

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

LUCIJA RAKITNIČAN

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

LUCIJA RAKITNIČAN

FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA MEMANTINA U VODI POD SIMULIRANIM  
SUNČEVIM ZRAČENJEM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc.dr.sc. Hrvoje Kušić

Članovi ispitnog povjerenstva doc.dr.sc. Hrvoje Kušić

prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

dr. sc. Jozefina Katić

Zagreb, rujan 2017.

Eksperimentalni 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 svom mentoru i voditelju rada doc. dr. sc. Hrvoju Kušiću što mi je omogućio raditi završni rad na ovom zavodu, na uloženom vremenu i trudu te savjetima u izradi završnog rada.*

*Posebno zahvaljujem Marinu Kovačiću mag. ing. cheming na neizmjernej pomoći pri izradi završnog rada.*

*Najveća zahvala ide mojim roditeljima, dečku i prijateljima na velikoj podršci tijekom cijelog mog školovanja.*

## SAŽETAK

Farmaceutici predstavljaju veliku opasnost ako se u okoliš ispuštaju u prevelikim i nedozvoljenim količinama. Mogu narušiti prirodnu ravnotežu, utjecati na život biljaka i životinja pa samim time i na život ljudi. Zato se u današnje vrijeme počela pridodavati veća pažnja istraživanjima koja su vezana za uklanjanje farmaceutika iz okoliša kako ne bi došlo do neželjenih posljedica. Farmaceutici su otkriveni u različitim ekološkim sredinama diljem svijeta; u otpadnim vodama postrojenja za obradu otpadnih voda, te u površinskim, podzemnim i pitkim vodama. Memantin je vrlo postojan u okolišu, teže ga je detektirati, a isto tako i ukloniti iz okoliša. Kako bi se riješio taj problem potrebno je razviti nove tehnologije koje mogu u potpunosti ukloniti ili uništiti njegovu aktivnost. Cilj ovog istraživanja bio je procijeniti mogućnosti naprednih oksidacijskih procesa, posebno fotooksidativnih za razgradnju memantina u solar/ $\text{TiO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  procesu. U ovom eksperimentu  $\text{TiO}_2$  (titanijev dioksid) korišten je kao fotokatalizator gdje je bio imobiliziran na stakleni nosač. Ispitan je utjecaj pH i koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  na brzinu razgradnje memantina, korištenjem punog faktorskog plana i metode odzivnih površina (RSM). Zamijećeno je da uklanjanju memantina pogoduje visok pH, a eksperimentalni rezultati ukazuju kako koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  igra znatno manju ulogu u učinkovitosti fotokatalitičke razgradnje memantina.

**Ključne riječi :** farmaceutici, memantin, titanijev dioksid, napredni oksidacijski proces, pH

## **ABSTRACT**

The pharmaceuticals represent a great danger if they are released into the environment in excessive and unacceptable quantities. They can infringe the natural balance, affect the lives of plants and animals, and also the lives of people. So nowadays, more attention has been paid to research that is related to the removal of pharmaceuticals from the environment so as to avoid undesirable consequences. Pharmaceuticals have been discovered in various ecological environments around the world; in sewage treatment plants for wastewater treatment, and in surface, underground and drinking water. Memantine is very persistent in the environment, it is more difficult to detect it, and also remove it from the environment. To solve this problem, it is necessary to develop new technologies that can completely eliminate or destroy its activity. The aim of this study was to evaluate the possibilities of advanced oxidation processes, especially photochemical degradation of memantine in solar/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  process. In this experiment,  $\text{TiO}_2$  was used as a photocatalyst where it was immobilized on a glass carrier. The effect of pH and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on memantine degradation rate was investigated, using full factor plan and RSM. It has been noted that removal of memantine favors high pH, and experimental results indicate that  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration plays a much smaller role in the photocatalytic degradation of memantine.

**Key words :** pharmaceuticals, memantine, titanium dioxide, advanced oxidation process, pH

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	3
2.1. Metode obrade otpadnih voda .....	3
2.1.1. Biološke metode .....	3
2.1.2. Fizikalne metode.....	4
2.1.3. Kemijske metode .....	5
2.2. Farmaceutici u okolišu.....	5
2.3. Napredni oksidacijski procesi.....	9
2.3.1. Fotokataliza .....	11
2.3.1.1. TiO <sub>2</sub> fotokatalizator .....	12
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 .....	24
LITERATURA : .....	25
ŽIVOTOPIS .....	26

## 1. UVOD

U današnje doba, voda je sastavni dio svakog segmenta ljudskog djelovanja. Ona predstavlja osnovu života. Rastom čovječanstva raste i potrošnja čiste vode te se stvaraju sve veće količine voda onečišćenih različitim organskim i anorganskim tvarima. Voda se smatra onečišćenom ako je količina otpadnih tvari u njoj veća od količine propisane standardom o kvaliteti vode ili ako se zbog vrste prisutnih otpadnih tvari ne može koristiti za određenu namjenu. Takve je vode uvijek prije ispuštanja u prijemnike potrebno pročititi kako bi se iz njih do određenog stupnja uklonile plivajuće, lebdeće i plutajuće tvari te koloidi. Onečišćenja koja su prisutna u otpadnim vodama bitno karakteriziraju njihova svojstva. [1]

**Tablica 1.** Neke vrste onečišćenja otpadnih voda i štetne posljedice [1]:

<b>VRSTE ONEČIŠĆENJA OTPADNIH VODA</b>	<b>ŠTETNE POSLJEDICE</b>	<b>OSTVARENA DRUŠTVENA KORIST OD PROČIŠĆAVANJA VODA</b>
<b>KRUPNI KRUTI MATERIJAL:</b> Papir,plastika	Neuredan krajolik,predstavlja opasnost po zdravlje ljudi i životinja	Ugodniji krajolik,nema opasnosti za zdravlje,okoliš postaje sigurni za rekreaciju i aktivnosti
<b>ORGANSKE TVARI:</b> otpaci hrane, fekalije,industrijski otpad	Zbog prisutnosti bakterija, smanjuje se količina otopljenog kisika u vodi pa se javljaju pomori riba i drugih organizama	Zaštita ribarstva i sportskog ribolova
<b>ULJA I MASTI</b>	Na površini se formira nepropusni tanki sloj koji smanjuje apsorpciju kisika iz atmosfere	Poboljšano otapanje kisika u vodi što pomaže održavanju vodene flore i faune
<b>NUTRIENTI:</b> dušik, fosfor i tragovi štetnih tvari	Djeluju kao gnojiva koja stimuliraju rast algi	Poboljšani i sigurniji uvjeti za uzgoj riba
<b>BAKTERIJE I VIRUSI</b>	Zaraze,bolesti	Sigurniji opći zdravstveni uvjeti školjka,riba i drugih organizama
<b>TOKSIČNE TVARI IZ INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA</b>	Uništenje vodene flore i faune,akumulacija štetnih tvari u mesu riba i školjaka	Poboljšani opći zdravstveni uvjeti

Kao referentno mjerilo kakvoće i prihvatljivosti korištenja vode za različite kućanske, gospodarske i druge namjene uzima se raspon vrijednosti saliniteta vode. Salinitet vode



provjerava se zbog prekomjernog sadržaja koncentracije otopljenih anorganskih soli koje ne udovoljavaju zdravstvenim standardima, a takvo izravno korištenje zaslanjene vode u djelatnostima u kojima je voda neophodan resurs može rezultirati neželjenim i ozbiljnim ekološkim, gospodarskim i društvenim posljedicama. [2]

Onečišćene vode različito utječu na okoliš. Otopljene organske tvari mogu potrošiti otopljeni  $O_2$  i utjecati na okus i miris vode. Otrovnne i toksične tvari akumuliraju se u vodenim organizmima te na taj način mogu utjecati na zdravlje ljudi.[3]

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. Metode obrade otpadnih voda**

Otpadne vode mogu biti različite po svome kemijskom sastavu i fizikalnim svojstvima te se zbog toga i različito obrađuju. Prema podrijetlu otpadne vode mogu se podijeliti na kućanske, industrijske i oborinske. One mogu biti slabo, srednje i jako opterećene. U otpadnoj vodi mogu biti prisutne različite organske i anorganske tvari koje utječu na njezina svojstva, boju, miris i okus. Otpadne vode različito utječu na okoliš. Otopljene organske tvari mogu potrošiti otopljeni O<sub>2</sub> razgradnjom pomoću mikroorganizmima (eutrofizacija) i time utjecati na kvalitetu vode. Prisutnost organskih tvari u uzorku otpadne vode utvrđuje se određivanjem biokemijske potrošnje kisika (BPK<sub>5</sub>) i kemijske potrošnje kisika (KPK). Pročišćavanje otpadnih voda je proces smanjenja onečišćenja do one količine kada one postaju bezopasne za život i ljudsko zdravlje i ne uzrokuju neželjene promjene u okolišu. Procesi pročišćavanja otpadne vode ovise o onečišćenjima koja se u njima nalaze i na taj način se i dijele na fizikalne, kemijske i biološke procese. [3]

#### **2.1.1. Biološke metode**

Osnovne vrste biološke obrade otpadne vode jesu aerobna i anaerobna. U aerobnu obradu otpadne vode spadaju biološka filtracija i sustavi s aktivnim muljem. U procesu s aktivnim muljem aerobni heterotrofni organizmi razgrađuju organsku tvar u otpadnoj vodi. Njihova svrha jest oksidirati otopljene biorazgradive organske tvari u aeracijskom bazenu i odvojiti odnosno flokulirati novonastalu biomasu od obrađenog toka. Otpadna voda se u bioreaktoru u prosjeku zadržava nekoliko sati dok se mikrobne stanice (biomasa) zadržavaju dulje vrijeme. U procesu biološke filtracije koriste se reaktori s biofilmom koji su punjeni inertnim materijalom (kamen, pijesak, čestice aktivnog ugljika) na čijoj se površini prijanjaju mikroorganizmi. [3]

Anaerobna obrada otpadne vode proces je koji se vodi uz pomoć anaerobnih bakterija bez prisutnosti kisika i ono se odvija u četiri stupnja. Prvi je korak hidroliza polimernih organskih spojeva do dugolančanih masnih kiselina. Anaerobne bakterije u ovom stupnju sintetiziraju izvanstanične enzime a pH vrijednost otpadne vode iznosi oko 7. U drugom koraku dolazi do razgradnje dugolančanih kiselina, a u trećem se odvija anaerobna oksidacija organskih

molekula nastalih u drugom stupnju. U zadnjem se stupnju odvija metanogeneza gdje anaerobni mikroorganizmi koji pripadaju domeni *Archaea* prethodno nastale produkte razgradnje prevode u bioplin (CH<sub>4</sub>). [3]

### 2.1.2. Fizikalne metode

Fizikalni procesi pročišćavanja otpadnih voda uključuju procese taloženja i flotacije. Na brzinu taloženja utječe granulometrijski sastav, oblik i gustoća krutih čestica, tekućina iz koje se taloženje provodi ali i temperatura. Taloženje se odvija pod utjecajem gravitacije. Kada se čestice približe dnu taložnika počinju formirati graničnu površinu tekućina/krute tvari i njihova brzina slobodnog pada se zaustavlja. Istaložene čestice formiraju mulj i postaju kompaktne. Flotacija je proces u kojem se krute tvari iz tekućina izdvajaju izdizanjem na površinu. Isplivavanje može biti spontano zbog razlike u gustoći (krute tvari su manje gustoće od tekućine) ili prisilno upotrebom raspršenog zraka na koji se vežu čestice koje imaju gustoću veću od čestica vode. [1] Koagulacija i flokulacija spadaju u fizikalno-kemijske metode obrade otpadnih voda. Procesima koagulacije i flokulacije iz vode se izdvajaju suspendirane tvari, kada je brzina njihovog prirodnog taloženja previše mala da bi se osiguralo efikasno razbistravanje. U vodi postoje suspendirane čestice koje zajedno s vodom čine nestabilnu koloidnu suspenziju te je nju potrebno destabilizirati. Da bi se ona destabilizirala potrebno je prvo smanjiti elektrostatska odbijanja između čestica odnosno neutralizirati naboje na površini čestica. Taj se proces naziva koagulacija i provodi se dodatkom kationa koji vezanjem na čestice smanjuju njihov potencijal.[1] Flokulaciju karakterizira povezivanje neutraliziranih koloidnih čestica u veće nakupine koje se nazivaju flokule. Flokulacija se također odvija uz dodatak kemijskih sredstava koja potpomažu flokulaciju. Izbor optimalne vrste i količine sredstava za flokulaciju te njihov pravilan odabir moguć je samo na osnovu eksperimentalnih podataka. Vrijeme potrebno za flokulaciju vode ovisi o kvaliteti vode, sadržaju koloidnih čestica, temperaturi, pH vrijednosti i količini dodanog sredstva za flokulaciju. [1]

### 2.1.3. Kemijske metode

Kemijske metode za obradu otpadnih voda su prvenstveno procesi oksidacije i redukcije. Tim procesima često kao produkti nastaju toksične tvari, a i cijena kemikalija potrebnih za njihovo provođenje jest velika. Kao posebna skupina naprednih kemijskih procesa obrade voda su napredni oksidacijski procesi. Oni se ubrajaju u tehnologije čija je prednost mogućnost potpune razgradnje organskih tvari. U kemijske metode obrade voda ubraja se i neutralizacija. To je proces namijenjen promjeni vodikovih  $H^+$  iona u industrijskim otpadnim vodama. Ove vode često sadrže kisele i bazične sastojke u količinama u kojima se ne smiju ispuštati u prirodne vodne sustave. Neutralizacija se provodi tako da se u tekućinu dodaju kiseline ili lužine i mijenja se pH. Neutralizacija se provodi na nekoliko načina :

1. Miješanjem lužnatih i kiselih voda – provodi se u industriji
2. Filtracijom kiselih otpadnih voda-provodi se kroz filtarski sloj koji je punjen lužinom
3. Dodavanjem kemijskih sredstava (vapno, kiseline, ugljikov dioksid)

Osim neutralizacije u kemijske metode spadaju i kloriranje i ozoniranje pomoću kojih se uništavaju patogeni mikroorganizmi. [1]

### 2.2. Farmaceutici u okolišu

Farmaceutici su spojevi koji se upotrebljavaju za liječenje ili sprječavanje bolesti ljudi ali i životinja. Posljedica upotrebe tih spojeva jest njihova prisutnost u vodi i tlu gdje se oni razgrađuju abiotičkim (hidroliza i fotoliza) ili biotičkim putem (razgradnja pomoću bakterija i gljivica). Iako su prisutni u niskim koncentracijama, kontinuiran unos farmaceutika u okoliš može rezultirati većim koncentracijama te tako ugroziti živote i ljudi i životinja. Farmaceutici se u okoliš unose putem izlučevina, nepropisnim odlaganjem neupotrebljenih farmaceutika ili upotrebom u akvakulturi kao dodatak prehrani gdje se oni direktno unose u vodu. Najvećim izvorom farmaceutika u okoliš smatraju se postrojenja za obradu otpadnih voda, pri čemu učinkovitost njihova uklanjanja ovisi o procesu obrade vode. U nekim slučajevima izmjerena je veća koncentracija farmaceutika na izlaznom toku postrojenja nego na ulaznom toku. Prema tome, neučinkovitim uklanjanjem u postrojenjima za obradu otpadnih voda farmaceutici dospijevaju u okoliš putem vodenih tokova kao i putem aktivnog mulja. Kao što

je već spomenuto, farmaceutici se kada dospiju u okoliš podliježu procesima razgradnje i kao rezultat tog procesa jest smanjenje koncentracije farmaceutika te nastanak novih spojeva (razgradnih i transformacijskih produkata). Transformacijom farmaceutik kao kemijski spoj ne mijenja molekulsku masu već dolazi do promjene u strukturi početne molekule dok razgradnjom dolazi do cijepanja početne molekule i nastajanja novog spoja s drugačijom molekulskom masom. [4]

Biološka razgradnja farmaceutika ovisi o dvije važne skupine mikroorganizama a to su bakterije i gljivice. Gljivice su važne za razgradnju farmaceutika u tlu, a bakterije su odgovorne za njihovu razgradnju u površinskim i podzemnim vodama. Mikroorganizmi se koriste farmaceuticima kao gradivnim blokovima za svoj rast i razvoj. Postoje dvije vrste biološke razgradnje a to su katabolička i kometabolička. Koja će razgradnja nastupiti prva ovisi o koncentraciji farmaceutika gdje veća koncentracija uvjetuje kataboličkoj razgradnji. Tada farmaceutici služe kao izvor ugljika i energije za mikroorganizme. Kometabolička razgradnja prevladava tek pri veoma niskim koncentracijama farmaceutika i većim koncentracijama pogodnog supstrata. Može se pretpostaviti da će kometabolička razgradnja farmaceutika u okolišu prevladavati zbog vrlo niskih koncentracija samih farmaceutika u okolišu. Biološka razgradnja farmaceutika ide na početku vrlo sporo budući da mikroorganizmima treba određeno vrijeme da prilagode svoje enzime i krenu se koristiti farmaceuticima kao hranom. Rezultat biološke razgradnje može biti djelomična razgradnja farmaceutika ili njihova potpuna mineralizacija do ugljikova dioksida i anorganskih soli poput sulfata i nitrata. Može se dogoditi da biološka razgradnja nije potpuna pa onda nastaje produkt stabilniji od početnog te isto tako može biti toksičan i još štetniji. [4]

Hidroliza je abiotički proces razgradnje farmaceutika u prirodnim vodama i jedna je od najčešćih kemijskih reakcija u okolišu. Oni farmaceutici koje nije moguće podvrgnuti biološkoj razgradnji ili hidrolizi, razgrađuju se fotokatalitičkim putem koji također spada u procese abiotičke razgradnje. Do fotokatalitičke razgradnje najčešće dolazi u površinski čistim vodama, a ne u zamućenim rijekama ili jezerima koja se nalaze u sjeni drveća jer tada nema dovoljne količine Sunčeve svjetlosti. Naime, apsorpcijom fotona molekula prelazi u pobuđeno stanje i tamo se nalazi vrlo kratko. Nakon relaksacije molekula se vraća u početno stanje. Za fotolitičku razgradnju farmaceutika bitni su samo oni procesi koji uzrokuju kemijske promjene u početnoj molekuli te na taj način smanjuju početnu koncentraciju samog farmaceutika. Rezultat fotolitičke razgradnje farmaceutika mogu biti stabilniji i toksičniji produkti. U nekim slučajevima i nakon potpune razgradnje početne molekule farmaceutika

razgradni produkti ostaju prisutni u otopini, čime potencijalno mogu imati negativan učinak na okoliš. [4] Za određivanje farmaceutika u okolišu uglavnom se primjenjuju plinska i tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) vezane sa spektrometrijom masa (MS). [4]

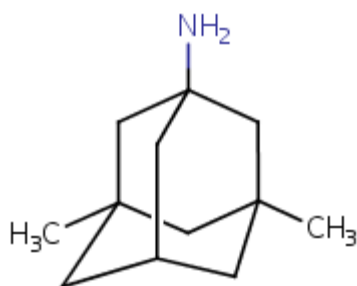
Farmaceutici koji se još nazivaju i nova zagađivala na različite načine dopijevaju u okoliš zato što ne postoji zakonska regulativa o njihovom ispuštanju. Za njih je karakteristično da čak i produkti razgradnje mogu imati negativan učinak na okoliš, možda čak i gori i toksičniji od prvobitne molekule. Iz tog su razloga istraživanja na ovom području vrlo važna kako bi se u budućnosti mogla kontrolirati i zakonski regulirati njihova koncentracija u okolišu i na taj način zaštititi život ljudi biljaka i životinja. [4]

### **2.2.1. Memantin**

Memantin je generički naziv za 3,5-dimetiladamantan amin, farmaceutik namijenjen ublažavanju simptoma Alzheimerove i Parkinsonove bolesti. Spada u farmakoterapijsku skupinu psihoanaleptika. Prva upotreba adamantanskih spojeva kao lijekova počela je 1960-ih otkrićem antivirusne aktivnosti 1-aminoadamantana koji se pokazao uspješan protiv virusa gripe tipa A. Daljnjim istraživanjima utvrđeno je da ima aktivnost i kod virusa hepatitisa C12 te kod Parkinsonove bolesti. Trendovi ukazuju na znatno povećanje učestalosti Alzheimerove bolesti te se očekuje gotovo utrostručenje oboljelih u SAD-u do 2050. Isto tako očekuje se i povećanje prodaje i proizvodnje memantina na tržištu EU. Kako se očekuje povećanje prodaje i proizvodnje lijekova i farmaceutika, očekivan je i porast koncentracije farmaceutika u otpadnim vodama, uključujući i memantin. Nakon apsorpcije farmaceutika odvija se proces biotransformacije u organizmu, pri čemu se metaboličkim procesima on razgrađuje u produkte koji se lakše luče iz organizma. Vrlo je lako moguće da se dio farmaceutika može izlučivati iz organizma neizmijenjen. U slučaju memantina organizam izlučuje 75-90 % nemetaboliziranog memantina putem mokraće. Očekuje se kako je memantin vrlo postojan u okolišu, na što ukazuje visoki  $pK_a$  i  $KOC$ , transparentnost molekule za zračenje UV-A i UV-B dijela Sunčeva spektra te otpornost prema hidrolizi što znači da ga je teže detektirati a isto tako i ukloniti iz okoliša. Može predstavljati potencijalnu opasnost za živa bića u vodi i na tlu pa tako i za ljude.[5]

**Tablica 2.** Fizikalno – kemijska svojstva memantina [6]:

Molekulska formula	$C_{12}H_{22}N$
Molekulska masa	179,30 g/mol
Oblik	ulje
Konstanta disocijacije, pKa	10,7
Topivost	8,495 mg L <sup>-1</sup> pri 25 ° C
Tlak pare	$1,9 \cdot 10^{-4}$ mm Hg pri 25 ° C



**Slika 1.** Strukturna formula memantina [6]

### 2.3. Napredni oksidacijski procesi

Rastući zahtjevi društva za dezinfekcijom i detoksifikacijom onečišćenih voda različitog porijekla doveli su u posljednjih nekoliko desetljeća do razvoja novih i učinkovitijih tehnologija obrade vode. U većini slučajeva, onečišćena voda može se dovesti do zadovoljavajuće razine kvalitete primjenom konvencionalnih postupaka za obradu vode (koagulacija, flokulacija, taloženje, filtracija, biološka filtracija). Međutim u većini slučajeva ovi postupci nisu dovoljni za postizanje zakonom propisane kvalitete obrađene vode. Napredni oksidacijski postupci pokazuju velik potencijal za uklanjanje brojnih onečišćivala kako u homogenim tako i u heterogenim sustavima. [7]

**Tablica 3.** Prikaz značajnih naprednih oksidacijskih procesa i pripadajuće reaktivne vrste angažirane u obradi vode [7]:

Napredni oksidacijski postupci	Reaktivna vrsta: $\cdot\text{OH}$	Reaktivna vrsta : $\text{O}_2^{\cdot-}$	Reaktivna vrsta : $\cdot\text{H}$	Reaktivna vrsta : $h^+$
$\text{O}_3/\text{UV}$	x			
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	x			
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ perokson postupak	x			
Heterogena fotokataliza	x	x		x
Ultrazvuk velike snage (sonoliza)	x		x	
VUV zračenje (homoliza vode)	x	x	x	
Fenton i Fentonu slični postupci	x			
Superkritična oksidacija vode	x		x	
Zračenje elektronskim snopom ( <i>E-beam irradiation</i> )	x	x	x	

Oksidacija je prijelaz jednog ili više elektrona s redukcijskog sredstva (elektron donor) na oksidacijsko sredstvo (elektron-akceptor) koje ima veći afinitet prema elektronima. Ovi prijelazi elektrona dovode do promjene oksidacijskog i redukcijskog sredstva a u nekim slučajevima mogu dovesti i do nastajanja slobodnih radikala (kemijske vrste s nesparenim elektronima koje su vrlo reaktivne). Kad u nekoj reakciji oksidacije nastanu reaktivni slobodni radikali, slijede naknadne oksidacijske reakcije između nastalih radikala i drugih reaktanata sve dok se ne formiraju termodinamički stabilni oksidacijski produkti. Pojam napredni

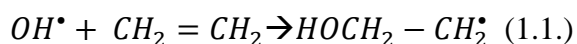


oksidacijski procesi odnosi se na procese u kojima se oksidacija prvenstveno odvija posredstvom hidroksilnih radikala. Stoga se oni definiraju kao postupci koji uključuju stvaranje hidroksilnih radikala u dovoljnoj količini da utječu na pročišćavanje vode. [7]

Napredni oksidacijski procesi pokazuju velik potencijal za uklanjanje brojnih onečišćivala u homogenim ali i heterogenim sustavima. Slobodni radikali koji utječu na proces pročišćavanja vode mogu biti električki nabijeni ioni (superoksidni radikal anion  $O_2^{\bullet -}$ ) ili nenabijene vrste (hidroksilni radikal  $OH^{\bullet}$ ). No, nisu svi slobodni radikali jako reaktivni. Kisik je u svom osnovnom, nepobuđenom stanju slobodni radikal zbog toga što sadrži dva nesparena elektrona. Za molekulu koja ima dva nesparena elektrona kaže se da je u tripletnom stanju. Kisik u tripletnom stanju nije vrlo reaktivan iako je diradikal zato što za dva nesparena elektrona različitih orbitala koji imaju paralelan spin Hundovo pravilo implicira najniže energetske stanje. Ako se tripletnom kisiku dovede energija u obliku kvanta UV zračenja nastaje singletni kisik kojemu se spin jednog od dva nesparena elektrona mijenja i premda on nije slobodan radikal izrazito je reaktivan. [7]

Oksidacijski potencijal označava sposobnost oksidacijskog sredstva da inicira kemijsku reakciju. Standardni elektrodni potencijal hidroksilnog radikala iznosi 2,85 V te je on poslije fluora (3,05V) najjače oksidacijsko sredstvo. Prema tome, napredni oksidacijski procesi uključuju nastajanje odnosno formiranje jakih oksidacijskih vrsta i njihovu reakciju s onečišćivalima u vodi. Reakcije OH radikala uključuju adiciju, oduzimanje vodikovog elektrona i transfer elektrona :

Reakcija adicije najčešće se odvija na zasićenim alifatskim spojevima i tako nastaje hidroksilirani radikal:



Reakcija oduzimanja vodikovog atoma :



Transfer elektrona (oduzimanje elektrona) :



Napredni oksidacijski procesi najčešće se primjenjuju u kombinaciji s drugim oksidantima ( $H_2O_2$ ,  $O_3$ ), iskorištavaju energiju UV zračenja, mogu reagirati uz prisutnost katalizatora ili

bez, uz energiju ultrazvuka velike snage,  $\gamma$  – zračenja ili elektronskog snopa za formiranje OH radikala. [7]

Napredni oksidacijski procesi ako se pravilno koriste, mogu znatno smanjiti koncentraciju onečišćivala od nekoliko stotina ppm-a do manje od 5 ppb-a i u nekim slučajevima mogu biti bolji od ozona. No, oni ipak nisu učinkoviti za uklanjanje velikih koncentracija organskih tvari. Učinkovitost tih procesa specifična je za svaki spoj, a odabir jedne od metoda temelji se na prethodnim laboratorijskim testovima. Za uklanjanje okusa, mirisa i za dezinfekciju pitke vode dovoljan je sam ozon ali ako su u vodi prisutni npr. pesticidi ili klorirani organski spojevi tada je kombinacija  $O_3/H_2O_2$  učinkovitija. [8]

### 2.3.1. Fotokataliza

Pojam fotokatalizator označava tvar koja nakon apsorpcije kvanta svjetlosti prelazi u pobuđeno stanje te tako sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti. Fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori. Fotokatalitički procesi obuhvaćaju apsorpciju fotona u molekuli neke tvari koja se razgrađuje ili apsorpciju na površini katalizatora. Da bi se fotokatalitički proces mogao pokrenuti, foton se mora apsorbirati na površini katalizatora. On mora imati dovoljno energije da može pobuditi prelazak elektrona iz valentnog područja u vodljivo područje. Poluvodiči koji su najčešće katalizatori sastoje se od valentne vrpce i prazne vodljive vrpce. Između njih nalazi se zabranjena zona u kojoj elektroni ne postoje i veličina te zabranjene zone određuje količinu energije koju je potrebno dovesti kako bi se elektron pobudio i mogao proći u pobuđeno stanje (dakle oni prelaze iz valentne u vodljivu vrpcu). Na taj način nastaju šupljine  $h\nu B^+$ . Poluvodiči se tako mogu pobuditi svjetlošću koja posjeduje veću energiju od energije zabranjene vrpce pri čemu nastaju parovi elektron – šupljina. Ti fotogenerirani elektroni i šupljine su sposobni za oksidaciju i redukciju adsorbiranih tvari na površini. Ta se energija upotrebljava kao električna energija (solarne ćelije) ili kao kemijska (fotokemijska kataliza). Kada dođe do fotoekscitacije elektrona (pobude elektrona pomoću energije svjetlosti) nastali par elektron-šupljina može reagirati na različite načine. Može sudjelovati u prijenosu naboja na adsorbirane molekule na međupovršini vodiča. Ako je poluvodič kemijski neaktivan, dolazi do egzotermnog procesa koji se naziva heterogeni fotokatalitički proces. [9]

Kad je katalizator drugog agregatnog stanja od reaktanata, govori se o heterogenoj katalizi odnosno fotokatalizi. Da bi kruti katalizator mogao utjecati na reakciju između plinova i kapljevina, nužno je da dođe u što uži kontakt s plinovitim ili kapljevitim reaktantima, koji se u katalitičkoj kemiji često nazivaju supstratima. Uži kontakt postiže se samo na graničnoj površini krutine i supstrata, pa slijedi da je heterogena kataliza skup površinskih pojava od kojih je najvažnija adsorpcija. Polazi se od činjenice da se čvrsti katalizator (tj. fotokatalizator) praktički ne mijenja tijekom reakcije, a pojava adsorpcije odnosno kemisorpcije je nužan proces na reakcijskom putu fotokatalitičke reakcije. [9]

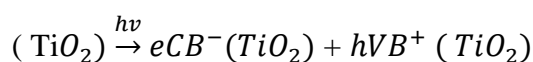
Brzina fotokatalitičke kemijske reakcije ovisi o više čimbenika. Ovisna je o značajkama reaktanata i njihovoj početnoj koncentraciji, relativnoj vlažnosti, koncentraciji kisika, katalizatoru, temperaturi te intenzitetu i vrsti zračenja. Brzina razgradnje određenog onečišćivala najčešće se smanjuje povećanjem njegove početne koncentracije zato što na površini postoji ograničen broj aktivnih mjesta pa su pri velikim koncentracijama reaktanata sva mjesta zauzeta. Može se dogoditi da se međuprodukti nastali tijekom fotokatalitičke reakcije adsorbiraju na površinu katalizatora pa isto tako zauzmu slobodna aktivna mjesta. Nadalje, brzina fotorazgradnje povećava se ako imamo veću količinu katalizatora jer se tako povećava i broj aktivnih mjesta na koja se reaktant može vezati. Molekule vode djeluju kao kompetitivni adsorbensi te izvori hidroksilnih radikala. Stoga su vrlo važni za fotokatalitičku razgradnju. Utjecaj vlage na taj proces jest različit. Ona može djelovati kao promotor a može djelovati i kao inhibitor ovisno o uvjetima reakcije. Na brzinu desorpcije međuprodukta i supstrata znatno utječe temperatura. Ta je brzina pri nižim temperaturama manja. Fotokatalitička razgradnja uz veću koncentraciju kisika jest sporija zbog hidroksiliranja površine  $\text{TiO}_2$  što sprječava adsorpciju reaktanta na aktivne centre katalizatora. Najvažniji čimbenik fotokatalitičke razgradnje jest svjetlost. Obično se upotrebljavaju UV- lampe kontinuiranog zračenja u dijelu spektra s maksimum valne duljine između 300 i 370 nm. Mogu se primjenjivati i živine lampe.[9] Najčešći poluvodiči koji se koriste kao fotokatalizatori su  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ . [10]

#### **2.3.1.1. $\text{TiO}_2$ fotokatalizator**

Titanijev dioksid najčešće je korišten fotokatalizator. Karakteriziraju ga visoka UV absorpcija, odlična pigmentacijska svojstva, visoka stabilnost. Navedena svojstva omogućuju

njegovu različitu primjenu, a jedna od njih je i fotokatalitička degradacija kemikalija u vodi i zraku. Može se koristiti u obliku suspenzije i kao tanki film. Javlja se u tri kristalna oblika : brucit, rutil i anatas. Titanijev dioksid je fotokatalizator koji je dostupan, jeftin i nije toksičan, a njegovom primjenom može se izbjeći stvaranje otpada. Za sam proces potrebni su samo atmosferski kisik i Sunčeva svjetlost. Također, on spada u skupinu poluvodičkih katalizatora.[8] Neka od svojstava idealnog fotokatalizatora su fotostabilnost, fotoaktivnost, kemijska i biološka inertnost, dostupnost i niske cijene, netoksičnost i mogućnost adsorpcije reaktanta.[10]

Elektronsku strukturu poluvodiča ( $TiO_2$ ) čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Te su dvije vrpce odijeljene energijskim područjem koje ne sadrži dopuštene energijske zone, a naziva se zabranjena zona,  $E_g$  (eng. *bandgap*). Pri sobnoj je temperaturi malo elektrona koji su pobuđeni i koji mogu prelaziti iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu te je zbog toga potrebno dovesti određenu količinu energije. 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  $h\nu$ , koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča (npr. 3,2 eV za anatazni oblik  $TiO_2$  što približno odgovara valnoj duljini manjoj od 400 nm), elektron  $e_{CB^-}$  se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina,  $h\nu_{VB^+}$  koja je zajedno sa pobuđenim elektronom sposobna za oksidaciju i redukciju adsorbiranih tvari na površini katalizatora.[9]



## 2.4. Statističko planiranje eksperimenta

Statističko planiranje eksperimenta (eng. *Design of Experiments, DOE*) je učinkovit postupak planiranja koji se temelji na mijenjaju jedne ili više varijabli procesa kako bismo promatrali učinak tih promjena na rezultat (varijable odgovora). Potrebno je izraditi detaljan eksperimentalni plan pa na taj način maksimizirati količinu informacija koje se mogu dobiti. Planiranje pokusa svodi se na odabir adekvatnog modela pokusa iz već postojećeg kataloga pokusa uzimajući u obzir ograničavajuće faktore u problemu, ili pak neke od kriterija optimalnosti. Eksperiment je uobičajeno započeti modelom „crne kutije“ s nekoliko ulaznih čimbenika koji se mogu kontrolirati. Eksperimentalni podaci koriste se za dobivanje empirijskog modela koji povezuje ulaze i izlaze. Empirijski model najčešće je u linearnom ili kvadratnom obliku. [11]

Statističko planiranje eksperimenta sastoji se od nekoliko koraka. Prvo je potrebno postaviti određeni cilj i odrediti varijable procesa. Potrebno je odabrati dizajn eksperimenta te provjeriti jesu li eksperimentalni podaci u skladu s pretpostavkama. Rezultate je potrebno analizirati te nakon toga prezentirati. [11] RSM metoda (eng. *Response Surface Method*) jest skup matematičkih i statističkih metoda koja daje predodžbu o obliku i veličini odzivne površine ispod odzivnih krivulja dobivenih provedbom eksperimenta. Koristi se za poboljšanje i optimizaciju samog procesa, otklanjanje poteškoća čineći proces relativno neosjetljivim na pojedine utjecaje [11]. Temelji se na analizi utjecaja pojedinih faktora odnosno nezavisnih varijabli na odzivnu krivulju. Osnovna ideja metodologije odzivne površine jest dobiti odnos utjecajnih (nezavisnih) faktora na zavisnu varijablu (odziv) kroz odzivnu funkciju.

Kao uvjet za uporabu RSM-a trebaju postojati barem dvije nezavisne varijable ( $x_1$  i  $x_2$ ) i jedna zavisna varijabla ( $y$ ). Rezultat procesa (zavisne varijable) je moguće formulirati preko izraza:

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon$$

gdje je  $\varepsilon$  pogreška ili šum koji se javlja u odzivu. [12]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Kemikalije

U izradi eksperimentalnog dijela ovoga rada korištene su kemikalije prikazane tablicom 4.

**Tablica 4.** Popis korištenih kemikalije tijekom izrade eksperimentalnog dijela:

Naziv	Molekulska formula	Proizvođač	Čistoća
acetonitril	CH <sub>3</sub> CN	J.T. Baker, SAD	HPLC
Aeroxide (Degussa) P25	TiO <sub>2</sub>	Evonik, Njemačka	-
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
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

Analitička oprema korištena u izradi rada obuhvaćala je tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti i analizator ukupnog organskog ugljika.

Kromatografski sustav LC-10, Shimadzu, Japan, čine sljedeće komponente:

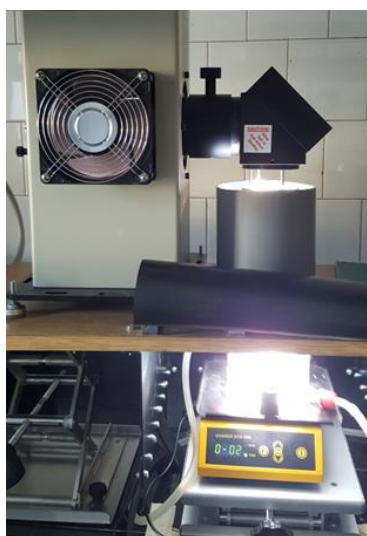
- DGU-14 otplinjač,
- pumpe LC-10ADVP,
- SIL-10AF automatski uzorkivač,
- SPD-M10AVP UV-DAD detektor.



**Slika 2.** Tekućinski kromatograf Shimadzu LC-10.

Analizator ukupnog organskog ugljika korišten u radu je TOC V, Shimadzu, Japan.

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



**Slika 3.** Tresilica s fotokatalitičkim reaktorom ispod Oriel 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 *spin coater* 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 Aeroxide (Degussa) P25 TiO<sub>2</sub> fotokatalizator, imobiliziran sol-gel tehnikom prema postupku iz literature. [13] Imobilizacija obuhvaća pripremu više solova, prvi je TiO<sub>2</sub> prekursor sol, tzv. sol 1F, pripremljen hidrolizom titanijeva (IV) izopropoksida u vodi kataliziranom perkloratom. Sljedeći sol je 396W silikatni sol pripremljen HCl kataliziranom hidrolizom tetraetil ortosilikata u etanolu i vodi. Konačni sol 397T, koji se neposredno koristi u imobilizaciji fotokatalizatora, priprema se u sljedećem omjeru prekursora:

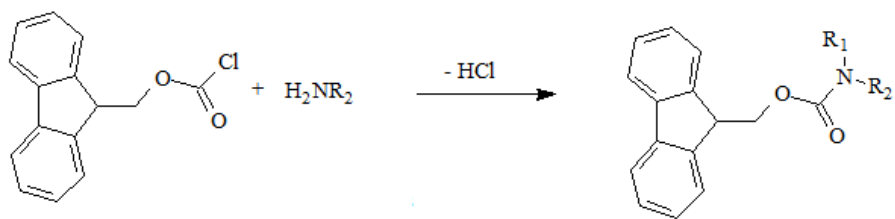
- 10,5 mL sol 1F,
- 1,5 mL sol 396W,
- 2,5 mL Levasil,
- 10 mL etanol.

U konačni sol doda se odvaga od 4 g Aeroxide P25. 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 absorbancije 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 4.** Reakcija derivatizacijeamina s Fmoc Cl. [14]

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 5.** Matrica eksperimenata prema FFD eksperimentalnom planu:

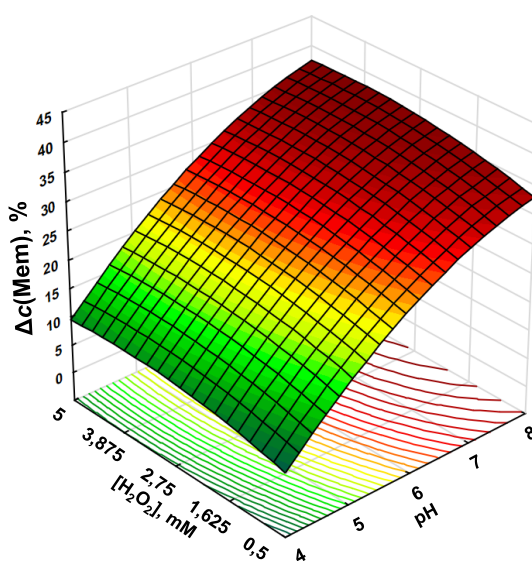
Eksp. br.	$X_1$	$X_2$	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2], \text{mM}$
1	-1	-1	4	0,5
2	0	-1	6	0,5
3	1	-1	8	0,5
4	-1	0	4	2,75
5	0	0	6	2,75
6	1	0	8	2,75
7	-1	1	4	5
8	0	1	6	5
9	1	1	8	5

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  $\text{TiO}_2$ . Nakon pola sata reaktor se osvjetljava zračenjem iz solar simulatora, čime fotokatalitička razgradnja memantina započinje. Reakcije se ukupno vodi 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

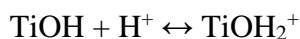
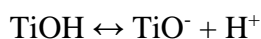
Pretpostavljeno je kako su uklanjanje i konverzija memantina pri istraživanim uvjetima praktički jednaki. Adsorpcija memantina na početku eksperimenta nakon pola sata adsorpcije u mraku iznosi maksimalno 7% na pH 8, a pri pH < 6 adsorpcija je praktički zanemariva (< 4%). Točna kvantifikacija toliko malih količina memantina je otežana zbog mogućih gubitaka tijekom desorpcije, filtracije i derivatizacije memantina. Odzivna površina uklanjanja memantina u solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesu dobivena prema eksperimentalnim rezultatima prikazana je slikom 5.



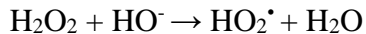
*Slika 5.* Konverzija memantina u solar/TiO<sub>2</sub> P25/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesu.

Uklanjanju memantina pogoduje visok pH a eksperimentalni rezultati ukazuju kako koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> igra znatno manju ulogu u učinkovitosti fotokatalitičke razgradnje memantina. Za učinkovitu fotokatalitičku razgradnju, potrebna je adsorpcija onečišćivala na površinu, kako bi došlo do oksidacije onečišćivala fotogeneriranim šupljinama nastalim fotoekscitacijom TiO<sub>2</sub>. Nadalje oksidacijom vode nastaju OH radikali, koji također reagiraju s onečišćivalu na površini fotokatalizatora ili u graničnom sloju fotokatalizatora i kapljevine. Fotokataliza je u ovom slučaju dodatno potpomognuta dodatkom H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, koji je recimo jači elektron akceptor od kisika, pa tako nastaju dodatni hidroksilni radikali, umjesto znatno manje reaktivnog superoksid radikal aniona tj. O<sub>2</sub><sup>-</sup>.

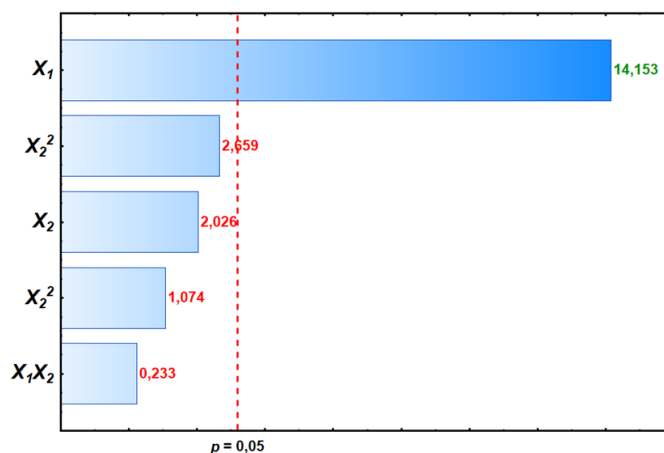
Pri  $\text{pH} < 6,7$  površina  $\text{TiO}_2$  je pozitivno nabijena. Površina  $\text{TiO}_2$  nema istovjetni sastav kao u masi fotokatalizatora, zbog postojanja kisikovih vakancija jer je kristalna struktura na površini zapravo diskontinuirana. Površina  $\text{TiO}_2$  može se opisati formulom  $\text{TiOH}$ , koja ovisno o  $\text{pH}$  može biti pozitivno ili negativno nabijena: [15]



$\text{pK}_a$  memantina prema tablici 2 iznosi 10,7, što ukazuje kako je memantin pri istraživanim eksperimentalnim uvjetima u otopini prisutan u protoniranom ( $-\text{NH}_3^+$ ) obliku. Iz toga možemo zaključiti kako elektrostatske interakcije nisu pogodne za adsorpciju u kiselim uvjetima. Situacija se mijenja iznad  $\text{pH} > 6,7$ , kada površina fotokatalizatora postaje negativno nabijena, što tada rezultira povoljnim elektrostatskim interakcijama između površine fotokatalizatora i memantina. Vidljivo je kako visoki  $\text{pH}$  upravo pogoduje adsorpciji i razgradnji memantina na površini fotokatalizatora. Međutim lužnati uvjeti ne pogoduju osobito utjecaju vodikova peroksida, jer je vodikov peroksid tada reagira s hidroksilnim ionima i nastaju hidroperoksilni radikali:



Reaktivnost hidroperoksilnog radikala znatno je manja u odnosu na hidroksilni radikal, stoga je doprinos vodikovog peroksida pri visokom  $\text{pH}$  razmjerno malen. Utjecaj pojedinih parametara modela može se najbolje staviti u kontekst pomoću Pareto dijagrama



*Slika 6.* Pareto prikaz utjecaja pojedinih parametara u modelu fotokatalitičke razgradnje memantina.

$X_1$  kodirani parametar modela odgovara pH, dok je  $X_2$  parametar koncentracije vodikova peroksida. Prema uvjetu signifikantnosti, u jednadžbi modela procesa jedino je signifikantan pH. Čak ni međutjecajni parametar pH i  $[H_2O_2]$ ,  $X_1X_2$ , nije signifikantan. Međutim analiza varijance ukazuje kako je model u cjelini statistički signifikantan.

**Tablica 6.** Analiza varijance modela za razgradnju memantina solar/TiO<sub>2</sub> P25/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom:

ANOVA					
Kodirani parametar	SS	df	MS	F	p*
$X_1$	1119,30	1	1119,30	200,32	0,0008
$X_2$	22,93	1	22,93	4,10	0,1359
$X_1^2$	39,52	1	39,52	7,07	0,1359
$X_2^2$	6,44	1	6,44	1,15	0,0764
$X_1X_2$	0,30	1	0,30	0,054	0,8310
<b>Model</b>	<b>1188,50</b>	<b>5</b>	<b>237,70</b>	<b>42,54</b>	<b>0,0055</b>

\* $p < 0,05$  ukazuje na signifikantan parametar

Analiza varijance ukazuje kako je model primjenjiv za predviđanje uklanjanja memantina u solar/TiO<sub>2</sub> P25/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesu. Jednadžba modela glasi:

$$Y = 27,63 + 13,66X_1 + 1,955X_2 - 4,445X_1^2 - 1,795X_2^2 + 0,275 X_1X_2$$

Mineralizacija ostvarena u svim eksperimentima u zadanom trajanju je vrlo malena, što ukazuje na postojanost razgradnih produkata memantina. Možemo pretpostaviti kako fotokatalitičkom razgradnjom nastaju zapravo hidroksilirani derivati memantina, recimo 3,5-dimetil-1-adamantol, jer je aminska skupina memantina podložna napadu hidroksilnog radikala. Međutim, bilanca ugljikovih atoma se ne mijenja u zadanom vremenu, što objašnjava izuzetno male promjene sadržaja ukupnog organskog ugljika. Stoga potrebno je ispitati fotokatalitičku razgradnju memantina u duljim vremenima i odrediti dolazi do većeg dosega mineralizacije. Moguće je kako razgradni produkti djeluju kao „scavengeri“, odnosno hvatači radikala te time dovode do usporavanja procesa.

Uspješnoj razgradnji memantina prvenstveno pogoduje adsorpcija na površinu TiO<sub>2</sub> a kako se razgradnja OH radikalima u masi otopine odvija u znatno manjoj mjeri. Ispitivani sustav ima znatna ograničenja brzini prijenosa tvari, s obzirom na razmjerno sporo miješanje otopine (90 o min<sup>-1</sup> na tresilici). Trebalo bi ispitati mogućnost poboljšanja miješanja u sustavu ili smanjiti

visinu stupca kapljevine iznad reaktora, kako bi se smanjio difuzijski put OH radikala. Model ukazuje kako  $H_2O_2$  nije potreban procesu, međutim potrebno je istražiti utjecaj razgradnju memantina u matrici s anorganskim solima, huminskim kiselinama i drugim farmaceuticima.

## 5. ZAKLJUČAK

Ustanovljeno je kako se tijekom 60 min fotokatalitičke obrade memantina pri pH 8 razgradi 27-36% memantina, dok je mineralizacija zanemariva. Razgradnji memantina u solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesu pogoduje visok pH dok se utjecaj H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prema analizi varijance pokazao zanemarivim. Utjecaj pH možemo pripisati povoljnim elektrostatskim interakcijama površine TiO<sub>2</sub> pri pH > pH PZC i protonirane aminske skupine memantina. Premda se prema analizi varijance modela pokazalo kako je utjecaj H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zanemariv, potrebno je istražiti doseg mineralizacije razgradnih produkata memantina u produljenim vremenima fotokatalitičke obrade. Izuzev literaturno predviđene postojanosti u okolišu, čini se kako je memantin u znatnoj mjeri postojaniji i u fotokatalitičkoj obradi u odnosu na druge farmaceutike.

## LITERATURA :

- [1] A. Štrkalj, „Onečišćenje i zaštita voda“, Interna skripta, Metalurški fakultet, Sisak, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
- [2] S. Čegar, „Utjecaj međusektorskih odnosa na potrošnju i onečišćenje vode u gospodarstvu Republike Hrvatske“, Rijeka, 2016.
- [3] F. Briški, „Zaštita okoliša“, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [4] M. Periša and S. Babić, „Farmaceutici u okolišu,“ *Kem. u Ind.*, vol. 65, no. 9–10, pp. 471–482, 2016.
- [5] M. Kovačić, H. Kušić, A. Lončarić Božić, „Detekcija i kvantifikacija memantina u vodi kao potencijalno postojanog mikroonečišćivala u vodi“, 2nd International and 6th Croatian Scientific and Professional Conference Water For all, 18th March 2016, Osijek, Croatia
- [6 ] URL: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+7327> (pristup 3.8.2017.)
- [7] H. Juretić, „Napredni oksidacijski postupci u obradi brodskih balastnih voda“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2007.
- [8] R. Munter, „Advanced oxidation processes – current status and prospects“, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 2001, **50**, 2, 59–80
- [9] F. Jović, V. Tomašić, „Heterogena fotokataliza: Osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka,“ *Kem. Ind.*, vol. 60, pp. 387–403, 2011.
- [10] P. Pattanaik, M.K. Sahoo „TiO<sub>2</sub> photocatalysis: progress from fundamentals to modification technology“, *Desalination and Water Treatment*, 52:34-36 (2014) 6567-6590,
- [11] [http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri33.htm#ResponseSurface\(method\)](http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri33.htm#ResponseSurface(method)) (pristup 3.8.2017.)
- [12] H. Cajner, „Višekriterijsko adaptivno oblikovanje planova pokusa“, Zagreb, 2011.
- [13] M. Kete, E. Pavlica, F. Fresno. Highly active photocatalytic coatings prepared by a low-temperature method. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23 (2014) 17982-17994.
- [14] <http://www.biosyn.com/tew/amino-acid-analysis-overview.aspx> (pristup 11.9.2017.)
- [15] Sulaiman, S. Mathematical modeling of drug removal using TiO<sub>2</sub> as photo catalysis. *Case studies Journal*, 5 (2016) 12-19.



## ŽIVOTOPIS

████████████████████ 2009. godine upisala opću gimnaziju doktora Ivana Kranjčeva Đurđevac, maturirala 2014. godine s odličnim uspjehom. 2014. godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije smjer, kemijsko inženjerstvo. Stručnu praksu odradila u Carlsberg, Koprivnica.