

# Primjena solar/SnS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa za uklanjanje farmaceutika iz vode

---

Tomljanović, Ivona

Undergraduate thesis / Završni 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:149:990839>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Tomljanović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Tomljanović

Primjena solar/SnS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa za uklanjanje farmaceutika iz vode

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

Članovi povjerenstva: 1. doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

2. izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

3. dr. sc. Jozefina Katić

Zagreb, rujan 2017.

Ekperimentalni dio završnog rada izrađen je u sklopu projekta "Istraživanje utjecaja na okoliš primjene nanomaterijala u pročišćavanju voda financiranog od Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ-UIP-2011-13-7900) na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

*Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Hrvoju Kušiću na predloženoj temi, stručnom vodstvu i savjetima prilikom izrade ovog završnog rada.*

*Posebno se zahvaljujem Marinu Kovačiću mag. ing. cheming. na velikoj pomoći i strpljenju pri izradi eksperimentalnog dijela i pisanju rada.*

*Najveće hvala mojoj obitelji koja mi je pružila neizmjernu pomoć i podršku u svakom trenutku mog školovanja i života te što su vjerovali u mene kad ni sama nisam mislila da ću uspjeti.*

*Veliko hvala mojim prijateljima koji su bili uz mene i na koje uvijek mogu računati.*

## SAŽETAK

Onečišćenje vode je sveprisutan problem koji izaziva veliku zabrinutost. Osobito veliku zabrinutost izazivaju farmaceutska mikroonečišćivala, koja se u sve većoj mjeri detektiraju u okolišu. Jedan od potencijalno zabrinjavajućih farmaceutika u okolišu je memantin. Koristi se za ublažavanje simptoma Alzheimerove bolesti i njegova fizikalno-kemijska svojstva ukazuju na otpornost hidrolizi i fotolizi te posljedično potencijalnu postojanost u okolišu. U ovome radu istražena je učinkovitost fotokatalitičkog procesa pod simuliranim Sunčevim zračenjem uz komercijalni nano-SnS<sub>2</sub> i dodatak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kao oksidansa pomoću statističkog planiranja eksperimenta. Adsorpcija na SnS<sub>2</sub> nije u velikoj mjeri izražena. Pri pH 8 i [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5 mM uklonjeno je 34,78% memantina u trajanju fotokatalitičke obrade od 1h dok je pri pH 4 i [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5 mM uklonjeno tek 5,71% memantina. Dobiveni model razgradnje je signifikantan, a statistički parametri ukazuju na složenu interakciju fizikalno-kemijskih svojstava površine SnS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i memantina.

**Ključne riječi:** memantin, fotokataliza, SnS<sub>2</sub>, simulirano Sunčevo zračenje.

## SUMMARY

Water pollution is a common and wide spread issue. Pharmaceutical micropollutants are also a great cause for concern. A potentially persistent micropollutant is memantine, a pharmaceutical used for Alzheimer's disease. Psycho-chemical properties of memantine indicate that it is resistant to hydrolysis and photolysis, therefore indicating memantine's potential environmental persistence. The aim of this work is to investigate photocatalytic degradation of memantine under solar irradiation by commercial nano-SnS<sub>2</sub>, with the addition of hydrogen peroxide as an oxidant.

It has been established that the extent of memantine adsorption on SnS<sub>2</sub> is very small, therefore we can assume that conversion is nearly equivalent to the removal of memantine in the process. At pH 8 and [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5 mM a 34,78% removal of memantine was achieved, while at pH 4 and [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5 mM only 5,71% of memantine was removed. The statistical model developed from the experimental data is deemed statistically significant. The influence of statistical parameters indicates a complex interaction of psycho-chemical SnS<sub>2</sub> surface phenomena, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and memantine.

**Keywords:** memantine, photocatalysis, SnS<sub>2</sub>, simulated solar irradiation.

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.2. Farmaceutici u okolišu .....	3
2.3. Napredni oksidacijski procesi .....	6
2.3.1. Fotokataliza .....	10
2.3.1.1. SnS <sub>2</sub> fotokatalizator .....	13
2.4. Statističko planiranje eksperimenta .....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	15
3.1. Kemikalije .....	15
3.2. Instrumenti i oprema .....	15
3.3. Imobilizacija fotokatalitičkog filma .....	17
3.4. Kromatografsko određivanje koncentracije memantina .....	17
3.5. Eksperimentalni plan i provedba eksperimenta .....	18
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	20
5. ZAKLJUČAK .....	23
LITERATURA .....	24
ŽIVOTOPIS .....	26



## 1.UVOD

Voda predstavlja najcjenjeniju tvar u prirodi. Omogućava osnovne potrebe živim bićima, poput probave hrane, reguliranja tjelesne temperature, te izbacivanja štetnih tvari iz organizma. No u današnje vrijeme se sve više suočavamo s problemima zbog nedostatka pitke vode, koji nastaju zbog velikih onečišćenja, nedovoljne zaštite pitkih voda te prevelike gustoće stanovnika u nekim dijelovima svijeta. [1]

Onečišćenje vode nastaje kada se u nju ispuštaju tvari koje joj mijenjaju fizikalna i kemijska svojstva. Dolazi do promjene u njezinoj kvaliteti ili sastavu, kao posljedica prirodnih ili ljudskih aktivnosti. Postaje manje pogodna u domaćinstvu, poljoprivredi, industriji te ostalim djelatnostima. Onečišćujuće tvari mogu biti fizički, kemijski ili biološki faktori koji djeluju štetno na vodene sustave te one koji konzumiraju tu vodu. Priroda ima svoje mehanizme samopročišćavanja, no samo kad su onečišćenja u ograničenim količinama. Porastom populacije i industrijalizacijom došlo je do porasta onečišćenja u razmjerima koja su daleko iznad mogućnosti samopročišćenja vode. [2] Vode mogu biti onečišćene organskim i anorganskim tvarima. Neke od organskih onečišćujućih tvari su: proteini, masti i ulja, bojila, organske kiseline, a od anorganskih: kiseline, lužine, teški metali, metalne soli, fosfati, nitrati, cijanidi, cijanati i kromati. [3] U glavne kategorije novih onečišćenja se ubrajaju farmaceutici, steroidi estrogena te proizvodi za osobnu higijenu. [4]

Veći dio korištenih voda se ne pročišćava prije ispuštanja u vodotoke, te se tako onečišćuju vodne mase i smanjuju resursi pitke vode. Velika onečišćenja nastaju prilikom istjecanja voda iz znanstveno istraživačkih ustanova, zdravstvenih ustanova te industrije. [1] Industrijske otpadne vode predstavljaju problem zbog toga što sadrže teško razgradive i toksične organske spojeve i teške metale. Ako se takve otpadne vode ispuste u prirodne prijamnike (potoci, rijeke, jezera i mora) bez prethodne odgovarajuće obrade, mogu narušiti ravnotežu u biljnom i životinjskom svijetu te imati negativne posljedice na ljudsko zdravlje. [5]

Istraživanja namijenjena zaštiti okoliša danas sve više pažnje usmjeravaju na različite vrste novih onečišćivala, zbog njihovog povećanog ispuštanja u okoliš, nedostatka informacija o njihovom utjecaju na zdravlje ljudi, kao i utjecaja njihovih transformacijskih produkata. Zbog toga je potrebno razviti i optimizirati analitičke metode kao i metode obrade otpadnih voda

pomoću kojih bi se oni mogli kvantitativno i kvalitativno odrediti u okolišu te naravno i ukloniti korištenjem novih i naprednijih tehnologija.[4]

U ovome radu istražena je fotokatalitička razgradnja farmaceutika memantina solar/SnS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. Obrada otpadnih voda**

Korištenjem voda u raznim procesima, dolazi do degradirana njihove kvalitete, zbog čega više ne mogu biti ponovno korištene ili ispuštene u okoliš prije odgovarajuće obrade. Takve vode nazivamo otpadnim vodama i one mogu sadržavati niz onečišćivala. Sastav otpadnih voda ovisi o polaznoj sirovini, tehnološkim postupcima i procesima te otpadnim produktima.[6]

Za obradu otpadnih voda na raspolaganju su nam: biološki, fizikalni, fizikalno-kemijski i kemijski postupci obrade, no kako postoje ograničenja njihove primjene, danas se sve više razvijaju naprednije metode obrade otpadnih voda.[5]

Kod bioloških metoda obrade otpadnih voda, za uklanjanje otopljenih sastojaka primjenjuju se aerobni i anaerobni postupci ovisno o tome je li mikroorganizmima metabolički potreban kisik ili ne. Aerobni procesi se odvijaju u prisutnosti kisika. Mikroorganizmi koristeći slobodni kisik razgrađuju organske nečistoće te kao nastali produkt dobivamo ugljikov dioksid, vodu i biomasu. Anaerobni postupci obrade otpadnih voda se odvijaju bez prisutnosti kisika. Otopljeni sastojci i netopljive čestice organskog podrijetla iz otpadne vode se prevode u plin kojega čine metan i ugljikov dioksid. [7]

Kemijske metode obrade otpadnih voda podrazumijevaju uklanjanje suspendiranih tvari uporabom kemikalija pri čemu dolazi do promjene strukture tvari. Štetne tvari u vodi se reduciraju ili oksidiraju, a od oksidacijskih procesa su nam na raspolaganju klasični i napredni oksidacijski procesi. Kod klasičnih oksidacijskih procesa dodavanjem oksidansa razgrađuju se

štetne tvari u vodi. Najčešće korišteni oksidansi su klor, vodikov peroksid i kalijev permanganat.

U fizikalne postupke ubrajamo sedimentaciju i ultrafiltraciju. Procesom ultrafiltracije se iz vode uklanjaju mikroorganizmi, proteini i pigmenti na temelju isključivost pora membrane. Fizikalno-kemijske metode su koagulacija, flokulacija, adsorpcija i ionska izmjena. Metoda koja daje vrlo dobre rezultate i najčešće se primjenjuje za uklanjanje štetnih tvari iz otpadnih voda je adsorpcija. Proces se temelji na sposobnosti čvrstih tvari da na svojoj površini vežu molekule i ione iz otopine, a to se javlja kao posljedica djelovanja privlačnih sila između čvrste površine i molekula u otpadnoj vodi. Proces se provodi propuštanjem vode preko aktivnog ugljena, pri čemu se vrlo efikasno uklanjaju teški metali iz otpadnih voda. No kod adsorpcije nailazimo na probleme zbog visoke cijene obrade, potrebe za regeneracijom adsorbensa kao i potrebe za zbrinjavanjem sekundarnog otpada. [1]

## **2.2. Farmaceutici u okolišu**

Farmaceutici su spojevi koji se upotrebljavaju za liječenje ili sprječavanje bolesti ljudi i životinja te kao promotori rasta u veterinarskoj medicini. Smatraju se novim onečišćivalima na koje se sve više treba obratiti pozornost zbog njihovog povećanog ispuštanja u okoliš u količinama koje bi mogle predstavljati potencijalnu opasnost za ekosustave. Pripadaju grupi mikroonečišćivala, jer su u vodenoj sredini prisutni u mikrogramskim ili nanogramskim koncentracijama. Problem predstavljaju reakcije pregrađivanja ili transformacija farmaceutika, čime se mijenja njihova biološka i ekotoksikološka aktivnost. Mnogi se lijekovi takvim promjenama u okolišu pretvaraju u nove, biološki aktivnije ili ekotoksične produkte. Nakon primjene, jedan dio lijeka u ljudskom organizmu prolazi kroz različite metaboličke procese, pri čemu nastaju metaboliti koji su često polarniji od polaznog spoja. Zbog toga su topljivi u vodi, a time i često otrovniji od polazne supstance. U okoliš se unose putem izlučevina, nepropisnim odlaganjem neupotrijebljenih farmaceutika ili farmaceutika kojima je istekao rok trajanja te uporabom u akvakulturi, čime se izravno unose u vodu. Istraživanja usredotočena na utjecaje antibiotika u vodama su pokazala da oni uzrokuju niz medicinskih i ekoloških problema. Konstantno izlaganje bakterija malim koncentracijama antibiotika uzrokuje pojavu rezistentnosti, čime se ugrožava zdravlje ljudi i životinja, jer se sve veći broj infekcija ne može liječiti postojećim lijekovima. Još jedan od problema koji uzrokuju

antibiotici u vodi su kemijske reakcije sa sredstvima za obradu voda. Kod kloriranih voda, antibiotici reagiraju s klorom te se u vodi pregrađuju u druge kemijske tvorbe koje mogu biti toksičnije od početnog farmaceutskog spoja. [8],[9]

Gdje god živjeli ostavljamo jedinstvene kemijske otiske na okoliš u obliku farmaceutika i higijenskih produkata koje izlučujemo, ispiremo s naših tijela, odbacujemo u kanalizaciju ili smeće. Čak i otisak prsta koji ostavimo za sobom može sadržavati sastojke lijekova izlučene kroz znoj. Pojava aktivnih farmaceutskih supstanci u vodenim površinama je jedna od neželjenih pojava pri njihovoj upotrebi. Da bi razvijene supstance obavljale svoje namijenjene funkcije u ljudskom tijelu, dovoljne količine netaknutih molekula moraju doći do bolesne stanice, prije nego što se degradiraju u mnoštvo metabolita biokemijskim procesima u tijelu. Da bi se to postiglo, farmaceutici moraju biti stabilni. Posljedice toga su da aktivni sastojci nisu u potpunosti metabolizirani u tijelu već se izlučuju urinom i ulaze u otpadne vode. Dodatni problem je što potrebna stabilnost farmaceutika otežava njihovu biološku razgradnju u konvencionalnim postrojenjima za obradu otpadnih voda. Tako se velika količina aktivnih sastojaka djelomično ili uopće ne ukloni iz otpadne vode. [10]

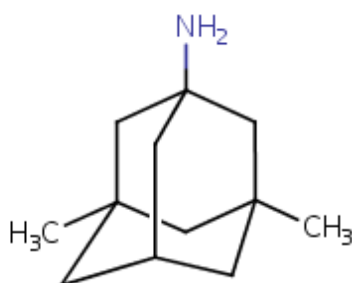
Prisutna je sve veća potrošnja farmaceutskih proizvoda te je mjerenjima s pomoću različitih analitičkih uređaja utvrđeno da se povećava broj i vrsta lijekova detektiranih u vodama. Većina lijekova koja se pojavljuje u vodama je u koncentracijama do  $100 \text{ ng L}^{-1}$ , no ukupna masa svih lijekova u jednoj litri ispitivanog uzorka može iznositi i više desetaka mikrograma. To su velike količine s obzirom na to da su lijekovi namijenjeni za djelovanje pri niskim dozama. Takve koncentracije su dovoljne za narušavanje ekološke ravnoteže, izazivanje pomora vodenih kukaca (npr. antiepileptikom karbamazepin), riba (npr. estrogen  $17\alpha$ -etinil estradiol) ili ptica (npr. antireumatik diklofenak). Svaka skupina lijekova koja nakon konzumiranja završi u otpadnim vodama izaziva specifičan spektar poremećaja u prirodi. Dokazano je da mnogi antidepresivi usporavaju razvoj vodenih organizama ili izazivaju malformacije kod nekih riba, beta-blokatori mogu inhibirati fotosintezu kod algi i drugog vodenog bilja, dok antiupalni lijekovi mogu uzrokovati poremećeni rast i razvoj brojnih vodenih organizama. Povećanim uzgojem riba u akvarijima, razvijaju se učestale bolesti ribljeg fonda te se povećava potreba za raznim veterinarskim intervencijama. Lijekovi se nakupljaju i u korjenastom povrću. Otkriveno je da pojedine vrste takvog povrća sadrže znatnu količinu lijekova i njihovih razgradnih produkata nakon zalijevanja obrađenim otpadnim vodama. Najvećim se pak izvorom farmaceutika u okolišu smatraju postrojenja za obradu otpadnih voda, jer njihovim neučinkovitim uklanjanjem farmaceutici dospijevaju u

okoliš putem vodenih tokova kao i putem aktivnog mulja. Oni završavaju u podzemnim vodama, rijekama i jezerima. Osim u otpadnim i okolišnim vodama, mnogi lijekovi završavaju i u pitkim vodama, odnosno u vodovodnim cijevima, no sve donedavno u Europskoj uniji i Hrvatskoj, prisutnost lijekova u vodi za piće nije bila službeni parametar kvalitete vode. Kod obrade otpadnih voda se koristi aktivni mulj, kao medij u kojem dolazi do biološke razgradnje organskih spojeva, a time i lijekova. Neki se lijekovi efikasno eliminiraju ili pregrađuju u male netoksične fragmente, dok su pojedini lijekovi otporni na razgradnju i zadržavaju svoju strukturu i farmakološko djelovanje. Postoji i treća skupina lijekova čija se količina u aktivnom mulju povećava. Dolazi do negativne bilance mase jer je doza lijeka veća na izlazu nego na ulazu u sustav za obradu vode. Pretpostavlja se da su za povećanje količine lijeka odgovorni mikroorganizmi koji se nalaze u aktivnom mulju. Ta pojava se naziva biokemijskom reakcijom iznenađenja, jer se proces regeneracije farmaceutika protivi znanstvenoj intuiciji kao i osnovnoj namjeni postrojenja za obradu otpadnih voda. Ozbiljnosti situacije pridonosi činjenica da je potraga za učinkovitim i pristupačnim sredstvom za eliminaciju lijekova iz vode skupa, a lijekovi u okolišu su postali prvorazredan javnozdravstveni problem.[11]

### **2.2.1. Memantin**

Memantin pripada skupini lijekova koji djeluju na živčani sustav. To je tricikličkiamin prikazan slikom 1. koji se koristi za liječenje bolesnika s umjerenom do teškom Alzheimerovom bolešću. Derivat je amantadina, anti-virusnog agensa koji se odavno koristi za liječenje Parkinsonove bolesti u SAD-u i Europi. Memantin su prvi put sintetizirali istraživači u Eli Lilly & Co pokušavajući otkriti lijek koji snižava povišenu razinu šećera u krvi, no pokazalo se da nema takav učinak. Djeluje kao snažan antagonist NMDA receptora, čak i pri niskim koncentracijama. Omogućava normalne fiziološke aktivnosti NMDA receptora u mozgu i pri visokim koncentracijama glutamata, što ga čini pouzdanim i podnošljivijim od ostalih lijekova namijenjenih liječenju Alzheimerove bolesti. Utvrđeno je da je učinkovit, siguran i dobro podnošljiv prilikom ispitivanja na životinjama, kao i za bolesnike s Alzheimerovom bolesti. Osim djelovanja na NMDA receptore, brojne su studije pokazale da memantin može utjecati i na dopaminske receptore. [12]

Memantin na razne načine može dospjeti u okoliš. S obzirom da ne sadrži kromofore koji apsorbiraju na valnoj duljini većoj od 290 nm, nije osjetljiv na izravnu fotolizu Sunčevom svjetlošću. Ako se oslobodi u tlu, zbog pKa koja iznosi 10,7, spoj će u cijelosti biti u obliku kationa u okolišu, a kationi se snažno apsorbiraju u tlo koje sadrži organski ugljik i glinu. Zbog svoje pojavnosti u obliku kationa, neće doći do njegovog isparavanja s vlažnog tla jer kationi ne isparavaju. Podaci o biorazgradnji u tlu ili vodi nisu dostupni. Očekuje se da će se memantin, ako se otpusti u vodu, adsorbirati na suspendirane krutine i sediment. Kako spoj ne sadrži funkcionalne skupine koje hidroliziraju u uvjetima okoline (pH 5-9), procesi hidrolize neće utjecati na okoliš.



**Slika 1.** Molekulska struktura memantina. [13]

### 2.3. Napredni oksidacijski procesi

Primjenom konvencionalnih postupaka za obradu vode u većini slučajeva se antropogeno onečišćena voda može dovesti do zadovoljavajuće razine kvalitete. Međutim, u nekim slučajevima ovi postupci nisu dovoljni za postizanje zakonom propisane kvalitete obrade otpadnih voda.[14] Porastom korištenja kemikalija u deterdžentima, sredstvima za čišćenje, lijekovima, pesticidima i mnogim drugim područjima, raste potreba za istraživanjima novih procesa obrade otpadnih voda. Većina navedenih tvari je toksična te izravno šteti ribama i vodenim biomima, a time i čovjeku. Neke mogu biti otrovne i pri vrlo niskim koncentracijama dok druge mogu dovesti do promjene okusa i mirisa vode. Većina ih se ne može ukloniti standardnim postupcima obrade te se uvode napredni oksidacijski procesi. Oni su učinkovita alternativa konvencionalnim postupcima obrade vode jer pokazuju velik

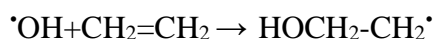
potencijal za uklanjanje brojnih onečišćivala kako u homogenim, tako i u heterogenim sustavima. [15]

Naprednim oksidacijskim procesima (engl. *advanced oxidation processes*, AOPs) smatraju se procesi u kojima se organska tvar oksidira hidroksilnim radikalima pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi. Odvijaju se pri blagim reakcijskim uvjetima. Njihova učinkovitost ovisi o brzini stvaranja slobodnih radikala i vremenu kontakta između radikala i organskih spojeva. Karakterizira ih izrazito destruktivna priroda koja rezultira djelomičnom ili potpunom mineralizacijom organskih tvari te uklanjanjem nekih toksičnih metala koji su prisutni u otpadnim vodama, što im daje prednost nad klasičnim kemijskim procesima obrade otpadnih voda. Smatra se i da tehnologije koje se temelje na AOP-ima ne stvaraju otpad ili je njegova količina vrlo mala. Kao oksidacijska sredstva se upotrebljavaju: zrak, kisik, ozon, vodikov peroksid, a proizvodnja radikala se ostvaruje pomoću: katalizatora, UV-zračenja, mikrovalova, ultrazvuka ili kombinacija. Glavni nedostatak karakterističan za sve AOP procese su visoki troškovi održavanja, što im ograničava širu praktičnu primjenu ovih izuzetno učinkovitih tehnologija. [8], [9]

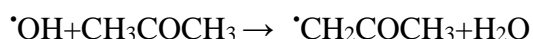
Slobodni radikali nastaju procesima oksidacije, tj. prijelazom jednog ili više elektrona s redukcijskog sredstva na oksidacijsko sredstvo. Slobodnim radikalom se smatra svaka kemijska vrsta (atom ili skupina) koja ima jedan nespareni elektron ili više njih pa su zbog toga vrlo nestabilni i vrlo reaktivni. To mogu biti električni nabijeni ioni poput superoksidnog radikal aniona  $O_2^{\cdot -}$ , ili nenabijene vrste kojima pripada hidroksilni radikal  $HO\cdot$ . Kako nisu svi radikali izrazito reaktivni, njihovo poboljšanje se ostvaruje dovođenjem energije u obliku kvanta niskovalnog UV zračenja. Da bi se primijenili napredni oksidacijski procesi mora doći do formiranja jakih oksidacijskih vrsta te nakon toga njihove naknadne reakcije s raznim onečišćivalima u vodi.

Reakcije hidroksilnih radikala prikazane su sljedećim jednadžbama:

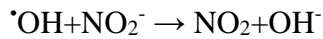
1. Reakcije adicije koje se odvijaju na alifatskim i nezasićenim alifatskim spojevima:



2. Reakcije oduzimanja vodikovog atoma koje se odvijaju na zasićenim i mnogim nezasićenim spojevima:



### 3. Transfer (oduzimanje) elektrona:



Za dobivanje  $\cdot\text{OH}$  radikala na raspolaganju imamo ne-fotokemijske i fotokemijske metode. Poznate su četiri metode za dobivanje hidroksil radikala bez upotrebe svjetlosne energije a to su ozonizacija pri povišenom pH (>8,5),  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (perokson) postupak,  $\text{O}_3$ /katalizator te Fentonov proces ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). [16]

Kod  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  postupka postoje dva mehanizma reakcije ozona. To su indirektna i direktna oksidacija. Koji će proces prevladati ovisi o uvjetima njegove provedbe, tj. pH, temperaturi i kemijskom sastavu vode. Indirektnom oksidacijom ozon se, kao vrlo jaki oksidans, u vodi raspada na hidroksil radikale koji su jače oksidacijsko sredstvo od ozona. Kod direktne oksidacije ozon reagira selektivno sa spojevima koji imaju funkcionalne grupe kao što su nezasićeni i aromatski ugljikovodici s hidroksilnim, amino i drugim grupama. Kao prednosti procesa mogu se izdvojiti uspješno uklanjanje lošeg mirisa, boje i anorganskih tvari te razaranje organske tvari prisutne u otpadnim vodama. Nedostatci ozonizacije su relativno visoki investicijski troškovi, potrošnja energije za stvaranje ozona, te mogućnost stvaranja potencijalno opasnih međuprodukata, ako voda sadrži ione broma, klora i joda. [9]

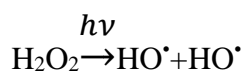
Uspoređujući proces ozonizacije pri povišenom pH i  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  postupak, povoljniji je perokson postupak jer vodikov peroksid u ozoniziranim vodenim otopinama unaprjeđuje raspad ozona u kojem nastaju hidroksilni radikali. Perokson postupak je učinkovit u razgradnji kloriranih organskih spojeva kao što su trikloreten i tetrakloreten. Primjenjuje se nakon dezinfekcije pitke vode klorom, jer se u oksidaciji s OH radikalima mogu razgraditi nastali trihalometani. Koristi se i za razgradnju pesticida te spojeva koji doprinose neugodnom mirisu i okusu vode. Sustav ozon/katalizator se pokazao boljim za smanjenje ukupnog organskog ugljika i kemijske potrošnje kisika u otpadnim vodama, u odnosu na proces ozonizacije s povišenim pH. U odnosu na dosad navedene procese, Fentonov proces je zanimljiv, jer je željezo dostupan i ne toksičan element, a vodikov peroksid jednostavan za rukovanje i ekološki prihvatljiv.[16]

U fotokemijske metode ubrajamo sljedeće procese:  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , foto Fentonov i njemu slične procese, fotokatalitičku oksidaciju ( $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ).



Oksidacija organskih tvari vodikovim peroksidom ili ozonom ne rezultira ugljikovim dioksidom i vodom, kao krajnjim produktima reakcije. Zbog toga se reakcije nadopunjuju upotrebom UV zračenja. Prema prvom zakonu fotokemije (princip fotokemijske reakcije), samo ono svjetlo koje molekula apsorbira može dovesti do fotokemijskih promjena u toj molekuli. Kod obrade voda najzanimljivije za primjenu je UV zračenje u području UV-C (200-280 nm), jer onečišćivala i drugi otopljeni anorganski spojevi u vodi, apsorbiraju zračenje u tom dijelu UV spektra. Značajna je i primjena vakuumnog UV područja (100-200 nm) jer voda apsorbira zračenje iz tog dijela spektra. Pri tome nastaju reaktivne vrste koje mogu sudjelovati u razgradnji otopljenih tvari u vodi. I organski spojevi apsorbiraju u vakuuskom UV području, ali zbog velike molarne koncentracije vode u odnosu na koncentracije otopljenih onečišćivala, glavninu vakuumnog UV zračenja apsorbira voda. Apsorpcijski spektar neke tvari će ovisiti o molekularnoj strukturi tvari koja apsorbira UV zračenje i o interakciji te tvari i otapala. Prema drugom fotokemijskom zakonu, svaki foton može izazvati kemijsku reakciju samo jedne molekule pobuđene apsorpcijom fotona. Pobuđena molekula može nastaviti dalje reagirati ili se vratiti u osnovno stanje, a to će ovisiti o trajanju pobuđenog stanja i mogućim intramolekulskim i intermolekulskim interakcijama u sustavu. Primjena fotokemijskih metoda omogućuje selektivno uvođenje energije u spojeve.[15],[16]

Jedna od najstarijih naprednih oksidacijskih tehnologija je UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tehnologija. Primjenjuje se za uklanjanje onečišćivala u industrijskim otpadnim vodama, poput kloriranih organskih alifatskih i aromatskih spojeva, fenola, pesticida i raznih bojila. Dolazi do fotolitičkog cijepanja veza vodikovog peroksida pri čemu nastaju dva hidroksilna radikala po jednom apsorbiranom fotonu. Reakcija koja to prikazuje :



Brzina fotolize H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u vodenim otopinama raste s porastom pH vrijednosti zbog većeg udjela HO<sub>2</sub><sup>-</sup> iona. Najčešći izvor UV zračenja u UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sustavima su živine svjetiljke. Ispunjene su mješavinom plinova koja se nalazi pod niskim tlakom od nekoliko stotina paskala.[15]

UV/O<sub>3</sub> postupak omogućuje kompletnu mineralizaciju organskih tvari s kratkim molekulskim lancima kao što su oksalna kiselina i mravlja kiselina, a razvijen je 80-tih godina prošlog stoljeća za obradu otpadnih voda s povišenim sadržajem cijanida. Postupak je teško primjenjiv kod većih mjerila, ali se može uspješno koristiti pri manjim mjerilima.

Uspoređujući procese, prednost UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> metode nad UV/O<sub>3</sub> metodom i perokson postupkom (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pronalazimo u obradi voda s povišenim sadržajem bromida, jer ne dolazi do stvaranja bromatnog aniona. Dodavanjem vodikovog peroksida u UV/O<sub>3</sub> proces, ubrzavamo raspad ozona i time pospješujemo nastajanje hidroksilradikala. Od fotokemijskih metoda na raspolaganju još imamo i fotokatalitičku oksidaciju. Njome možemo razgraditi većinu toksičnih kemikalija. Kod ove metode veliki utjecaj na reakcije ima pH koji je povezan s površinskim stanjem poluvodiča i disocijacijom organskih onečišćivala. Metoda se pokazala primjenjivom i u mnogim pilot postrojenjima.

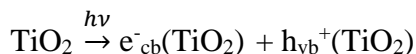
Svi dosad navedeni napredni oksidacijski procesi imaju važnu ulogu i uvode se kao nove tehnologije pri obradi voda za piće. Pri odabiru metode potrebno je procijeniti efikasnost, cijenu i moguće popratne pojave. Konačna odluka se može donijeti tek nakon prethodno obavljenog laboratorijskog testa.[15]

### **2.3.1. Fotokataliza**

Fotokataliza je tehnologija koja se sve više koristi za obradu voda i zraka. Definira se kao ubrzanje fotoreakcije u prisutnosti fotokatalizatora. U posljednje vrijeme se istražuje utjecaj poluvodičkih materijala kao katalizatora na uklanjanje organskih i anorganskih vrsta iz vodene ili plinovite faze. Kao pokretač reakcije se koristi izvor svjetla, najčešće UV-A (ali moguće je i Sunčevo zračenje) u kombinaciji s poluvodičkim materijalom. Primjena odgovarajućeg izvora svjetla omogućava nastajanje parova elektron-šupljina, koji imaju ključnu ulogu u mehanizmu fotokatalitičke reakcije. Katalizator može provoditi usporedno reakcije oksidacije i redukcije. Ova metoda je naprednija u odnosu na konvencionalne metode uklanjanja organskih supstrata iz okoliša jer se procesom postepeno razgrađuje molekula onečišćujuće tvari, katalizator ostaje nepromijenjen te ne nastaje dodatni mulj potreban za zbrinjavanje. To omogućava znatnu uštedu i jednostavniji rad korištene opreme. Još jedna od značajki procesa je da se onečišćujuća tvar čvrsto veže za površinu katalizatora te tako proces radi i pri vrlo niskim koncentracijama. Zbog toga proces rezultira značajnim uštedama vode i smanjenim troškovima proizvodnje.[15]

Elektronska struktura poluvodiča se sastoji od popunjene valentne i prazne vodljive vrpce. One su odijeljene zabranjenom zonom, energijskim područjem koje ne sadrži dopuštene energetske nivoe za elektrone. Kada se poluvodički materijal, kao što je TiO<sub>2</sub> izloži djelovanju

energije fotona  $h\nu$ , koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča, elektron se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaju elektron-šupljina parovi. Jednadžba koja to prikazuje:

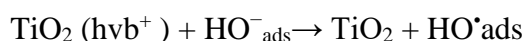
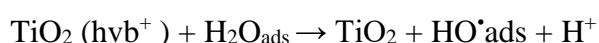


pri čemu cb označava vodljivu vrpcu, a vb valentnu vrpcu.

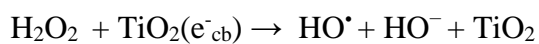
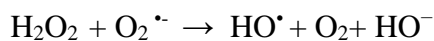
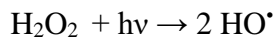
Čestice poluvodičkog materijala mogu djelovati kao elektron donor i elektron akceptor na molekule u okružujućem mediju. Šupljine valentne vrpce su vrlo oksidirajuće, dok su šupljine vodljive vrpce vrlo reducirajuće. Na vanjskoj površini pobuđeni elektroni i šupljine ulaze u redoks reakcije s adsorbiranim molekulama vode, hidroksidnim ionom, organskim spojevima ili kisikom. Oksidacijom vode ili hidroksidnog iona nastaje vrlo jak oksidans, hidroksil radikal ( $\bullet\text{OH}$ ). Njegov oksidacijski potencijal u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu iznosi 2.8V, dok druge supstance koje se koriste za pročišćavanje vode imaju manje potencijale: ozon (2.07 V),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1.78 V),  $\text{HOCl}$  (1.49 V) te klor (1.36 V). Hidroksil radikal je najvažniji radikal nastao  $\text{TiO}_2$  fotooksidacijom. On vrlo brzo djeluju na onečišćenja koja su na površini katalizatora ili u otopini. Važna uloga imaju i elektroni vodljive vrpce koji reduciraju adsorbirani  $\text{O}_2$  u  $\text{O}_2^-$ . To sprječava rekombinaciju elektrona sa šupljinama i omogućava stvaranje kisikovih radikala (superoksidni anion) koji također mogu djelovati na onečišćujuće tvari. [15],[17]

Heterogena fotokataliza uključuje sljedeće stupnjeve, a to su: difuzija reaktanta do površine katalizatora, apsorpcija kvanta zračenja na površini fotokatalizatora, fizička adsorpcija ili kemisorpcija barem jednog reaktanta na aktivnom centru, nastajanje parova elektron-šupljina, reakcija na površini fotokatalizatora, desorpcija produkta s površine katalizatora te prijenos produkata s površine katalizatora u masu fluida međufaznom difuzijom. Reakcija na površini fotokatalizatora je složen stupanj koji uključuje nastajanje aktiviranih kompleksa te konačnih produkata. [17]

Hidroksilni radikali mogu nastati na dva načina. Reakcijom šupljina valentne vrpce s adsorbiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini  $\text{TiO}_2$ .



Donorske molekule, poput molekula vode će apsorbirati i reagirati sa šupljinama valentne vrpce, dok će molekularni kisik kao elektron-akceptor apsorbirati i reagirati s elektronima vodljive vrpce. Kisik zatim s elektronima tvori superoksidni ion,  $O_2^{\cdot -}$  koji dalje reagira s vodikovim atomima tvoreći  $HO_2^{\cdot}$ , pomoću kojeg se daljnjim reakcijama može formirati  $H_2O_2$ . Fotolizom nastalog vodikovog peroksida mogu nastati dodatni hidroksilni radikali:[15]



Fotokatalizator je materijal koji mijenja red kemijske reakcije kad se izloži djelovanju svjetlosnog zračenja. Na raspolaganju je mnogo poluvodičkih materijala koji se mogu koristiti kao fotokatalizatori, a neki od njih su :  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$ .

Idealan fotokatalizator trebao bi zadovoljiti sljedeća svojstva:[18]

1. fotoaktivnost pod vidljivim zračenjem,
2. biološka i kemijska inertnost,
3. otpornost prema fotokoroziji,
4. pogodan za vidljivu i UV svjetlost,
5. jeftin,
6. netoksičan.

Postoji više vrsta reaktora u kojima se može provoditi fotokataliza, što većinom ovisi o zahtjevima i uvjetima u kojima se provodi eksperiment. Postoje reaktori s katalizatorom u obliku suspenzije i u obliku tankog filma. Češći su oni u obliku suspenzije jer su efikasniji zahvaljujući većoj dodirnoj površini sa supstratima. To omogućava većem broju fotona doticaj s katalizatorom te veći adsorpcijski kapacitet. Mogu raditi šaržno ili kontinuirano. Protoci oksidansa i temperatura se mogu lako pratiti, a svjetlosni izvor može biti jedan ili više njih.

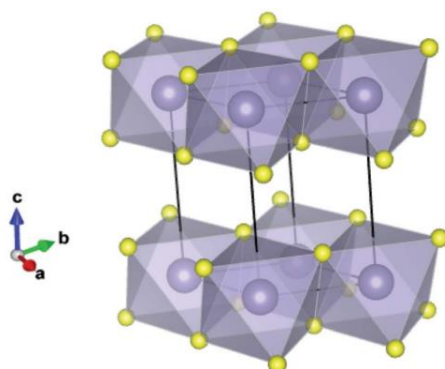
Primjenu fotokatalize nalazimo kod uklanjanja tragova metala iz vode. Za dobru kvalitetu vode bitno je ukloniti toksične metale poput žive, kroma i olova. Koristi se i za razgradnju organskih tvari kao što su alkoholi, karboksilne kiseline, derivati fenola, klorirani aromati u

neškodljive produkte, ugljikov dioksid, vodu i jednostavne mineralne kiseline. Poput organskih tvari i neke anorganske tvari su podložne fotokemijskoj pretvorbi na površini katalizatora pa se razgraditi mogu bromati, klorati, azidi, halogenidni ioni, dušikov oksid, sumpor. [18]

### 2.3.1.1. SnS<sub>2</sub> fotokatalizator

Korištenje fotokatalitičke razgradnje, kao metode za uklanjanje onečišćujućih tvari iz vode, zahtjeva upotrebu netoksičnih, dostupnih i lako umnoživih materijala. Fotokatalizatori koji mogu apsorbirati vidljivu svjetlost su napredniji, jer ona čini oko 43% sunčevog spektra, te tako imaju širi raspon djelovanja i možemo u potpunosti iskoristiti Sunčevo zračenje. Poluvodički metalni sulfidi pripadaju važnoj vrsti fotokatalitičkih i fotonaponskih materijala. Jedan od trenutno najvažnijih sulfida metala u fotokatalizi je kositrov disulfid (SnS<sub>2</sub>). Pripada n-tipu poluvodiča, a karakterizira ga heksagonalna kristalna struktura prikazana slikom 2. koja se sastoji od trostrukog sloja S-Sn-S, u kojoj se atomski slojevi drže pomoću slabih van der Waalsovih interakcija. Zbog toga se SnS<sub>2</sub> može lako cijepati i tvoriti različite morfološke oblike poput strukture grafena, kuglica, nanocjevčica i nanožica. [19]

Njegove prednosti su što nije otrovan, elementarne komponente su mu dostupne, jeftine i netoksične, a kemijski je stabilan u kiselim i neutralnim vodenim otopinama. Atraktivan je i obećavajući fotokatalizator jer ima malu širinu zabranjene zone (2,2-2,35 eV), može apsorbirati fotone na višim valnim duljinama te biti aktiviran vidljivim zračenjem. Time ostvaruje veliki potencijal za razgradnju organskih onečišćivala.



**Slika 2.** Struktura SnS<sub>2</sub>, ljubičaste kuglice su atomi kositra a žuto sumpora. [20]

## 2.4. Statističko planiranje eksperimenta

Planiranje eksperimenta je metodologija koja se koristi za analizu utjecaja različitih faktora na svojstva procesa. Time se olakšava donošenje zaključaka o promatranim problemima. Važno je kod kvantitativnih istraživanja, posebno pri ispitivanju i uspoređivanju djelovanja više faktora istovremeno. Određuju se problemi i ciljevi eksperimenata, te odabiru faktori koji bi mogli značajnije utjecati na karakteristike procesa. Planiranjem se postižu bolji rezultati s manjim brojem ponavljanja eksperimenata, smanjuju se troškovi procesa i utjecaj slučajnih faktora na rezultate istraživanja. Temelji se na razvijanju matematičkih modela kojima će se predvidjeti utjecaj ulaznih na izlazne odzive. Odabir metode koja će se koristiti pri radu ovisi o ciljevima eksperimenata i broju čimbenika koje treba istražiti.

Metoda odzivne površine (engl. *Response Surface Methodology*, RSM) je sažetak matematičkih i statističkih metoda kojima se modeliraju i analiziraju utjecaji nekoliko faktora (nezavisne varijable) na promatrani odziv. Metoda za cilj ima određivanje optimalnih uvjeta procesa i sustava, ili utvrđivanje područja faktora u kojem su radne specifikacije ili ograničenja zadovoljena. Osnovna ideja metodologije odzivne površine jest dobiti odnos utjecajnih (nezavisnih) faktora na zavisnu varijablu (odziv) kroz odzivnu funkciju. Obično se koristi polinom nižeg reda. Ako je odziv moguće dobro modelirati linearnom funkcijom, tada je aproksimacijska funkcija model prvog reda. U slučaju da postoji nelinearnost i da linearna funkcija nije odgovarajuća aproksimacija odziva, potrebno je koristiti polinom višeg stupnja. Regresijski koeficijenti se procjenjuju minimiziranjem zbroja kvadrata pogrešaka. Odzivna površina se prikazuje grafički u cijelom eksperimentalnom području. [21]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Kemikalije

Tijekom izrade eksperimentalnog dijela ovoga rada korištene su kemikalije prikazane tablicom 1.

**Tablica 1.** Popis korištenih kemikalije tijekom izrade eksperimentalnog dijela:

Naziv	Molekulska formula	Proizvođač	Čistoća
acetonitril	CH <sub>3</sub> CN	J.T. Baker, SAD	HPLC
borna kiselina	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Kemika, Hrvatska	p.a.
fosforna kiselina	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Fluka, SAD	85%
Fmoc klorid	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich, SAD	97%
metanol	CH <sub>3</sub> OH	J.T. Baker, SAD	HPLC
memantinhidroklorid	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> ClN	Pliva, Hrvatska	API
MKN-SnS-900	SnS <sub>2</sub>	MK Impex, Kanada	99,5%
natrijev hidroksid	NaOH	Kemika, Hrvatska	p.a.
Levasil	SiO <sub>2</sub>	Obermeier, Njemačka	-
perklorna kiselina	HClO <sub>4</sub>	Kemika, Hrvatska	60%, p.a.
sumporna kiselina	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kemika, Hrvatska	96%, p.a.
tetraetilortosilikat	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich, SAD	≥99,0%, p.a.
titanijevizopropoksid	Ti[OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich, SAD	≥97%

#### 3.2. Instrumenti i oprema

Od analitičke opreme korišten je tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti, analizator ukupnog organskog ugljika.

Kromatografski sustav LC-10, Shimadzu, Japan, sastojao se od:

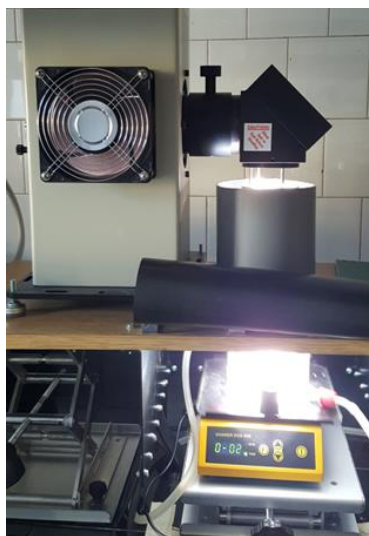
- SIL-10AF automatskog uzorkivača,
- DGU-14 otplinjača,
- dvije LC-10ADVP pumpe,
- SPD-M10AVP UV-DAD detektora.



**Slika 3.** Tekućinski kromatograf Shimadzu LC-10.

Analizator ukupnog organskog ugljika korišten u radu je TOC V, Shimadzu, Japan. Spektrofotometar EZ 201, PerkinElmer, SAD korišten je za određivanje vodikova peroksida.

Izvor simuliranog Sunčevog zračenja u eksperimentima je XBO 450W lampa, Osram, Njemačka, smještena u solar simulatoru, Oriol Newport, SAD. Solar simulator opremljen je s *airmass* AM1.5 filtrom, koji osigurava spektar zračenja sličan Sunčevom.



**Slika 4.** Tresilica s fotokatalitičkim reaktorom ispod Oriol Newport solar simulatora.

Od ostale opreme korištena je ultrazvučna kupelj EW-08848-15, Cole Parmer, SAD, za homogenizaciju sola korištenog u imobilizaciji filma. Za nanošenje imobiliziranih fotokatalitičkih filmova korišten je *spincoater* KW-4A, Chemat Technologies, SAD. Sušionik UN-55, Memmert, Njemačka korišten je za toplinsko fiksiranje filmova. MX-S *vortex* miješalica, Dragon Lab, Kina, koristila se tijekom derivatizacije memantina.



### 3.3. Imobilizacija fotokatalitičkog filma

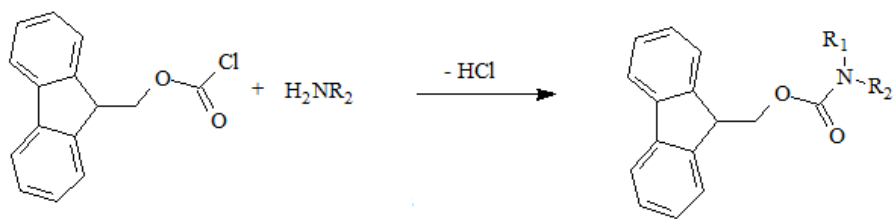
U ovom radu korišten je komercijalni nano-SnS<sub>2</sub> kao fotokatalizator, imobiliziran sol-gel tehnikom prema postupku iz literature. [22] Imobilizacija obuhvaća pripremu više solova, najprije TiO<sub>2</sub> prekursor sola, tzv. sol 1F. Priprema se hidrolizom titanijeva (IV) izopropoksida u vodi uz perkloratnom kiselinom kao katalizator. Sljedeći sol je 396W silikatni sol pripremljen kataliziranom hidrolizom tetraetilortosilikata u etanolu i vodi. Katalizator u hidrolizi tetraetilortosilikata je klorovodična kiselina. Konačni sol 397T priprema se u sljedećem omjeru prekursora:

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

Sol se miješa u trajanju od 5 minuta i potom se doda odvaga od 4 g SnS<sub>2</sub>. Potom se suspenziju homogenizira ultrazvučnom kupelji u trajanju od 5 min. Nakon homogenizacije, sol je spreman za imobilizaciju rotacijom, odnosno *spin-coatingom*. Imobilizacija se provodi pri 1500 o min<sup>-1</sup> u trajanju od 30 s.

### 3.4. Kromatografsko određivanje koncentracije memantina

Najčešće se analiti u tekućinskoj kromatografiji identificiraju na temelju specifične apsorbancije u UV/Vis spektru. Memantin nema kromofornih skupina koje bi omogućile detekciju pri većim valnim duljinama. Potrebno je napraviti postupak derivatizacije, kojom se kemijskom reakcijom veže spoj s kromofornim skupina na aminske skupine memantina. U tu svrhu koristi se fluoren-9-ilmektoksikarbonil klorid (Fmoc Cl).



**Slika 5.** Reakcija derivatizacijeamina s Fmoc Cl. [23]

Derivatizacija se izvodi u 0,1 M boratnom puferu (pH 10), dodatkom uzorka i alikvota Fmoc Cl otopljenog u acetonitrilu ( $c_{\text{Fmoc Cl}} = 0,02 \text{ M}$ ). Za potrebe derivatizacije izravno se u vialu doda alikvot od 500  $\mu\text{L}$  boratnog pufera, 250  $\mu\text{L}$  uzorka i potom 50  $\mu\text{L}$  otopine Fmoc Cl. Potom se vialo homogeniziraju na *vortex* miješalici u trajanju od 30 s. Nastali memantin-Fmoc Cl produkt razdvaja se od Fmoc Cl reagensa i razgradnih produkata fotokatalize na koloni Nucleosil C18 (250x4,6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ), Macherey-Nagel, Njemačka. Mobilna faza sastojala se od 80% metanola i 20% vodene otopine fosforne kiseline u vodi (pH 2) a protok mobilne faze iznosi je 1  $\text{mL min}^{-1}$ . Memantin je identificiran pri valnoj duljini  $\lambda = 265 \text{ nm}$ .

### 3.5. Eksperimentalni plan i provedba eksperimenta

Priprema otopine za eksperimente obuhvaća dodavanje alikvota  $\text{H}_2\text{O}_2$  u 90 mL otopine memantin hidroklorida i podešavanje pH otopine prema eksperimentalnom planu u tablici 5, nakon čeg se otopina kvantitativno prenosi u fotoreaktor.

**Tablica 2.** Matrica eksperimenata prema FFD eksperimentalnom planu:

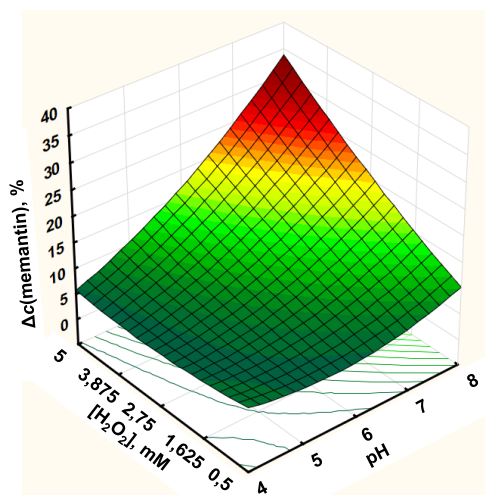
Eksp. br.	$X_1$	$X_2$	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ , mM
1	-1	-1	4	0,5
2	0	-1	6	0,5
3	1	-1	8	0,5
4	-1	0	4	2,75
5	0	0	6	2,75
6	1	0	8	2,75
7	-1	1	4	5
8	0	1	6	5
9	1	1	8	5

Eksperimenti se izvode u šaržnom fotoreaktoru, hlađen vodovodnom vodom kroz protočni plašt. Tresilica je tijekom eksperimenta namještena na brzinu od  $90 \text{ o min}^{-1}$ . Reaktor je tijekom prvih pola sata eksperimenta smješten u mraku, tijekom kojeg vremena se odvija uspostavljanje adsorpcijske ravnoteže u sustavu te stabilizacija naboja površine  $\text{SnS}_2$ . Nakon pola sata reaktor se osvjetljava zračenjem iz solar simulatora, čime fotokatalitička razgradnja memantina započinje. Reakcija se vodi ukupno 1h, a uzorci se uzimaju svakih 15 min.

Uzorci se filtriraju pomoću Chromafil Xtra, Macherey-Nagel, Njemačka filtara za špricu u čašicu, iz koje se uzima alikvot uzorka i dodaje u HPLC vialu u kojoj se već nalazi boratni pufer. Po završetku eksperimenta uzorci se derivatiziraju i analiziraju na HPLC-u.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U preliminarnim eksperimenta ustanovljeno je kako memantin nema značajan afinitet adsorpciji na  $\text{SnS}_2$ . Pri pH 8 adsorbiralo se tek  $4,4 \pm 1\%$  memantina a pri pH 4 tek  $1,5 \pm 0,6\%$ . Praktički možemo poistovjetiti uklanjanje u procesu s konverzijom. Iz dobivenih eksperimentalnih rezultata konstruirana je odzivna površina na slici 6.



**Slika 6.** Odzivna površina uklanjanja memantina u procesu solar/ $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ .

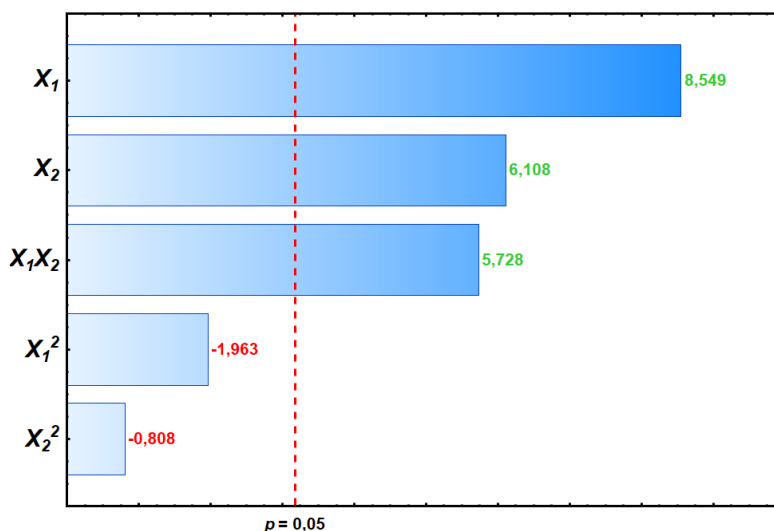
Najveće uklanjanje memantina ostvareno je pri 8 uz najveću koncentraciju vodikova peroksida. Uklanjanje memantina je izuzetno maleno pri drugim uvjetima, na što ukazuje odzivna površina. Ovakvu odzivnu površinu možemo objasniti složenom interakcijom površinskog naboja  $\text{SnS}_2$ , memantina te  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Površina sulfida se u kontaktu s vodom hidratizira, čime površina postaje električki nabijena. Ujedno moguće su i ireverzibilne redoks reakcije ako je prisutan otopljeni kisik, zbog termodinamičke nestabilnosti sulfida, uslijed kojih dolazi do oksidacije. Načelno pri  $\text{pH} < \text{pH PZC SnS}_2$  ( $\text{pH PZC} \approx 6,3$ ), površina je pozitivno nabijena protonacijom a pri  $\text{pH} > \text{pH PZC}$  površina je negativno nabijena hidroksilacijom. Ukoliko je  $\text{pH} < 10,7$ , memantin je prisutan u svom protoniranom obliku u otopini. Osnovni preduvjet povoljnih površinskih interakcija je postojanje elektrostatskih privlačenja, koja su moguća tek pri višim pH. Tek tada fotokatalizator može izravno oksidirati organsku tvar. S obzirom na razmjerno malu adsorpciju memantina pri pH 8, možda je pri temperaturi od  $25\text{ }^\circ\text{C}$  adsorpcija termodinamički nepovoljan proces, što bi trebalo naknadno istražiti. Izuzev adsorpcije i razgradnje na površini, možemo očekivati razgradnju memantina hidroksilnim radikalima koji mogu nastajati oksidacijom vode fotogeneriranim šupljinama na

površini SnS<sub>2</sub>, međutim čini se kako se taj mehanizam ne odvija u znatnoj mjeri. Međutim zašto pri ostalim uvjetima ne dolazi do primjetne razgradnje memantina u trajanju fotokatalitičke obrade od 60 min možemo objasniti s više razloga:

- i. površina SnS<sub>2</sub> pasivira se u fotokatalitičkom smislu površinskom oksidacijom SnS<sub>2</sub>u SnO<sub>2</sub>,
- ii. rekombinacija fotogeneriranih naboja u SnS<sub>2</sub> je izuzetno brza, stoga je učinkovitost procesa odnosno kvantna učinkovitost mala.

Pri visokom pH moguće je nastajanje Sn iz SnO<sub>2</sub>, prema Pourbaixovom dijagramu. Metalni kositar mogao bi doprinijeti fotokatalizi poput svojevrsne modifikacije koja omogućava bolji prijenos elektrona u vodljivu vrpcu fotokatalizatora i učinkovitije stvaranje hidroksilnih radikala. Stalno nastajanje fotogeneriranih elektrona moglo bi povećati stabilnost nastalog kositra, usprkos djelovanju vodikova peroksida. Toj pretpostavci ide u prilog povećanje fotokatalitičke aktivnosti povećanjem koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Konkretni doprinosi pojedinih parametara modela prikazani su slikom 7. Za eksperimentalnu validaciju tih hipoteza, potrebno je analizirati fotokatalizator XPS (engl. *X-ray photon electron spectroscopy*) tehnikom a u drugom slučaju potrebna je analiza EPS-om (engl. *electron phenomenological spectroscopy*), dvjema tehnikama koje su nam trenutno nedostupne.

Pri višim pH je i adsorpcija memantina na površinu veća pa postoji i izravan doprinos oksidacije memantina šupljinama. Utjecaj pojedinačnih parametara na učinkovitost procesa prikazan je slikom 7.



**Slika 7.** Pareto dijagram utjecaja procesnih parametara na razgradnju memantina solar/SnS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom.

Pareto dijagram pokazuje kako je pH ( $X_1$ ) najutjecajni parametar, a utjecajni su još koncentracija peroksida ( $X_2$ ) i linearni faktor ( $X_1X_2$ ). Nadalje prema analizi varijance u tablici 6, model razgradnje je signifikantan.

**Tablica 3.** Analiza varijance (ANOVA) modela za razgradnju memantina solar/SnS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom:

Kodirani parametar	ANOVA				
	SS	df	MSS	F	p*
<b>Model</b>	720,86	5	144,17	29,54	0,0094
$X_1$	356,66	1	356,66	73,08	0,0034
$X_1^2$	18,81	1	18,81	3,85	0,1444
$X_2$	182,05	1	182,05	37,30	0,0088
$X_2^2$	18,81	1	18,81	3,85	0,14444
$X_1X_2$	160,15	1	160,15	32,81	0,0106
<b>ostatak</b>	14,64	3	4,88		
<b>ukupno</b>	735,50	8			

\* $p < 0,05$  indicira kako je model ili parametar signifikantan

Signifikantnost međuutjecajnog parametra ukazuje na potencijalni sinergijski učinak u pretpostavci. Jednadžba modela procesa glasi:

$$Y = 9,93 + 7,71X_1 + 5,51X_2 + 3,07X_1^2 + 1,26X_2^2 + 6,33X_1X_2$$

Jednadžba modela također ukazuje na sinergistični učinak.

Sadržaj ukupnog organskog ugljika nakon eksperimenata nije se znatno mijenjao, odnosno mineralizacija memantina pri ispitivanim uvjetima i istraživanom trajanju je zanemariva.

## 5. ZAKLJUČAK

Konverziju možemo poistovjetiti s dosegom uklanjanja memantina u procesu uslijed male adsorpcije memantina na  $\text{SnS}_2$ . Učinkovitost razgradnje memantina ovisi u velikoj mjeri o pH i koncentraciji peroksida. Ustanovljeno je kako je razgradnja u uvjetima mimo pH 8 uvelike ograničena. Recimo pri pH 8 i  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$  uklonjeno je 34,78% memantina u trajanju od 1h dok je pri pH 4 i  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mM}$  uklonjeno tek 5,71% memantina. Pogodan učinak visokog pH i  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  možemo obrazložiti kemijskim promjenama površine  $\text{SnS}_2$ , odnosno razgradnjom  $\text{SnS}_2$  u Sn. Metalna vodljivost Sn povećava učinkovitosti separacije fotogeneriranih naboja, pri tome povećavajući brzinu razgradnje  $\text{H}_2\text{O}_2$  kojom se generiraju dodatni hidroksilni radikali. Uostalom pri pH 8 površina  $\text{SnS}_2$  je negativno nabijena, što ima povoljan učinak na elektrostatsko privlačenje memantina površini, omogućujući znatno kraći put OH radikala u otopini te potencijalno omogućavajući izravnu oksidaciju memantina fotogeneriranim šupljinama.

## LITERATURA:

- [1] A. Štrkalj, „Onečišćenje i zaštita voda”, Interna skripta, Metalurški fakultet, Sisak, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
- [2] P. K. Goel, *Water Pollution: Causes, Effects and Control*, New Age International Publishers, New Delhi, 2011., str. 1-9.
- [3] P. F. M. Njeruh, „BSC . FISHERIES AND AQUACULTURE MANAGEMENT Introduction :,” str. 1–12.
- [4] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M. S. Gürses, *Green Technologies for Wastewater Treatment*, Springer, London, 2016., str.19-62.
- [5] D. Vujević, A. Mikić, S. Lenček, D. Dogančić, S. Zavrtnik, V. Premur, „ Inženjerstvo okoliša,” 1 (2014), 25-31.
- [6] <http://www.conserve-energy-future.com/sources-and-causes-of-water-pollution.php>  
(pristup svibanj 2017)
- [7] C. P. L. Grady, G. T. Daigger, H. C. Lim, „Biological wastewater treatment,” *Hazard. Waste*, 19 (1999).
- [8] M. Periša, S. Babić, „Farmaceutici u okolišu,” *Kem. u Ind.*, 65 (2016), 471–482.
- [9] R. P. Udk, S. Zrn, Z. Maruli, „Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije,” , 24 (2016), 119–136.
- [10] B. Roig, *Pharmaceuticals in the Environment*, EEA, Copenhagen, 1 (2010), 1-20.
- [11] V. Vrčec, „Farmakoeкологија – okolišna sudbina lijekova,” *Kem. u Ind.*, 66(2017) 135–144.
- [12] E. Dominguez, T. Y. Chin, C. P. Chen, T. Y. Wu, „Management of moderate to severe Alzheimer’s disease: Focus on memantine,” *Taiwan. J. Obstet. Gynecol.*, 50 (2011), 415–423.
- [13] <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+7327>  
(pristup srpanj 2017)
- [14] H. Juretić, „Napredni Oksidacijski Postupci U Obradi Brodskih Balastnih Voda”,Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, Sveučilište u Zagrebu, 2007.
- [15] C. Statement, „Primer for Municipal Wastewater Treatment Systems,” *Master thesis*, 22 (2004), 40-55.
- [16] S. Atalay, G. Ersöz, „Advanced Oxidation Processes,” *Nov. Catal. Adv. Oxid.*, 2016., str.23–34.
- [17] F. Jović, V. Tomašić, „Heterogena fotokataliza: Osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka,” *Kem. Ind.*, 60 (2011), 387–403.



- [18] R. Al-Rasheed, „Water Treatment By Heterogeneous Photocatalysis an Overview,” *4th SWCC Acquir. Exp. Symp.*, 2005., str.1–14.
- [19] M. Li, E. Liu, H. Hu, S. Ouyang, H. Xu, D. Wang, „Surfactant-Free Synthesis of Single Crystalline SnS<sub>2</sub> and Effect of Surface Atomic Structure on the Photocatalytic Property,” *Int. J. Photoenergy*, 2014 (2014), 1–7.
- [20] Z. Wu, Y. Xue, Y. Zhang, J. Li, T. Chen, „SnS<sub>2</sub> nanosheet-based microstructures with high adsorption capabilities and visible light photocatalytic activities,” *RSC Adv.*, 5 (2015), 24640–24648.
- [21] <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/pri.htm> (pristup srpanj 2017)
- [22] M. Kete, E. Pavlica, F. Fresno. Highly active photocatalytic coatings prepared by a low-temperature method. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23 (2016), 17982-17994.
- [23] <http://www.biosyn.com/tew/amino-acid-analysis-overview.aspx> (pristup 11.9.2017.)

## **ŽIVOTOPIS:**

████████████████████ 2009. godine upisala Prirodoslovno-matematičku gimnaziju u Požegi, maturirala 2014. godine s odličnim uspjehom. 2014. godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer kemijsko inženjerstvo. Stručnu praksu odradila u Zavodu za javno zdravstvo Požeško-slavonske županije.