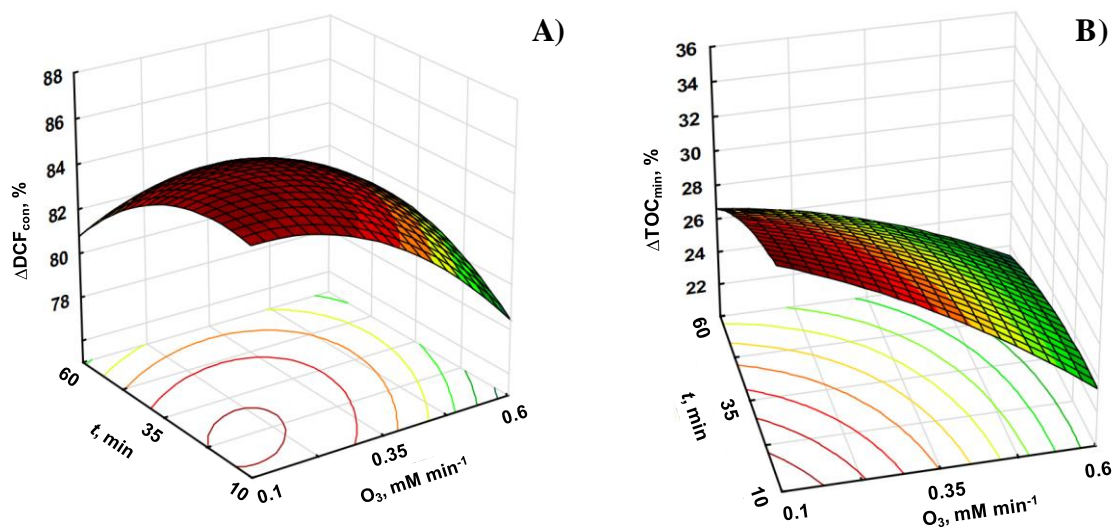
Slika 20. Usporedba uklanjanja TOC-a u ponovljenom ciklusu bez reaktivacije te nakon kemijske reaktivacije u ponovljenom ciklusu prema FFD eksperimentalnom planu (sivi stupci označeni 1-9). Bijeli stupac predstavlja pločicu iskorištenu bez reaktivacije.

Jedini utjecajan parametar za uklanjanje DCF-a nakon kemijske reaktivacije je koncentracija ozona, dok na uklanjanje TOC-a također utjecajno vrijeme, prikazano Slikom 21.



Slika 21. Usporedba odzivnih površina modela uklanjanja DCF-a (A) te TOC-a (B) nakon kemijske reaktivacije prema FFD-u.

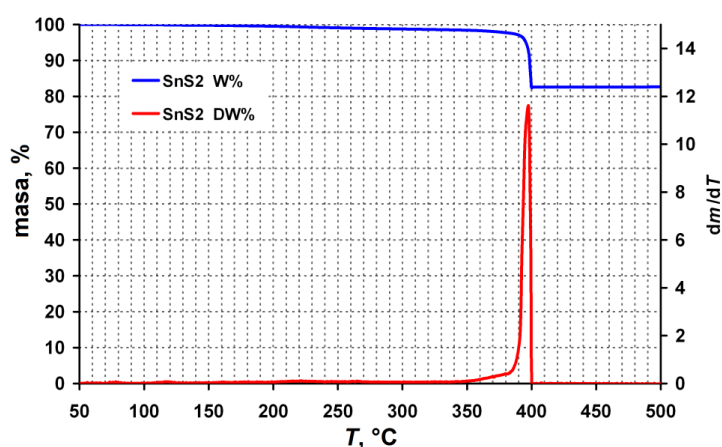
Konverzija DCF-a te mineralizacija nakon kemijske reaktivacije pokazuju drugačiji trend, odnosno najveća konverzija DCF-a te mineralizacija ostvareni su pri najblažim uvjetima kemijske reaktivacije, Slika 22.



Slika 22. Odzivne površine modela za konverziju DCF-a (A) i mineralizaciju TOC-a (B) nakon kemijske reaktivacije.

Smanjenje adsorpcijskog kapaciteta pločica nakon reaktivacija može se javiti uslijed nedovoljne razgradnje (oksidacije) adsorbiranih razgradnih produkata na fotokatalizatoru te

DCF-a. Nakon reaktivacije pri 200 °C, vidimo sa Slike 17. kako je konverzija DCF-a znatno manja, što indicira kako temperatura od 200 °C nije u potpunosti adekvatna za potpunu oksidaciju adsorbirane organske tvari. Nakon toplinske reaktivacije #4-9 prema FFD planu, ostvareno je veće uklanjanje u ponovljenom ciklusu u odnosu na pločice aktivirane prema #1-3. Pločice reaktivirane na temperaturi od 350 °C pokazuju smanjenje konverzije DCF-a. Toplinska obrada može pozitivno i negativno utjecati na TiO₂-SnS₂ fotokatalizator. Primjerice, tijekom reaktivacije pri povišenoj temperaturi može doći do povećanja kristalnosti TiO₂ u sol-gel vezivu. TiO₂ koji se koristi je amorfan, jer se priprema brzom hidrolizom titanijeva (IV) izopropoksida, bez naknadne toplinske obrade. Stoga tijekom reaktivacije može doći do povećanja kristaliničnosti amornog TiO₂ u imobiliziranom filmu, doprinoseći time učinkovitosti fotokatalizatora. Pretragom literature ustanovljeno je kako dolazi do povećanja kristaliničnosti uglavnom amornog TiO₂, odnosno kako dolazi do faznog prijelaza u anatas već pri temperaturama od 200 °C. Pri toj temperaturi kinetika kristalizacije je mala, dok povećanjem temperatura brzina fazne transformacije tj. kristalizacije raste.²⁴ Pretragom literature ustanovljeno je kako povećanje kristaliničnosti ima pozitivan učinak na adsorpcijski kapacitet TiO₂.²⁵ Negativan učinak toplinske obrade može se očitovati pucanjem ili erozijom imobiliziranog filma na pločicama, uslijed različite ekspanzije/kontrakcije tijekom grijanja i hlađenja. Korišteni sušionik za toplinsku reaktivaciju nema mogućnost namještanja brzine zagrijavanja, tj. rampe, stoga je taj aspekt uglavnom nekontroliran. Također visoke temperature imaju negativan učinak na toplinsku stabilnost SnS₂ komponente nanokompozitnog fotokatalizatora, prikazano Slikom 23.

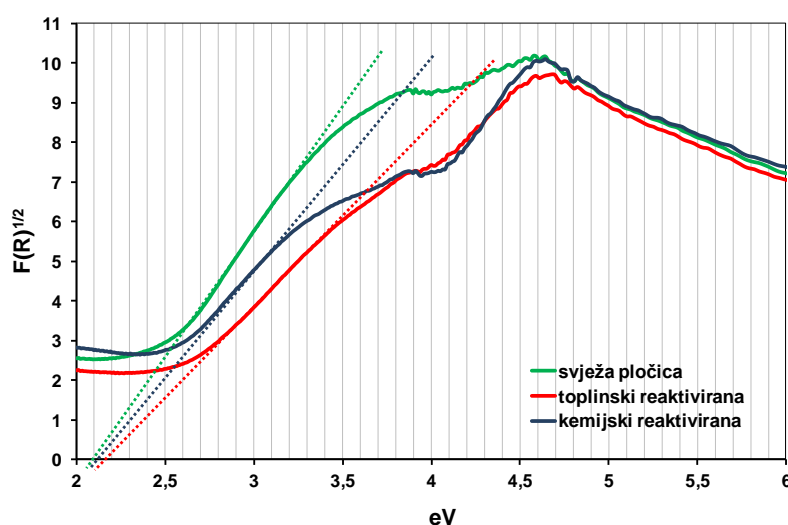


Slika 23. Termogravimetrijska krivulja gubitka mase, tj. oksidacije, SnS₂ fotokatalizatora dobivenog hidrotermalnom sintezom.

Termogravimetrijska analiza ukazala je na sporu oksidaciju SnS₂ ispod 350 °C, međutim oksidacija je uvelike kinetički inhibirana. Iznad 350 °C oksidaciju SnS₂ je brza, a pri 397 °C oksidacija je trenutna.

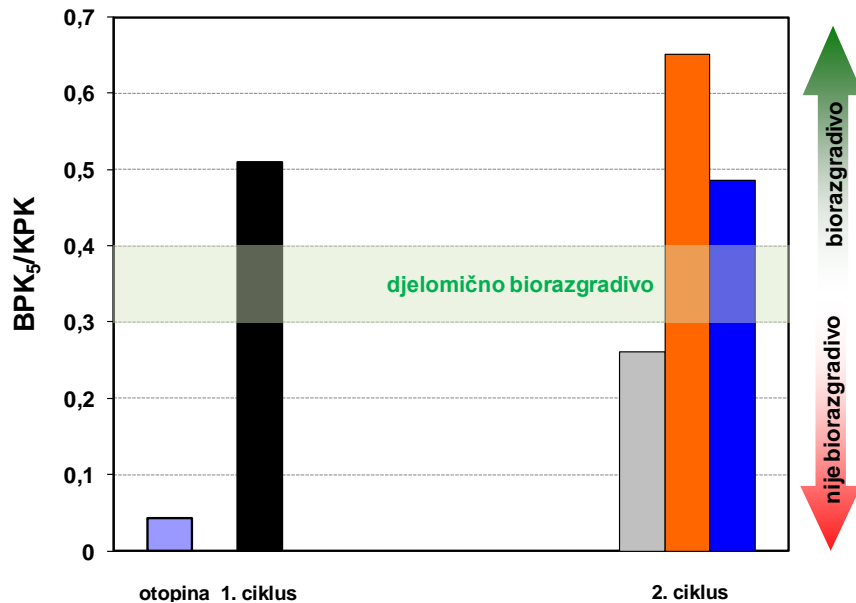
Kemijska reaktivacija sa stajališta mehaničke stabilnosti imobiliziranih filmova predstavlja blagi postupak, jer se odvija pri 25 °C i pH 7. Ozon može izravno oksidirati diklofenak²⁶, međutim iznimno velik standardni redoks potencijal ozona ($E^0 = 2,1$ V) vjerojatno omogućava i izravnu oksidaciju SnS₂ u fotokatalizatoru tijekom kemijske reaktivacije. Smanjenje konverzije DCF-a i mineralizacije pri većim koncentracijama ozona i trajanju kemijske reaktivacije ukazuje na gubitak fotokatalitičke aktivnosti uslijed oksidacije SnS₂. Na kemijsku transformaciju fotokatalizatora neposredno može ukazati i promjena širine zabranjene zone. Prema literaturi, širina zabranjene zone SnS₂ kreće se oko 2,2 eV dok je širina zabranjene zone SnO₂ oko 3,6 eV.^{20,27} S obzirom na veliku širinu zabranjene zone, SnO₂ se fotoaktivira tek pri valnim duljinama < 345 nm, koje čine izuzetno mali udio u Sunčevom spektru.

Snimljeni difuzni reflektancijski spektri govore u prilog oksidaciji SnS₂, Slika 24., pri čemu je vidljiv pomak prema većim širinama zabranjene zone već nakon prvog ciklusa reaktivacije.



Slika 24. Kubelka-Munk transformacija difuznog reflektancijskog spektra (DRS) s prikazom širine zabranjene zone svježeg i reaktiviranih fotokatalizatora.

Važan okolišni aspekt je omjer BPK₅/KPK, koji služi kao indikator moguće biorazgradivosti u biološkom postupku obrade otpadne vode. Slikom 25. prikazan je BPK₅/KPK omjer za 1. te 2. ciklus za pločice koje su se pokazale najučinkovitijima za konverziju DCF-a te mineralizaciju nakon toplinske i kemijske reaktivacije.



Slika 25. Trend biorazgradivosti određene putem BPK₅/KPK omjer za 1. ciklus te za 2. ciklus – ponovno korištenu pločicu (sivi stupac), toplinski reaktiviranu (narančasti stupac) te kemijski reaktiviranu pločicu (plavi stupac).

Temeljna standardna otopina DCF-a prema BPK₅/KPK omjeru nije biorazgradiva, dok fotokatalitičkom obradom već nakon sat vremena otopina postaje biorazgradiva. Vjerojatno najveći doprinos velikom povećanju biorazgradivosti ima velika adsorpcija DCF-a, a manji konverzija te mineralizacija. Poznato je iz literature kako koncentracija onečišćivala ima velik utjecaj na biorazgradivost.²⁸ Otopina nakon fotokatalitičke obrade s netretiranom pločicom pokazuje znatno smanjenje biorazgradivosti, dok kemijski reaktivirana pločica ostvaruje sličan BPK₅/KPK omjer kao i u prvom ciklusu dok nakon toplinske reaktivacije biorazgradivost raste. Povećanje biorazgradivosti može se pripisati većoj konverziji DCF-a uslijed povećanja fotokatalitičke aktivnosti nakon toplinske obrade. Izuzev već prethodnog izloženog povećanja kristaliničnosti TiO₂ u vezivu, nastajanje SnO₂ u manjoj mjeri potencijalno ima pogodan učinak na fotokatalitičku aktivnost. Naime, SnS₂/SnO₂ kompoziti pokazali su se u literaturi fotoaktivnijima u odnosu na čisti SnS₂.²⁹

5. ZAKLJUČAK

Reaktivacija $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizatora pokazala se nužnom u istraživanom sustavu. U slijednom ciklusu bez reaktivacije, fotokatalizator pokazuje znatno pogoršanje BPK_5/KPK omjera, tj. znatno smanjenje biorazgradivosti, premda je smanjenje uklanjanja DCF-a te TOC-a u ponovljenom ciklusu razmjerno malo. Toplinskom i kemijskom reaktivacijom ponešto se smanjio afinitet fotokatalizatora adsorpciji DCF-a, stoga je uklanjanje DCF-a tek oko 5% manje u odnosu na prvi ciklus. Međutim, znatno je smanjen adsorpcijski kapacitet ostale organske tvari u uzroku, odnosno razgradnim produktima, poglavito kod kemijske reaktivacije, potencijalno uslijed njihovog nepotpunog uklanjanja s površine ili morfoloških promjena na nano-razini. Međutim, uklanjanje nije jednoznačno konverziji i mineralizaciji, s obzirom kako fotokatalizatori imaju velik adsorpcijski kapacitet i afinitet u istraživanom sustavu. Prema BPK_5/KPK omjeru možemo zaključiti kako je toplinska reaktivacija pri 275 °C u trajanju od 2 h najpogodnija, s obzirom kako je ostvarena čak veća biorazgradivost u odnosu na prvi ciklus. Kemijskom reaktivacijom ostvaruje se tek nešto manja biorazgradivost u odnosu na prvi ciklus. Najvjerojatnije bi daljnje reaktivacije dovele do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti, uslijed oksidacijske i potencijalno mehaničke degradacije fotokatalizatora. Ustanovljeno je pomoću difuzne reflektancijske spektroskopije kako se $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ fotokatalizator polako oksidira toplinskom i kemijskom reaktivacijom. Nastali SnO_2 je znatno manje fotokatalitički aktivan u odnosu na polazne komponente ($E_g(\text{SnO}_2) > E_g(\text{TiO}_2) > E_g(\text{SnS}_2) = 3,6 > 3,2 > 2,1 \text{ eV}$) pa bi se povećanjem njegova udjela trebala fotokatalitička aktivnost smanjivati. Međutim, malen udio SnO_2 ima pogodan učinak na aktivnost SnS_2 . Dodatan doprinos toplinske reaktivacije povećanju aktivnosti je kristalizacija amornog TiO_2 sol-gel veziva u imobiliziranom filmu, koji time prelazi iz neaktivne u fotoaktivnu formu.

6. LITERATURA

1. Ganoulis, J., Risk Assessment of Environmental Water Quality, Weinheim, 2009., str. 109.
2. Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., Didier, R., Heterogeneous Photocatalysis for Pharmaceutical Wastewater Treatment, Townsville, 2013., str. 71-72.
3. Arques, A., Amat, A.M., Removal of Pharmaceuticals by Solar-Driven Processes, Valencia, 2012., str. 78
4. <http://ekologija.ba/index.php?w=c&id=27> (pristup 9. ožujka 2017.)
5. 6th EU Framework Programme project NORMAN (Network of reference laboratories and related organisations for monitoring and bio-monitoring of emerging environmental pollutants), Contract number 018486.
6. http://hr.swewe.com/word_show.htm/?318035_1&To%C4%8Dkasti|izvor|one%C4%8Di%C5%A1%C4%87enja (pristup 9. ožujka 2017.)
7. Zakon o vodama, Narodne novine (NN 153/09, 63/11, 130/11), www.nn.hr (pristup 9. ožujka 2017.)
8. Kanakaraju, D., Glass, D., Oelgemoller, B.M., Heterogeneous Photocatalysis for Pharmaceutical Wastewater Treatment, Townsville, 2013., str. 82-83.
9. <https://bs.wikipedia.org/wiki/Diklofenak> (pristup 4.4.2017.)
10. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3033#section=2D-Structure> (pristup 4.4.2017.)
11. Schwaiger, J.; Ferling, H.; Mallow, U.; Wintermayr, H.; Negele, R. D., Toxic effects of non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout, *Aquat. Toxicol.*, **68** (2004) 141–150.
12. Brown, J. N.; Paxéus, N.; Förlin, L.; Larsson, D. G. J., Variations in bioconcentration of human pharmaceuticals from sewage effluents into fish blood plasma, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **24** (2007) 267–274.
13. Svanfelt, J., Kallio, J., Eriksson, J., Kronberg, L., Environmental Fate and Hazards of the Pharmaceutical Diclofenac in Aquatic Environments, Washington, 2010., str. 252.
14. Briški, F.; Interna skripta ZO za studente, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu 2014.
15. Kušić, H., Smanjenje organskog opterećenja obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2006.

16. Božić, A., prezentacija AOPs za studente, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu 2014.
17. Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* **60** (2011) 387–403.
18. Gršković, F., prezentacija Fotokatalitičke reakcije, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu 2008.
19. Salaeh, S., Kovačić, M., Kosir, D., Kušić, H., Lavrenčić, U., Stangar, Dionysios D. Dionysiou Loncaric B., A., Reuse of TiO₂-based catalyst for solar driven water treatment; thermal and chemical reactivation, Zagreb, 2016.
20. Zhang, Y.C., Li, J., Xu, H., Y., One-step in situ solvothermal synthesis of SnS₂/TiO₂ nanocomposites with high performance in visible light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI), *Applied Catalysis B: Environmental*, **123–124** (2012) 18–26
21. Završni rad, Božiković Borna, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
22. Frigon, N.L.; Mathews, D. *Practical Guide to Experimental Design*, John Wiley and Sons, New York, SAD, 1997.
23. Montgomery, D.C.; *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley and Sons, New York, SAD, 2005.
24. Lim, Y.C., Zainal, Z., Hussein, M.Z., Tan, W.-T., The effect of heat treatment on phase transformation, morphology and photoelectrochemical response of short TiO₂ nanotubes, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **8** (2013) 167-176.
25. Ali Ahmad, M., Prelot, B., Dufour, F., Durupthy, O., Razafitianamaharavo, A., Douillard, J. M., Chaneac, C., Villiéast, F., Zajac, J., Influence of morphology and crystallinity on surface reactivity of nanosized anatase TiO₂ studied by adsorption techniques. 2. Solid-liquid interface, *J. Phys. Chem. C* **117** (9) (2013) 4459-4469.
26. Coelho, A.D., Sans, C., Aqüera, A., Gómez, M.J., Esplugas, S., Dezotti, M., Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment. *Sci. Total. Environ.* **15** (2009) 3572-3578.
27. Robertson, J., Falabretti, B., *Electronic Structure of Transparent Conducting Oxides*, u: Hosono, H., Paine, D.C., *Handbook of Transparent Conductors*, New York, Springer, 2010., str.28-29.

28. Boethling, R.S., Alexander, M., Effect of concentration of organic chemicals on their biodegradation by natural microbial communities, *App. Environ. Microbiol.*, **37** (1987), 1211-1216.
29. Zhang, Y.C., Du, Z.N., Li, K.W., Zhang, M., Dionysiou, D.D. High-performance visible-light driven SnS₂/SnO₂ nanocomposite photocatalyst prepared via in situ hydrothermal oxidation of SnS₂ nanoparticles, *Appl. Mater. Interfaces*, **3** (2011), 1528-1537.

ŽIVOTOPIS

██ Osnovnu školu završila 2008. godine u Skradu. Školovanje je nastavila u Općoj gimnaziji u Delnicama na kojoj maturira 2012. godine. Iste godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Ekoinženjerstvo u Zagrebu. Prediplomski studij završila 2015. godine s temom „Razgradnja 17 β- estradiola u vodi UV-C/H₂O₂ procesom“. Stručnu praksu odradila na Zavodu za javno zdravstvo u Puli. Upisala diplomski studij Ekoinženjerstva 2015. godine.