Uklanjanje diklofenaka iz vode pod simuliranim sunčevim zračenjem uz TiO2-SnS2 nanokompozitni fotokatalizator

Bradić, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:149:752419

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marija Bradić

UKLANJANJE DIKLOFENAKA IZ VODE POD SIMULIRANIM SUNČEVIM ZRAČENJEM UZ TiO_2 – SnS_2 NANOKOMPOZITNI FOTOKATALIZATOR

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Hrvoje Kušić
izv. Prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić
doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Zagreb, rujan 2016.

SAŽETAK

Cilj ovog istraživanja je razvoj heterogenog fotokatalitičkog sustava za razgradnju diklofenaka u modelnoj otpadnoj vodi. Diklofenak je nesteroidni, protuupalni lijek i zbog ograničene biorazgradivosti jedan je od najčešće detektiranih farmaceutika u efluentima i površinskim vodama. Lako se bioakumulira u tkivima vodenih organizama te tako ulazi u hranidbeni lanac, a zbog mogućeg štetnog djelovanje na ljudsko zdravlje uvršten je na „*watch* listu" Dodatka X Okvirne direktive o vodama (2013/39/EU).

U ovom istraživanju uklanjanje diklofenaka provedeno je u šaržnom kotlastom fotoreaktoru pod simuliranim Sunčevim zračenjem uz TiO_2-SnS_2 nanokompozitni fotokatalizator imobiliziran na staklenom nosaču. TiO_2 se u dosadašnjim istraživanjima kao fotokatalizator pokazao učinkovit za uklanjanje većine organskih onečišćenja, bakterija, bojila, pesticida i dr., ali aktivan je samo u UV području. SnS_2 je aktivniji pod Sunčevim zračenjem u odnosu na TiO_2, međutim podložan je fotokoroziji. Kombinacijom TiO_2 sa SnS_2 i u odgovarajućem omjeru povećava se fotokatalitička aktivnost i stabilnost pod vidljivim zračenjem. Pojedinačni fotokatalizatori te nanokompozitni TiO_2-SnS_2 pripremljeni su solvotermalnom i sol-gel sintezom, taloženjem s otopinom sulfida te sintezom u talini. Dobiveni katalizatori karakterizirani su primjenom različitih instrumentalnih tehnika (XRD, FTIR, SEM i TGA), a imobilizacija je provedena tehnikom *spin-coating*. Hidrotermalni te sol-gel TiO_2-SnS_2 fotokatalizatori pokazali su se učinkovitijima za razgradnju diklofenaka pri pH 7 pod simuliranim Sunčevim zračenjem u odnosu na TiO_2 P25.

Ključne riječi: diklofenak, heterogena fotokataliza, fotokatalitička razgradnja, nanokompozitni fotokatalizator TiO_2-SnS_2

SUMMARY

The goal of this research is the development of a heterogeneous photocatalytic system for the degradation of diclofenac in model wastewater. Diclofenac is a non-steroidal, anti-inflammatory drug and because of its limited bio-degradability it is one of the most detected pharmaceuticals in efluents and surface waters. It is easily bioaccumulated in the tissues of water organisms and thus enters the food chain, and because of possible harmful consequences to human health it has been added on the "watch list" of the Annex X Water framework Directive (2013/39/EU).

In this research the removal of diclofenac was carried out in a batch photoreactor under simulated solar irradiation with the TiO_2-SnS_2 nano-composite photocatalyst immobilized on glass substrate. As a photocatalyst, TiO_2 has proven efficiency in removing most of the organic pollution, bacteria, colorants, pesticides etc., but it is only active in the UV spectrum. While SnS_2 is more active in visible wavelengths, it is susceptible to photocorrosion. In combination with SnS_2, in an appropriate ratio, the photocatalytic activity and stability are improved, therefore making the composite photocatalyst more active in the visible spectrum. Individual catalysts and nano-TiO_2-SnS_2 are prepared applying hydrothermal and sol-gel synthesis, by precipitation with solution of the sulfides and by synthesis in melt. Synthesized catalysts were characterized using different instrumental techniques (XRD, FTIR, SEM and TGA), while the immobilization is carried out with the spin-coating technique. Hydrothermal and sol-gel synthesized photocatalysts have shown increased activity under simulated solar irradiation at pH = 7 in comparison to TiO_2 P25.

Key words: diclofenac, heterogeneous photocatalysis, photocatalytic degradation, nano TiO_2-SnS_2 photocatalyst

Tablica sadržaja:

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 3
2.1 Uzroci onečišćenja voda 3
2.1.1 Farmaceutici 5
2.1.1.1 Diklofenak (DCF) 6
2.2 Prioritetne tvari u vodi 8
2.3 Konvencionalne metode obrade otpadnih voda 9
2.4 Napredni oksidacijski procesi 10
2.4.1 Heterogena fotokataliza 12
2.4.1.1 TiO_2 fotokataliza 13
2.4.1.2 TiO_2-SnS_2 kompozit 16
2.5 Sol-gel postupak 18
3. EKSPERIMENTALNI DIO 20
3.1 Kemikalije 20
3.2 Instrumenti 21
3.3 Analitičke tehnike 21
3.3.1 HPLC 21
3.3.2 Rendgenska difrakcija praha 22
3.3.3 Infracrvena spektrometrija s Fourierovim transformacijama 23
3.3.4 Elektronska mikroskopija 24
3.3.5 Termogravimetrijska analiza 25
3.4 Priprava fotokatalizatora 27
3.5 Imobilizacija fotokatalizatora 29
3.6 Karakterizacija fotokatalizatora 31
3.7 Ispitivanje učinkovitosti fotokatalizatora 31
4. REZULTATI I RASPRAVA 33
5. ZAKLJUČAK 39
6. LITERATURA 40

1. UVOD

Voda je osnovni preduvjet života, nastanka i razvoja civilizacije. Više od dvije trećine površine Zemlje prekriveno je vodom no najveći dio te vode nije nam raspoloživ za piće jer je 97,5% vode slano, a od preostalih 2,5% veći dio je zarobljen u ledenjacima pa je tek oko 0,3% ukupne vode na Zemlji pitka voda. Te male količine pitke vode izložene su raznim oblicima onečišćenja. Ubrzani rast svjetske populacije, razvoj industrije i porast proizvodnje te klimatske promjene i dugotrajne suše uzrokovali su porast onečišćenja vode te njenu nestašicu.

Kao jedni od glavnih uzročnika onečišćenja vode navode se industrijska postrojenja čiji se efluenti ispuštaju u obližnji okoliš. Ukoliko se otpadne vode iz industrijskih postrojenja adekvatno ne tretiraju i pročišćavaju, štetne se kemikalije ispuštaju izravno u vodeni sustav i izazivaju velike štete po okoliš i život koji ga nastanjuje. Budući da se voda koristi kao jeftino i učinkovito otapalo te kao sredstvo za pranje i hlađenje u industriji, tijekom njezine uporabe (kroz sustav otpadnih voda) u okoliš dospijevaju razne kemijske tvari poput toksičnih supstanci, otopljenih organskih tvari i dušikovih spojeva.[1] Nečistoće koje nalazimo u vodi uglavnom uključuju atmosferske plinove, anorganske spojeve (teške metale, nitrate, fosfate, kloride, itd.), organske tvari (neke prirodnog podrijetla, druge antropogenog podrijetla) te ostale tvari i spojeve korištene prilikom transporta ili skladištenja vode. Dospijećem takvih tvari u rijeke, jezera, mora te u podzemne vode, u opasnost se dovodi ekosustav, ali i čovjek jer postojanje teških metala i organskih onečišćivala u vodi povezuje se s urođenim manama, karcinomom te s plodnošću i razvojnim problemima u djece.[2] Zbog toga su donesene razne strategije i rješenja koja bi trebala povećati raspoloživost pitke vode i vodnih resursa općenito te su zakonskim propisima regulirane maksimalno dozvoljene količine opasnih i toksičnih spojeva u vodi. Među velikim brojem organskih spojeva koji dospijevaju u okoliš, farmaceutski spojevi postaju sve veći razlog za brigu zbog porasta potrošnje, ali i nekontrolirane upotrebe. Prisutnost diklofenaka, protuupalnog lijeka, zabilježena je u mnogim površinskim, ali i podzemnim vodama gdje diklofenak dospijeva kao sastavni dio efluenata postrojenja za obradu otpadnih voda.[3] Koncentracije diklofenaka u vodi nisu tolike da bi djelovale akutno na ljudsko zdravlje, ali kronično djelovanje ne može se zanemariti.[4]

Za dugoročno osiguravanje dovoljne količine pitke vode te za smanjenje količine opasnih i toksičnih spojeva u otpadnim vodama primjenjuju se različiti fizikalni, biološki i kemijski postupci. Izbor odgovarajućeg postupka ovisi o izvoru i koncentraciji organske tvari u vodi, o ukupnoj količini otpadne vode koju treba obraditi, stupnju redukcije koji se želi postići, ali i o ekonomskim čimbenicima. Trenutno raspoloživi postupci pročišćavanja kao što su adsorpcija i koagulacija samo koncentriraju prisutne nečistoće prevodeći ih u drugu fazu, ali ih ne uklanjaju u potpunosti. Druge konvencionalne metode (sedimentacija, filtracija, kemijske tehnologije) zahtijevaju visoke

operativne troškove i u ekosustavu mogu izazvati nastanak i nakupljanje sekundarnih onečišćivala. Zbog toga se istražuju i razvijaju nove tehnologije, posebno napredni oksidacijski procesi. Velika pozornost istraživača koji se bave zaštitom okoliša u novije vrijeme usmjerena je na razvoj fotokatalitičkih procesa, posebno kad je potrebno znatno smanjiti koncentraciju postojanih organskih spojeva u okolišu ili ih potpuno ukloniti. Heterogeni fotokatalitički procesi, s naglaskom na TiO_2 fotokatalizu, pokazuju se kao dobro rješenje za različite probleme u području zaštite okoliša, prvenstveno u pročišćavanju zraka i vode.[5]

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Uzroci onečišćenja voda

Otpadne vode iz kućanstava (komunalne otpadne vode) (Slika 2.1.) su veliki problem današnjice s obzirom na populaciju na planeti. Prema procjenama Svjetske zdravstvene organizacije iz 2013., oko 780 milijuna ljudi (približno 11% svjetske populacije) nema pristup pitkoj vodi dok 2,5 milijarde (40% populacije) nema odgovarajuće sanitarne uređaje.[6] Komunalne otpadne vode sadrže kemikalije, farmaceutske lijekove izlučene iz ljudskog tijela, papir, plastiku i drugi otpad iz sanitarnog čvora. Neprikladno zbrinjavanje otpadnih voda iz naselja utječe na pojavu raznih bolesti kao što su dijareja, kolera, tifus, itd. koje nastaju konzumacijom vode i morskih plodova kontaminiranih izlučevinama zaraženih ljudi.[7]



Slika 2.1. Otpadne vode kućanstva

Kemijska gnojiva koja poljoprivrednici dodaju u tlo samo pogoršavaju učinak komunalnih otpadnih voda jer utječu na porast hranjivih tvari u vodotokovima. Zbog toga dolazi do prekomjernog razmnožavanja algi, a time i proizvodnje organske tvari u količini koju ekosustav ne može potpuno razgraditi. Ovaj proces, poznat kao eutrofikacija, smanjuje količinu otopljenog kisika u vodama.

Industrijska postrojenja, prema procjenama, godišnje generiraju 5-10 milijardi tona otpada od kojeg većina završi u rijekama, jezerima, morima i drugim vodenim tokovima. Mnoga od tih postrojenja koriste ili proizvode složene organske kemikalije kao što su pesticidi, lijekovi, deterdženti, plastika itd. pa otpadne vode ovakvih postrojenja mogu sadržavati procesne sirovine, nusproizvode ili konačne proizvode u topivom ili netopivom obliku. U efluentima mogu biti

prisutna i sredstva za pranje i čišćenje, različita organska otapala, plastifikatori i drugi aditivi.

U mnogim industrijama kao što su tekstilna, naftna i farmaceutska koriste se lako hlapivi organski spojevi koji su i sastavni su dio boja i lakova, eksploziva, sredstava za čišćenje, pesticida te prirodnih i umjetnih smola. Ovoj skupini spojeva pripadaju alkani i alkeni niže molekulske mase, halogenirani ugljikovodici (npr. trikloretilen, klorbenzen, itd.), aromatski spojevi (benzen i njegovi derivati). Od lako hlapivih organskih spojeva u otpadnim vodama su u najvišim koncentracijama prisutni benzen, toluen, trikloretilen, tetrakloretilen i metilen klorid.[8]

Koncentracije ovih, ali i ostalih lako hlapivih organskih spojeva u otpadnim vodama potrebno je svesti na minimum prije njihova ispuštanja u okoliš s obzirom da imaju niz negativnih učinaka na životinje, ali i ljude. Iritiraju oči, nos i grlo, izazivaju vrtoglavicu i glavobolju, a dugotrajno izlaganje dovodi do pojave raka. U visokim koncentracijama su otrovni, a teško ih je ukloniti konvencionalnim metodama.[8, 9]

Postojana organska onečišćivala odupiru se prirodnoj fotolitičkoj, kemijskoj i biološkoj razgradnji pa se dugo zadržavaju u okolišu i ulaze u hranidbeni lanac. Djelomično su hlapivi i uglavnom se apsorbiraju na čestice u atmosferi te se kružnim ciklusima talože i isparavaju te se time lako prenose na velike udaljenosti. Većinom su antropogenog porijekla i nemaju neke značajnije prirodne izvore. Takvi spojevi su pesticidi, herbicidi, heksaklorbenzen (HCB), poliklorirani bifenili (PCB),poliklorirani dibenzofurani (PCDF) te poliklorirani dibenzo–*p*–dioksini (PCDD) koji se uglavnom koriste kao industrijske kemikalije.[10, 11]

Policiklički aromati, poznati po svojoj kancerogenosti i toksičnosti, spojevi su koji sadrže tri ili višekondenzirana benzenska prstena. Dobivaju se nepotpunim izgaranjem ili pirolizom organskih tvari i imaju relativno velike molekulske mase te su slabo topljivi u vodi. Uglavnom nastaju djelovanjem čovjeka i to u procesima izgaranja u kojima se dobiva energija te spaljivanjem otpada. Prirodno nastaju vulkanskim aktivnostima. Lipofilni su, nisu hlapivi i zato se uglavnom nalaze u tlu i sedimentima pa tako dospijevaju i u podzemne vode. Mogu se fotooksidirati te razgraditi u jednostavnije molekule. Među policikličkim aromatima najviše se istražuje benzo(a)piren koji je sastavni dio duhanskog dima kao i još neki policiklički aromati pa ih se zato povezuje s rakom pluća. Osim toga, mogu se naći i u žitaricama te morskim plodovima odakle i ulaze u hranidbeni lanac.[10,12]

Toksične kemijske tvari kao što su teški metali (olovo, kadmij, živa) također uzrokuju velika onečišćenja. Tetraetil olovo se nekad koristilo u benzinu, no sad je njegova upotreba u nekoliko zemalja ograničena. Kadmij i živa se još uvijek koriste u baterijama, iako se njihova uporaba istiskuje drugim, manje opasnim, metalima. Teški metali, osim toga, uzrokuju razna maligna oboljenja i urođene mane kod djece. Primjerice do nedavno se koristio tributilkositar- TBT, za zaštitu plovila od agresivnog djelovanja oceana no ispostavilo se da on jednako štetno djeluje na

morski ekosustav. Dokazano je da izaziva hormonske poremećaje kod mnogih morskih organizama i deformacije ljusaka kod kamenica, a kod ljudi oslabljuje imunološki sustav te negativno utječe na rad štitnjače i drugih endokrinih žlijezda.[13]

Tvornice su glavni izvor onečišćenja, ali svaki čovjek na neki način uzrokuje dospijeće opasnih tvari u vodene tokove bilo korištenjem deterdženata za pranje rublja i posuđa bilo upotrebom pesticida u vrtovima. U urbaniziranim sredinama i na velikim prometnicama nastaju velike količine ispušnih plinova koji se tijekom kiše ispiru i završavaju u kanalizaciji i podzemnim vodama te rijekama, jezerima i morima i ubijaju organizme koji tu žive.[14]

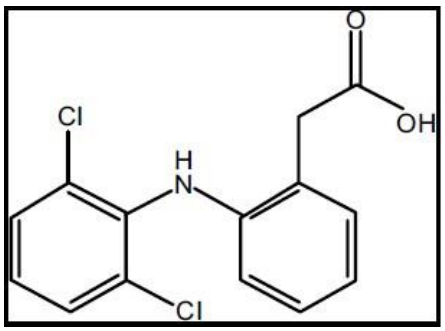
2.1.1 Farmaceutici

Prosječna potrošnja farmaceutika iznosi 50-150 g godišnje po osobi u EU.[15] Veterinarski lijekovi se koriste u manjoj mjeri, ali i njihova upotreba je u porastu. Farmaceutske tvari po prirodi su biološki aktivne i većina je hidrofilna te otporne na razgradnju kako bi se izbjeglo njihovo raspadanje prije nego počnu ljekovito djelovati. Ovisno o prirodi aktivne tvari, ona se može izlučiti iz tijela u obliku smjese produkata metabolizma, kao kemijski nepromijenjena tvar ili vezana u molekulu s neaktivnim spojem. Ostaci raznih vrsta lijekova (hormonski lijekovi, citostatici, antidepresivi, antibiotici, itd.) pronađeni su u površinskim i podzemnim vodama gdje predstavljaju opasnost za vodene organizme u čijem se masnom tkivu akumuliraju, čime toksične tvari ulaze u hranidbeni lanac. Primjerice diklofenak, koji se primjenjuje u veterini, mogu konzumirati ptice lešinari putem životinjskih ostataka. U manje od dvadeset godina tako je gotovo sasvim uništena populacija lešinara u Indiji. Diklofenak kod lešinara uzrokuje zatajenje rada bubrega te ptica ugiba u mukama.[15] Mnogi farmaceutici sporo se razgrađuju u okolišu, a i oni lako razgradivi predstavljaju problem ako kontinuirano dospijevaju u okoliš putem otpadnih voda. Iako ponašanje većine ljekovitih spojeva u postrojenjima za obradu otpadnih voda nije do kraja poznato, neka istraživanja su pokazala da farmaceutici obično nisu potpuno uklonjeni pa dio završi u mulju, a dio prelazi u još topljiviji oblik te na taj način dospijevaju u okoliš. Također se pokazalo da se biološkom razgradnjom aktivnim muljem mogu ukloniti veće količine farmaceutski aktivnih tvari nego fotorazgradnjom ili sorpcijom. Osim toga, postrojenja u kojima se još provodi i nitrifikacija i denitrifikacija imaju znatno niže koncentracije farmaceutika u efluentima. Postoji i mogućnost da se mikroorganizmi u aktivnom mulju s vremenom naviknu na kemikalije pa ih mogu učinkovitije uklanjati. To vrijedi za ibuprofen i još neke farmaceutike, npr. za nitrilotrioctenu kiselinu gdje je mikroorganizmima potreban period prilagodbe prije nego se počne s biorazgradnjom, a i tijekom perioda prilagodbe sporije rastuće bakterije imaju priliku narasti i razmnožiti se te time dodatno povećati učinkovitost razgradnje.[16]

Utjecaj farmaceutika prisutnih u vodi za piće i hrani s akutnog stajališta nije toliko štetan za ljude jer se radi o niskim koncentracijama, ali dugoročna izloženost svakako nije dobra. Iako su u okolišu prisutni u niskim koncentracijama, lijekovi ipak negativno utječu na sve organizme u vodenom okruženju. Njihovo djelovanje nije toliko akutno koliko kronično, a posljedice ovise o izloženosti organizama njihovom djelovanju, osjetljivosti na pojedini spoj te o njegovoj biorazgradivosti.[17]

2.1.1.1 Diklofenak (DCF)

Diklofenak, prema IUPAC-u 2-[(2,6-diklorfenil)amino] benzenoctena kiselina (Slika 2.2.), je, uz antiepileptik karbamazepin, najčešće prisutna farmaceutski aktivna tvar u otpadnim vodama, mulju, podzemnim i površinskim vodama pa čak i u vodama za piće.[18]



Slika 2.2. Kemijska struktura DCF-a

DCF je nesteroidni, protuupalni lijek obično upotrebljavan za smanjenje upala i ublažavanje bolova u slučaju artritisa ili akutnih ozljeda, a djelotvoran je i kod menstrualnih bolova. Djeluje po principu inhibicije enzima ciklooksigenaze što i dovodi do ublažavanja simptoma upala i bolova.[19] Nakon oralne primjene, diklofenak se brzo izlučuje iz tijela (vrijeme poluraspada je oko 2 h), a približno 65% ga se izluči putem mokraće (Tablica 2.1.). Iz ljudskog tijela u nepromijenjenom obliku izluči se 15% diklofenaka. Također je prisutan u dermatološkim proizvodima, u kapima za oči te u injekcijama. Dermalna primjena može smanjiti bioraspoloživost ovog lijeka za oko 50% čime se izbjegavaju biotransformacije u jetri, a to dovodi do nakupljanja većih količina u vodenom okolišu.[4]

U efluentima i površinskim vodama nalazi se u visokim koncentracijama (0,14 - 1,48 μg/L)[20] zbog ograničene biorazgradivosti, a ima i veliki kapacitet bioakumulacije u tkivima vodenih organizama. Zato DCF predstavlja veliku opasnost za ribe i ptice koje žive u blizini vode, a koje su kronično izložene njegovom djelovanju. Istraživanja su pokazala da i niske koncentracije DCF-a (1-5 μg/L)[19] uzrokuju promjene u tkivima riba ako su kronično izložene, no akutni učinak je zanemariv i za ribe i za druge organizme u hranidbenom lancu. Uslijed izloženosti diklofenaku, kod riba najviše stradavaju jetra, bubrezi te škrge jer su to organi koji ili sudjeluju u detoksikaciji ili su u

izravnom kontaktu s lijekovima. Mogućnost sinergijskog nepovoljnog djelovanja DCF-a s drugim farmaceuticima i kemikalijama u vodenom okolišu predstavlja još veći rizik za okoliš, a očekivano je da će koncentracija farmaceutskih spojeva biti veća u efluentima farmaceutskih postrojenja te bolnica.[20]

Jednom kada dospije u okoliš, diklofenak postaje podložan mnogim reakcijama te transformacijskim i translokacijskim procesima kojima se smanjuje koncentracija DCF-a u vodi. Biološka razgradnja, bioakumulacija, kemijska degradacija, fotodegradacija, adsorpcija na čestice, sedimentacija, infiltracija u sedimentu i isparavanje neke su od mogućih reakcija u vodi. Topljivost DCF-a u vodi i razdjelni koeficijent oktanol - voda (log K_{OW}) ovise o pH, a topljivost u vodi soli DCF-a znatno je veća nego topljivost čistog DCF-a. DCF se kao slaba kiselina u vodi javlja u obliku aniona, a najčešće se primjenjuje kao natrijeva sol. To objašnjava njegovu veliku topljivost (Tablica 2.1.) te nizak tlak para. Prilično visok razdjelni koeficijent oktanol - voda za DCF (log K_{OW} = 4,51) i p*K*a koji je znatno niži nego što je pH otpadne vode također izaziva zabrinutost jer ukazuje na veliku topljivost diklofenaka u vodi te veliki kapacitet bioakumulacije u tkivima riba. To potencijalno dovodi to trovanja drugih vodenih organizama u hranidbenom lancu, ali i ptica koje se njima hrane.[19, 21]

Tablica 2.1. Fizikalna, kemijska i farmakološka svojstva diklofenaka[4]:

Svojstvo	*Iznos*
Tlak para, Pa	$8{,}17 \times 10^{-6}$
Molekulska masa, g mol^{-1}	296,16
Topljivost u vodi, mg L^{-1}	23,73 (25ºC)
log K_{OW}	4,51
pK_a	4,15
Primjena	Analgetik, antireumatik
Vrijeme poluraspada, h	2
Doziranje, mg dnevno	75 - 150
Izlučivanje	65% putem urina

Zbog mogućeg štetnog djelovanja na vodeni okoliš, Europska komisija je predložila da se diklofenak uvrsti na postojeći popis Okvirne direktive o vodama (2013/39/EU) koji sadrži 33 prioritetne tvari (Dodatak X). Potencijalno štetni učinci DCF-a i drugih organskih mikroonečišćenja u vodi te potreba za njihovim potpunim uklanjanjem iz pitke vode doveli su do povećanog interesa za razvoj i primjenu naprednih tehnologija pročišćavanja vode uključujući izolacijske/separacijske metode, kemijske i mikrobiološke/enzimske postupke.

2.2 Prioritetne tvari u vodi

Donošenjem Okvirne direktive o vodama (ODV) 2000/60/EZ, 2000. godine, Europska unija postavila je cilj sprječavanja onečišćenja vodenih ekosustava te ublažavanja posljedica poplava i suša u svrhu očuvanja zdravlja ljudi, okoliša i biološke raznolikosti.

ODV je specifična po tome što, po prvi put, u jednom dokumentu uspostavlja okvir za zaštitu svih voda, uključujući rijeke, jezera, ušća, priobalne i podzemne vode kao i biljni i životinjski svijet ovisan o njima.[22]

Europska komisija je u kolovozu 2013. usvojila novu Direktivu 2013/39/EU u području kontrole i identifikacije prioritetnih tvari koja nadopunjuje ODV 2000/60/EZ i Direktivu 2008/105/EZ o standardima kakvoće okoliša. U Dodatku X ODV-a nalazi se lista na kojoj su navedene 33 prioritetne tvari ili grupe tvari koje predstavljaju značajan rizik za vodeni okoliš i za sve tvari s liste moraju se kontrolirati emisije i provoditi mjere kojima će se smanjiti i/ili potpuno zaustaviti ispuštanje u vodeni okoliš. Neke od tvari s liste su dodatno označene kao prioritetne opasne tvari zbog postojanosti u okolišu, bioakumulativnosti i toksičnosti (PBT svojstva).

Kemijsko onečišćenje te akumulacija onečišćujućih tvari u ekosustavima predstavljaju opasnost za vodeni okoliš zbog niza negativnih posljedica među kojima su akutna i kronična toksičnost u vodenim organizmima, gubitak staništa i bioraznolikosti te u konačnici štetno djelovanje na ljudsko zdravlje. Zato je potrebno najprije utvrditi uzroke onečišćenja, a emisije onečišćujućih tvari rješavati na izvoru.

S obzirom da je za neke tvari naknadno utvrđeno da predstavljaju značajnu opasnost za vodeni okoliš, Europska komisija je odlučila provesti reviziju postojeće liste prioritetnih tvari i proširiti je novim tvarima. Pri tome je analizirano 2000 spojeva koji su (potencijalno) opasni za vodeni okoliš, a postupak prioritizacije uključivao je usporedbu fizikalno-kemijskih, ekotoksikoloških i PBT svojstava tvari pri čemu se posebno vodilo računa o mogućem utjecaju na ljudsko zdravlje. Novom direktivom uvela se i tzv. „*watch* lista“, tj. popis od najviše 10 tvari ili skupina tvari koje nisu bile uključene u sustavnom monitoringu niti su bile predmet dosadašnjih propisa, tako da o njihovoj pojavi u vodenom okolišu nema puno podataka. Na listi su se našla i tri farmaceutska spoja: 17α-etinilestradiol (EE2), 17β-estradiol (E2) i diklofenak. Ovi spojevi će se pratiti na reprezentativnim monitoring postajama svake države članice EU kako bi se prikupili podaci na temelju kojih se može utvrditi utjecaj ovih lijekova na vodeni okoliš.[23]

2.3 Konvencionalne metode obrade otpadnih voda

Konvencionalne metode obrade otpadnih voda su osnova u uklanjanju mnogih kemijskih i mikrobioloških onečišćenja. Izbor pojedinog postupka ovisi o prirodi i količini onečišćenja koja se u vodi nalaze, količini vode koju treba obraditi i o njezinim kemijskim svojstvima (pH) pa se prema tome dijele na mehaničke, fizikalne, kemijske, fizikalno-kemijske i biološke postupke. Postupci pročišćavanja mogu se primjenjivati kao zasebni postupci ili (u većini slučajeva) kao kombinacija dvaju ili više navedenih postupaka, a pročišćavanje se odvija u nekoliko stupnjeva.

Mehanički postupci podrazumijevaju metode za uklanjanje grubih i plivajućih tvari iz otpadnih voda. Fizikalni procesi uključuju taloženje i flotaciju (isplivavanje) dok se fizikalno-kemijski postupci odnose na primjenu odgovarajućih kemijskih sredstava kako bi se potaknulo taloženje ili omogućilo odvajanje onečišćenja koagulacijom, flokulacijom ili adsorpcijom, a temelje se na prijenosu onečišćivala iz jednog medija u drugi. Ovi procesi su učinkoviti, ali je nužna obrada velikih količina nastalog sekundarnog otpada (mulj) što znatno poskupljuje sam proces obrade.[24] Kemijske metode obrade vode temelje se na kemijskoj reakciji pri čemu dolazi do kemijske razgradnje onečišćivala. Radi se o procesima oksidacije (oksidacija vodikovim peroksidom, kalcijevim hipokloritom itd.), redukcije (npr. redukcija Cr(IV) u manje opasan oblik Cr(III)), neutralizacije (npr. s natrijevim karbonatom), hidrolize te o procesu precipitacije gdje se teški metali prevode u netopivi oblik prije odlaganja. Biološki postupci koriste se za uklanjanje organskog ugljika iz vode te kako bi se smanjila količina dušika i fosfora, a primjenjivi su samo kad su onečišćenja biološki razgradiva i kad organske tvari prisutne u vodi nisu postigle kritičnu koncentraciju. S ekonomskog gledišta su prihvatljiviji od kemijskih postupaka, ali često nisu dovoljni za potpuno uklanjanje onečišćenja pa su potrebne predobrade i naknadne obrade vode.[25]

Konvencionalne metode obrade otpadnih voda primjenjuju se već dugo vremena za uklanjanje mnogih kemijskih i mikrobioloških onečišćenja no učinkovitost ovih procesa postala je ograničena u posljednja dva desetljeća zbog tri glavna razloga. Prvo, povećala se svijest o posljedicama onečišćenja voda i zahtjevi za većom kvalitetom vode što je dovelo do mnogo strožih propisa te širenja opsega reguliranih onečišćujućih tvari i smanjenja maksimalnih dozvoljenih koncentracija onečišćivala. Drugo, smanjuje se dostupnost vodnih resursa, raste industrijski razvoj, ali i broj stanovnika pa se oslobađa i više toksičnih spojeva koji se učinkovitije uklanjaju novim tehnologijama. I treće, napredak prerađivačke industrije i rastuće tržište vezano uz napredne tehnologije obrade rezultirali su povećanjem mogućnosti primjene ovih tehnologija te smanjenjem troškova na industrijskoj razini.

Tri nove tehnologije za obradu, uključujući membranske filtracije, napredne oksidacijske procese i

UV zračenje djeluju obećavajuće za pružanje alternative uobičajenim postupcima pročišćavanja. Zajedno s rastućim znanjem i napretkom u industriji, primjena ovih tehnologija povećat će se do velikih razmjera.[26]

2.4 Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi, eng. *Advanced oxidation processes* (AOPs) predstavljaju obećavajuće, učinkovite i ekološki prihvatljive metode razvijene prvenstveno za uklanjanje postojanih i toksičnih organskih onečišćivala iz vode kao što su aktivni sastojci farmaceutskih spojeva, aromati, hlapivi organski spojevi i dr. Temelje se na *in situ* stvaranju snažnog oksidacijskog sredstva s kratkim vremenom poluraspada kao što je hidroksilni radikal (HO•) koji omogućuje i mineralizaciju postojanijih organskih spojeva u vodenom mediju.[27] Jednom kad nastane, HO• radikal neselektivno napada organske molekule s konstantom brzine reakcije 10^8 - 10^{10} $M^{-1}s^{-1}$. Ovisno o prirodi organske molekule, moguća su četiri načina djelovanja ovih radikala: izdvajaju vodikov atom (npr. iz alkana i alkohola); hidroksiliraju i karboksiliraju olefine i aromatske spojeve; izmjenjuju se samo elektroni, a moguća je i terminacija radikala.[28-30]

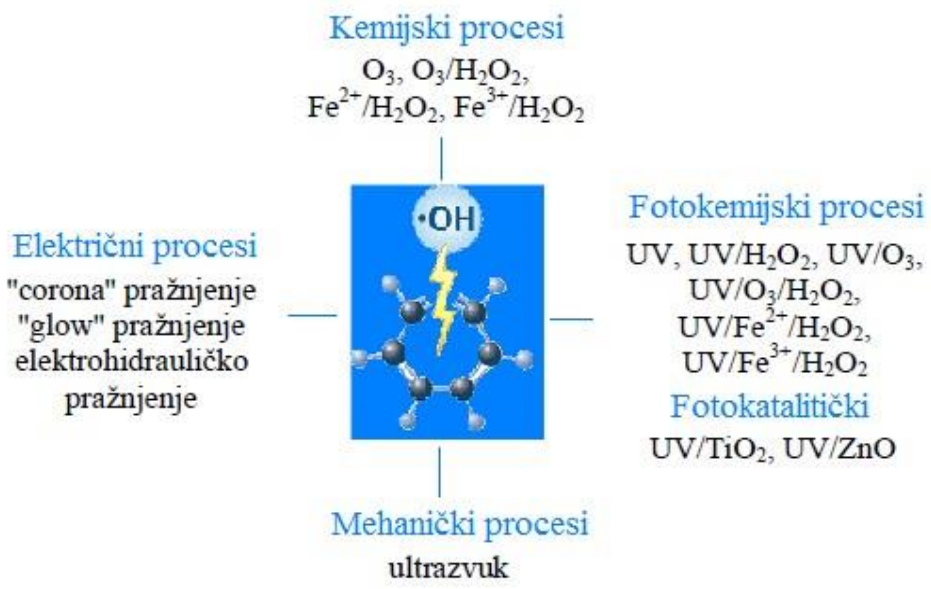
AOP-ovi su učinkovitiji od uobičajenih metoda obrade voda iz tri glavna razloga:

- stvaraju sekundarni otpad u malim količinama ili ga uopće ne stvaraju
- procesi se provode pri atmosferskom tlaku i temperaturi
- mogu djelomično oksidirati onečišćivala u manje štetne, biorazgradive produkte ili ih potpuno oksidirati pri čemu nastaju ugljikov dioksid i voda [28, 31]

no vrlo rijetko se ide do potpune mineralizacije AOP-ima. Najčešće se teži dobivanju biorazgradivih tvari u vodama koje onda biološki procesi lako razgrade.

Općenito AOP-ovi mogu smanjiti koncentraciju onečišćivala s nekoliko stotina ppm-a na manje od 5 ppb-a, a mogu se podijeliti u nekoliko kategorija s obzirom na energiju kojom nastaju HO• radikali pa se tako njihovo nastajanje temelji se na kemijskim, električnim, fotokemijskim i fotokatalitičkim te na mehaničkim procesima (Slika 2.3.).[29, 32, 33]

Najstariji i najčešće primjenjivan kemijski proces je Fentonov u kojem se koristi otopina Fe^{2+} i H_2O_2 (Fentonov reagens) za oksidaciju organskih onečišćivala, a učinkovitost ovog procesa može se poboljšati kombiniranjem s UV zračenjem. Sličan Fentonovom procesu je onaj u kojem se koristi otopina Fe^{3+} iona i H_2O_2 samo što u ovom slučaju nastaju hidroperoksilni, HO_2•, radikali koji imaju slabiju oksidacijsku moć pa su samim time manje reaktivni spram organskih onečišćivala. Vodikov peroksid je moguće kombinirati i s ozonom pri čemu raste brzina stvaranja HO• radikala pa je i proces učinkovitiji od onog u kojem se koristi samo ozon.[27]



Slika 2.3. Shematski prikaz najzastupljenijih AOP-a prema nastajanju HO•

Fotokemijski procesi su jednostavni, relativno jeftini i općenito učinkovitiji od kemijskih. Podrazumijevaju primjenu UV zračenja zasebno ili u kombinaciji s ozonom ili vodikovim peroksidom te u nekim slučajevima i upotrebu katalizatora (željezovi ioni i TiO_2).

Primjenom ultrazvučnih valova, frekvencije 16 kHz - 100 MHz, stvaraju se mjehurići vodene pare u vodi procesom kavitacije. Mjehurići rastu i dolazi do njihovog naglog kolapsa pri čemu se stvaraju lokalizirani superkritični uvjeti (temperatura iznad 5000 K, tlak oko 1000 atm, električna pražnjenja i plazma efekti) koji uzrokuju cijepanje molekula vode i stvaranje hidroksilnih radikala.[34] Glavni nedostatak ovih metoda je što ne stvaraju dovoljno HO• radikala pa se ultrazvuk najčešće primjenjuje uz prisutnost H_2O_2 , u kombinaciji s UV zračenjem, Fentonovim procesom i drugim AOP-ovima.[27]

Električni procesi kao što su "*corona*", "*glow*" i elektrohidrauličko pražnjenje djeluju na principu da kisik iz zraka prevode u ozon ili neku drugu, kemijski aktivnu vrstu (HO•, O•, itd.). Ovi procesi su najprihvatljiviji s ekološkog gledišta budući da omogućuju brzu razgradnju organskih onečišćujućih tvari pri čemu je onemogućeno nastajanje novih toksičnih tvari, koriste malo ili uopće ne koriste kemijske reagense te su niski troškovi energije.[27, 32, 33]

2.4.1 Heterogena fotokataliza

Heterogeni fotokatalitički postupci uključuju primjenu određenih poluvodičkih katalizatora (TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, CdS, ZnS, SnS_2 itd.) koji lako mogu generirati HO• radikale na površini čestica pod utjecajem UV zračenja i to zahvaljujući svojoj elektronskoj strukturi koju karakterizira popunjena valentna i prazna vodljiva vrpca, koje razdvaja zabranjena zona manje širine u odnosu na izolatore (0,5 - 4 eV). Fotokatalizatori nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluju u kemijskim pretvorbama reaktanata, a oni sami se regeneriraju nakon svakog ciklusa. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Da bi neki fotokatalizator bio uspješan u razgradnji onečišćivala mora imati što je moguće užu zabranjenu zonu, E_g, mora biti kemijski i biološki inertan, netopiv u vodi, pogodan za aktivaciju što je moguće jeftinijim i standardnijim izvorima zračenja, otporan na koroziju te jeftin. Za primjenu u heterogenoj fotokatalizi najprikladnije je, iz ekonomskih razloga, Sunčevo zračenje (vidljivi i UV dio spektra), pa se prema tome kao najpogodniji materijali za katalitičku primjenu izdvajaju TiO_2 (E_g = 3,2 eV), WO_3 (E_g = 2,8 eV), α-Fe_2O_3 (E_g = 3,1 eV), ZnO (E_g =3,2 eV) te SnS_2 (E_g = 2,2 - 2,4 eV, ovisno o strukturi).[5, 35]

Heterogena poluvodička kataliza uglavnom se zasniva na TiO_2 prvenstveno zbog njegove kemijske i toplinske stabilnosti te dobrih mehaničkih svojstava, a ostaje stabilan i aktivan nakon nekoliko ponovljenih katalitičkih ciklusa. Osim toga, TiO_2 je relativno jeftin, nije otrovan i može se aktivirati djelovanjem Sunčevog zračenja. Primjenom poluvodičkih katalizatora uspješno se uklanja široki spektar onečišćivala kao što su alkani, fenoli, alifatski alkoholi i karboksilne kiseline većih molekulskih masa, bojila, pesticidi, jednostavni aromati, surfaktanti i dr.

Neke od prednosti heterogene fotoktalize u odnosu na ostale napredne oksidacijske procese su:

- nisu nužno potrebni dodatni inicijatori za stvaranje radikala (kao npr. H_2O_2)
- fotokatalizator se najčešće može ponovo koristiti (osim onih koji pate od problema tzv. anodne fotokorozije, npr. ZnO) [36]
- prirodno zračenje se može koristiti kao izvor svjetla za aktivaciju fotokatalizatora [5, 26, 37, 38]

2.4.1.1 TiO_2 fotokataliza

Titanijev dioksid (TiO_2) je mineral koji se industrijski počeo proizvoditi početkom 20. st. kao zamjenski pigment za toksične olovne okside u dobivanju bijele boje, a danas prosječna godišnja proizvodnja TiO_2 premašuje 4 milijuna tona. Uglavnom se koristi kao pigment u proizvodnji bojila, papira i plastike, a u posljednje vrijeme se sve više koristi i kao pigment u proizvodnji tekstila, kože, hrane te zubne paste. Osim toga, koristi se u farmaceutskoj industriji kao obloga za tablete te u kremama za sunčanje kao UV apsorber. Kao fotokatalizator pokazao se učinkovit u pročišćavanju vode i zraka, odnosno u razgradnji i uklanjanju širokog spektra organskih onečišćenja, bakterija, gljivica, algi pa i stanica raka koje se mineraliziraju u H_2O, CO_2 i bezopasne anorganske ione.[40] Osim toga, TiO_2 fotokataliza omogućuje tzv. samočišćenje površina. Nanošenjem tankog sloja TiO_2 na staklene, keramičke i druge podloge te djelovanjem UV zračenja dobivaju se superhidrofilni materijali koji se u prisutnosti vode lako čiste. Zato je ova metoda samočišćenja površina idealna za primjenu na vanjskim zidovima te na prozorima zgrada, nebodera i drugih građevina izloženih UV zračenju i padalinama. Superhidrofilne površine sa slojem TiO_2 nemaju veliki afinitet prema masnoćama i drugim organskim onečišćenjima na zgradama nastalim uglavnom zbog emisije ispušnih plinova iz automobila pa se lako ispiru padalinama. Zahvaljujući mogućnosti uklanjanja bakterija, TiO_2 se kao fotokatalizator koristi i u izradi samosterilizirajućih materijala koji se ponajprije koriste u bolnicama za sprječavanje širenja infekcija, ali i u javnim ustanovama, školama, kuhinjama i kupaonicama gdje utječe na poboljšanje higijenskih uvjeta.[41] Nanošenjem TiO_2 na naočale, ogledala, prozore ili retrovizore sprječava se i magljenje tako što se, umjesto kapljica vode, na površini formira tanki homogeni sloj vode čime se povećava vizualna jasnoća.[42]

Fotokatalitički procesi bazirani na TiO_2 imaju mnogo pozitivnih strana: neselektivno uklanjaju organska i anorganska onečišćenja i to pri normalnom tlaku i temperaturama, oksidiraju onečišćenje u ppb području, kisik se može koristiti kao jedini oksidans, istovremeno se odvijaju reakcije oksidacije i redukcije, učinkoviti su u uklanjanju neaktivnih supstrata kao što su linearni alkani i njihovi derivati pa ovi procesi postaju perspektivni za uklanjanje izljeva nafte, tenzida te bojila iz otpadnih voda i u konačnici ovi visoko aktivni katalizatori su prilagodljivi posebno dizajniranim reaktorskim sustavima.[40]

U prirodi se nalaze tri kristalizirane oksidne forme titana: rutil, brukit i anatas s tim da su rutil i anatas fotokatalitički aktivni. Fotokatalitički mehanizam potaknut je apsorpcijom fotona energije *hυ* koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone za TiO_2 (~ 3,2 eV za anatas i ~ 3,0 eV za rutil). Valne duljine koje odgovaraju toj količini energije i pri kojima je TiO_2 najaktivniji obično su između 300 i 390 nm.[37- 39]

Apsorpcijom fotona, elektroni dobivaju energiju potrebnu za svladavanje zabranjene zone i tako prelaze iz valentne u vodljivu vrpcu pri čemu u valentnoj vrpci nastaje šupljina (Slika 2.4.). Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci (e_{CB}^-) i nastale šupljine u valentnoj vrpci (h_{VB}^+) mogu se ili rekombinirati ili migrirati na površinu TiO_2, a zatim reagirati s elektron-donorima ili elektron-akceptorima prisutnim na površini fotokatalizatora (Jedn. 2.1.). Da bi fotokatalitička reakcija bila uspješna, reakcija oksidansa ili reducensa s elektronom ili šupljinom mora biti brža od rekombinacije. Rekombinacija je olakšana prisutnošću nečistoća, oštećenja i drugih faktora koji uzrokuju nesavršenosti na površini fotokatalizatora.



Slika 2.4. Mehanizam TiO_2 fotokatalize

Mehanizam fotokatalize prikazan na Slici 2.4. može se zapisati na sljedeći način:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 + e_{CB}^- + h_{VB}^+ \quad (2.1.)$$

$$h_{VB}^+ + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+ \quad (2.2.)$$

$$\bullet OH + \text{onečišćivalo} \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (2.3.)$$

$$e_{CB}^- + O_2 \rightarrow \bullet O_2^- \quad (2.4.)$$

$$\bullet O_2^- + H^+ \rightarrow \bullet HOO \quad (2.5.)$$

$$\bullet HOO + \bullet HOO \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2.6.)$$

Šupljine su, kao jaki oksidansi, sposobne direktno oksidirati onečišćivalo adsorbirano na površini TiO_2, ali u većini slučajeva djeluju indirektno tako da oksidiraju vodu (Jedn. 2.2.) u •OH radikale koji zatim razgrađuju onečišćivalo (Jedn. 2.3.). Elektroni, s druge strane, mogu reducirati adsorbirane molekule kisika u superoksidne radikale, $•O_2^-$ (Jedn. 2.4.) koji protoniranjem (Jedn. 2.5.) daju hidroperoksilne radikale (•HOO) iz kojih u konačnici nastaje H_2O_2 (Jedn. 2.6.).[26, 27, 37, 38, 43]

U slučaju heterogenih fotokatalitičkih procesa, TiO_2 fotokatalizator moguće je upotrijebiti u dispergiranom obliku (prah, vodena suspenzija) ili u obliku tankog filma (fiksni katalitički sloj). Primjena u dispergiranom obliku ima nekoliko prednosti kao što su jednostavnija provedba procesa, veća dostupna površina nanočestica te mogućnost aeriranja pri čemu se sprječava rekombinacija parova šupljina-elektron i povećava učinkovitost katalizatora. Ograničenja korištenja dispergiranih nanočestica TiO_2 su tendencija nanočestica aglomeraciji tijekom obrade, potreba za njihovim uklanjanjem nakon obrade te razmjerno niska aktivnost pod djelovanjem Sunčevog zračenja. Imobilizacijom nanočestica TiO_2 nije potrebno njihovo naknadno uklanjanje no imobilizirani film mora biti jako stabilan te aktivan.[27, 37] Imobilizacija TiO_2 na čvrstim podlogama sve se češće primjenjuje za uklanjanje štetnih spojeva iz otpadnih voda, a od čvrstih podloga uglavnom se koristi glina, staklo, zeoliti, silikagel, kvarc, stakloplastika te kamen plavac.[44]
Da bi se osigurala zadovoljavajuća učinkovitost heterogenog fotokatalitičkog sustava i željeni stupanj razgradnje onečišćivala, potrebno je osigurati dobar kontakt između različitih sudionika u sustavu. Općenito, u ovakvim sustavima proces uklanjanja onečišćenja provodi se u pet stupnjeva:

1. prijenos mase (onečišćivala) kroz tekuću fazu na površinu fotokatalizatora,
2. adsorpcija onečišćivala na površinu fotokatalizatora (u ovom koraku se istovremeno odvija i aktivacija površine fotokatalizatora),
3. fotokatalitička reakcija na površini fotokatalizatora,
4. desorpcija produkata s površine fotokatalizatora (time se aktivni centri na površini čine dostupnima za sljedeći katalitički ciklus),
5. prijenos produkata s površine fotokatalizatora u masu fluida [37, 38]

Unatoč potencijalu TiO_2 fotokatalize, još uvijek postoje određene prepreke u praktičnoj primjeni ove tehnologije. Glavna prepreka za komercijalnu i industrijsku primjenu fotokatalitičkih procesa je ta što se, osim uobičajenih problema vezanih uz uvećanje reaktora kao što su miješanje, kontakt katalizatora i reaktanata, prijenos tvari, regulacija temperature, kinetika reakcije i dr., javlja i problem vezan uz apsorpciju svjetla i pobudu katalizatora te reaktivacija fotokatalizatora. To je i glavni problem s obzirom da o dostupnosti površine fotokatalizatora izvoru zračenja i o broju

pobuđenih elektrona ovisi učinkovitost uklanjanja onečišćenja. Apsorpcija zračenja u većim reaktorima može biti ograničena niskim stupnjem prozirnosti, većim dubinama prodiranja zračenja i njegovom apsorpcijom na drugim česticama u reaktoru. Dodatni problem predstavlja i mala brzina fotokatalitičke reakcije u usporedbi s brzinama konvencionalnih kemijskih reakcija što je posljedica malih koncetracija onečišćenja i stoga je potrebno osigurati dovoljno veliku koncentraciju aktivnog katalizatora.[45]

2.4.1.2 TiO_2-SnS_2 kompozit

Kombinacijom dva poluvodička katalizatora može se povećati njihova fotokatalitička aktivnost i to zahvaljujući smanjenju rekombinacije fotogeneriranih elektrona i šupljina kroz površinski prijenos naboja. Stoga je jako važno osigurati jednolik i čvrst kontakt između čestica dvaju fotokatalizatora čime se olakšava prijenos naboja i sprječava separacija te aglomeracija čestica pojedinačnih katalizatora.

TiO_2 kao fotokatalizator djeluje samo u UV području, dakle nije aktivan u vidljivom dijelu spektra ($\lambda > 400$ nm) pa se zato istražuje mogućnost njegove kombinacije s drugim poluvodičima koji mogu apsorbirati vidljivo svjetlo. Tako se TiO_2 može dopirati elektropozitivnim (Sn, V, Fe, Cr, W ili P) ili elektronegativnim elementima (N, C ili S) ili stvoriti kompozit s nekim prijelaznim metalnim oksidima (Bi_2O_3, Fe_2O_3, Cu_2O), sulfidima (CdS, Bi_2S_3, SnS_2) itd.[46]

Poluvodičke nanočestice metalnih sulfida prvenstveno se istražuju zbog mogućnosti primjene u području optike, elektronike te zbog pohrane i pretvorbe energije. Širina zabranjene zone ovih poluvodiča ovisi o veličini čestica pa je samim time podesiva, a smanjenjem veličine čestica raste broj atoma na površini u odnosu na one u unutrašnjosti. Time fotogenerirani naboji lakše dospijevaju na površinu gdje sudjeluju u fotokatalitičkom procesu pa se smanjuje mogućnost rekombinacije u unutrašnjosti čestice.

SnS_2 je n-tip poluvodiča čiju strukturu čine dva sloja heksagonalno smještenih aniona sumpora između kojih se nalaze oktaedarski koordinirani kationi kositra. Ovi S-Sn-S trosloji međusobno su povezani slabim van der Waalsovim silama. Moguće je postojanje nekoliko različitih struktura ovog spoja s obzirom na redoslijed slaganja slojeva, a najstabilnija i ujedno najjednostavnija struktura ima energiju zabranjene zone E_g od 2,2 eV. [35, 47]

Kod SnS_2 potencijal valentne, ali i vodljive vrpce niži je nego kod TiO_2, međutim pod utjecajem vidljivog svjetla moguć je prijenos fotogeneriranih naboja u vodljivu vrpcu TiO_2. Kompozit TiO_2-SnS_2 u odgovarajućem omjeru posjeduje veću fotokatalitičku aktivnost od pojedinačnih fotokatalizatora. Ta aktivnost prije svega ovisi o međusobnom omjeru TiO_2 i SnS_2 koji onda utječe i

na veličinu čestica katalizatora, specifičnu površinu, morfologiju, kristaliničnost, disperzibilnost i dr. svojstva koja se dovode u vezu s aktivnosti fotokatalizatora.[47] Velik udio TiO_2 u odnosu na SnS_2 smanjuje fotokatalitičku aktivnost pod vidljivim svjetlom jer previše čestica TiO_2 zaklanja svjetlosno zračenje na površini SnS_2 i sprječava kontakt čestica SnS_2 s onečišćenjima. S druge strane, TiO_2 je otporan na fotokoroziju i kemijsku koroziju dok metalni sulfidi općenito podliježu anodnoj fotokoroziji pa je TiO_2/SnS_2 kompozit otporniji u odnosu na čisti SnS_2. Osim toga, TiO_2 je jeftiniji od SnS_2 pa njihova kombinacija omogućuje smanjenje troškova u odnosu na sami SnS_2.[5]

2.5 Sol-gel postupak

Sol-gel postupak sinteze keramika i stakala je atraktivna alternativa tradicionalnim visokotemperaturnim metodama priprave. U suštini sastoji se od dva koraka, priprave homogenog sola te fizikalno-kemijske pretvorbe u gel. Floryevi kriteriji gela obuhvaćaju dobro uređene lamelarne strukture, kovalentne polimerne mreže, fizikalnu agregaciju polimernih mreža te izostanak potpunog uređenja (amorfnost).[48] Reaktanti u sol-gel postupku su alkoksidi metala ili polumetala koji se otapaju u vodenoj otopini alkohola ili organskom mediju. Nakon otapanja alkoksidi podliježu nekataliziranim ili kiselinom/bazom kataliziranim reakcijama hidrolize i kondenzacije, pri čemu nastaju polimerne mreže odgovarajućeg oksida u suspenziji. U trenutku kada se polimerna mreža raširi po cijelom volumenu reakcijske smjese, kažemo da je došlo do geliranja. Odnosno, tada reakcijska smjesa prestaje slobodno teći uslijed velikog porasta viskoznosti. Međutim gel sadržava zarobljeno otapalo u svojoj mreži te produkte kondenzacije (alkohole), stoga je potrebno provesti postupak starenja, pri čemu se reakcije umrežavanja vode do kraja, a otapalo se gubi hlapljenjem. Ponekad hlapljenje nije dovoljno za potpuno uklanjanje preostale organske tvari pa je potrebno provesti toplinsku obradu, tj. kalciniranje, koje najčešće ima pogodan učinak na kristalnost produkta.

Prednosti sol-gel postupka uključuju:

- niske temperature sinteze,
- mogućnost dobivanje čestica jednolike raspodjele veličina,
- sinteza čestica nanometarskih dimenzija,
- mogućnost kontroliranja sastava keramika i stakala koje nije moguće dobiti tradicionalnim postupcima,
- jednostavna oprema,
- mogućnost stvaranja tankih filmova.

Nedostatci sol-gel postupka:

- visoka cijena polaznih materijala u odnosu na tradicionalne metode,
- skupljanje te moguće pucanje gela tijekom sušenja.[49]

Hidrotermalni, odnosno solvotermalni proces, spada u sol-gel postupke no odvija se u zatvorenim reakcijskim posudama, odnosno autoklavima pri povišenoj temperaturi i tlaku. Korištenjem organskog otapala govorimo o solvotermalnoj sintezi, dok se u slučaju vode kao otapala najčešće govori o hidrotermalnoj sintezi, premda se u literaturi pojmovi često poistovjećuju. Prednost hidrotermalnog postupka je dobivanje produkta veće kristalnosti i bolje morfologije u odnosu na klasične sol-gel postupke.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Kemikalije

Za potrebe sinteze te imobilizacije nanokompozitnih fotokatalizatora na staklene nosače korištene su sljedeće kemikalije:

- Aeroxide P25 TiO_2, Evonik (Njemačka);
- etanol, 96%, Kemika;
- kositrov (IV) klorid, 98%, Sigma-Aldrich (SAD);
- kositrov (IV) sulfat, 95%, Sigma-Aldrich (SAD);
- Levasil koloidna suspenzija SiO_2, Obermeier (Njemačka);
- natrijev sulfid, 65%, Sigma-Aldrich (SAD);
- tioacetamid, 99%, Sigma-Aldrich (SAD);
- tetraetil ortosilikat, 98%, Sigma-Aldrich (SAD);
- titanijev (IV) butoksid, 97%, Sigma-Aldrich (SAD);
- titanijev (IV) izopropoksid, 97%, Sigma-Aldrich (SAD);
- perklorna kiselina, 70%, Kemika;
- sumpor, taloženi, Gram-mol;

Kemikalije korištene za provedbu fotokatalitičkih eksperimenata pod simuliranim Sunčevim zračenjem:

- diklofenak (natrijeva sol), Sigma Aldrich;
- natrijeva lužina 0,1 M, Kemika;
- sumporna kiselina 0,1 M, Kemika;

Mobilna faza za tekućinski kromatograf sastavljena je od:

- metanol, HPLC čistoće, J.T. Baker (SAD);
- ortofosforna kiselina, HPLC čistoće, Sigma-Aldrich (SAD);
- ultračista deionizirana voda, $G_{H2O} < 0{,}056\ \mu S/cm^2$

3.2 Instrumenti

- HPLC, Series 10 :
    - ✓ degaser, DGU-14A, Shimadzu
    - ✓ 2 × pumpa, LC-10ADVP, Shimadzu
    - ✓ UV detektor, diode array tipa, SPD-M10AVP, Shimadzu
    - ✓ kolona, EC 250/4.6 120-5 C18 Nucleosil, Macherey-Nagel
    - ✓ softver, ClassVP, SHIMADZU, Japan
- Prenosivi pH metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments GmbH
- Simulator sunčevog zračenja (Oriel Research Arc Lamp Source, NewPort, SAD)
- KW-4A Spin Coater, Chemat Technology, SAD
- FTIR, Spectrum One, Perkin Elmer (SAD)
- TGA, Q500, TA Instruments (SAD)
- XRD, MiniFlex 600, Rigaku (Japan)
- SEM, JSM-7100F, JEOL (Japan)

3.3 Analitičke tehnike

3.3.1 HPLC

HPLC (eng. *High Performance Liquid Chromatography*) koristi se za razdvajanje komponenti iz smjese na osnovu kemijskih interakcija između tvari koja se analizira i stacionarne faze u koloni. Analiza se provodi na način da se uzorak ubrizga injekcijom pri protoku mobilne faze. Tekuća mobilna faza pod tlakom prolazi kroz kolonu napunjenu česticama nepokretne faze noseći sastavnice uzorka. Mehanizam odjeljivanja ovisi o vrsti nepokretne faze, a razlikujemo razdjeljenje, adsorpciju, ionsku izmjenu, odjeljivanje prema veličini čestica i stereokemijske interakcije od kojih je razdjeljenje najčešće korišteni mehanizam. Razdjelna kromatografija dijeli se na kromatografiju normalnih i obrnutih faza, a 80% svih odjeljivanja ubrajamo u kromatografiju

obrnutih faza. Kod kromatografije normalnih faza nepokretna faza je polarna (silikagel), a mobilna faza je manje polarna ili nepolarna (npr. heksan, izopropanol, metanol). Kod kromatografije obrnutih faza nepokretna faza je nepolarna (kemijski modificirana površina silikagela) dok je pokretna faza polarna (npr. voda, metanol, acetonitril), a povećanjem nepolarnosti pokretne faze ubrzavamo eluaciju.

3.3.2 Rendgenska difrakcija praha

Rendgenska difrakcija praha (engl. *X-ray powder diffraction*, XRD) je brza, nedestruktivna analitička tehnika za identifikaciju i kvantificiranje sastava kristaliničnih materijala. Temelji se na ogibanju X-zraka na kristalnoj rešetci materijala, pri čemu nastaju konstruktivne interferencije koje se mogu opisati Braggovim zakonom:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Pri čemu je n koeficijent, λ je valna duljina upadnog zračenja, d je međuplošni razmak u kristalnom materijalu, a θ je difrakcijski kut. Konstruktivne interferencije koje nastaju ogibanjem X-zraka u materijalu karakteristične su za svaki kristaliničan materijal, uključujući i kristalne polimorfe.
Difraktometri sastoje se od tri osnovna elementa: izvora X-zraka (rendgenska cijev), postolja za uzorak te detektora X-zraka. U rendgenskoj se cijevi, unutar koje je visoki vakuum, elektroni se pod djelovanjem visokog napona (40 - 80 kV) emitiraju iz volframove žarne niti te ubrzavaju prema anodi. Udarom elektrona u anodu, dolazi do njihovog naglog usporavanja pri čemu elektroni oslobađaju kinetičku energiju u vidu X-zračenja (njem. *Bremsstrahlung*, "zračenje kočenja"). Anoda je najčešće izrađena od bakra, molibdena, željeza i kroma visoke čistoće. Najčešće se koristi bakrena anoda, koja je pogodna za većinu anorganskih uzoraka. Ukoliko uzorak sadrži željezo i kobalt, dolazi do jake fluorescencije kad se koristi bakrena anoda, što otežava analizu te se u tom slučaju koristi željezna anoda. X-zrake koje se dobivaju iz rendgenske cijevi sadrže kontinuirano zračenje, čija valna duljina ovisi o radnom naponu te karakteristično zračenje ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, K_{β}) koje ovisi o materijalu anode. Međutim, za potrebe difrakcijske analize najpogodnije je monokromatsko X-zračenje, koje se dobiva primjenom filtra i monokromatora. Primjerice nikal propušta gotovo 52% K_{α} zračenja bakra i svega 2% K_{β} zračenja, čineći ga efikasnim filtrom za rendgenske cijevi s bakrenom anodom. Monokromatori koriste Braggov zakon, pri čemu se svaka valna duljina polikromatskog zračenja različito ogiba na monokristalu poznate orijentacije. Tako monokromator uklanja neželjeno zračenje, a propušta samo željeno zračenje. Može se postaviti neposredno nakon rendgenske cijevi ili prije detektora. Postolje rotira pločicu na kojoj se nalazi praškasti uzorak, pri čemu se mora ostvariti precizan pomak kuta između uzorka i detektora. Detektori su najčešće tzv.

scintilatori, koji fluoresciraju u vidljivom dijelu spektra pod djelovanjem upadnih X-zraka. Mjerenjem intenziteta fluorescencije, moguće je neposredno odrediti intenzitet X-zračenja koje je palo na detektor. Identifikacija kristalnih polimorfa moguća je očitavanjem dobivenog difraktograma i usporedbom pikova s poznatim bazama podataka, a kvantifikacija se izvodi određivanjem relativnih udjela amplitude pikova prisutnih pojedinih polimorfa.

3.3.3 Infracrvena spektrometrija s Fourierovim transformacijama

FTIR (engl. *Fourier Transform InfraRed*) spektroskopija je instrumentalna analitička tehnika za analizu prvenstveno polimernih i organskih materijala. Temelji se na mjerenju intenziteta polikromatske infracrvene zrake koja prolazi kroz uzorak smješten u interferometru. Mjerenjem se dobiva interferogram, koji sadrži informacije o konstruktivnim i destruktivnim interferencijama zračenja te se potom računalnom obradom interferograma dobiva specifična atenuacija zračenja ovisno o valnom broju zrake. Atenuacija zrake pri određenom valnom broju je svojevrstan otisak prsta funkcionalnih skupina prisutnih u uzorku. Do apsorpcije infracrvenog zračenja dolazi uslijed promjene dipolnog momenta u molekuli, odnosno molekula mora biti heteronuklearna. Dipolna istezanja nisu prisutna u homonuklearnim molekulama te metalima. Zahvaljujući razvoju ove instrumentalne tehnike, moguća je analiza brojnih organskih i anorganskih uzoraka u raznim oblicima (filmovi, paste, pastile, prašci, itd.).

Tablica 3.1. Karakteristična apsorpcija IR zračenja nekih funkcionalnih skupina ovisno o valnom broju:

funkcionalna skupina	*valni broj*
C-H	2850-3000
C-O	1050-1150
O-H	3200-3600
=C-H	675-1000
C=C (alken)	1620-1680
C=C (aromati)	1400-1600

Izvor infracrvenog zračenja je najčešće tzv. Globar, odnosno štapić silicijeva karbida (SiC) zagrijanog na temperaturu od 1000 - 1800 °C ili tzv. Nernstova žarna nit, izvedbom slična električnoj žarulji, no umjesto volframove žarne niti koristi žarnu nit sastavljenu od smjese oksida (ZrO_2, Y_2O_3, Er_2O_3) zagrijanu na temperaturu od 2000 °C. Termoparovi, odnosno termoelektrična osjetila temperature, koriste se kao detektori u infracrvenoj spektroskopiji.[50]

3.3.4 Elektronska mikroskopija

Umjesto svjetlosne zrake u optičkim mikroskopima, elektronski mikroskopi koriste snop elektrona, koji prema De Broglievom principu ima čestičnu i valnu prirodu. Abbeova difrakcijska granica ograničava maksimalnu razlučivost optičkih mikroskopa na ~250 nm. Elektronski mikroskopi mogu postići izuzetno velike razlučivosti, primjerice s elektronskim snopom ubrzanim naponom od 100 000 V teoretska razlučivost je 0,22 nm. Elektromagnetski optički elementi mikroskopa nalaze se u tzv. koloni, stupu unutar kojega je vrlo visok vakuum neophodan za nesmetano putovanje elektrona kroz kolonu. Izvor elektrona je tzv. elektronski top, žarna nit koja pod djelovanjem visokog napona emitira elektrone. Elektroni se potom ubrzavaju i usmjeravaju nizom elektromagnetskih leća smještenih duž puta u koloni. U optičkim mikroskopima fotoni putuju pravocrtno, dok u elektronskom mikroskopu elektroni putuju spiralnom putanjom. Žarišna duljina leća u elektronskom mikroskopu mijenja se promjenom struje u elektromagnetskoj leći, koja je zapravo zavojnica s izuzetno velikim brojem namotaja te jezgrom od feromagnetskog materijala. Promjenom struje koja teče kroz zavojnicu, mijenja se snaga induciranog elektromagnetskog polja te ujedno žarišna daljina elektromagnetske leće. Snop elektrona se usmjerava pomoću leća tako da „skenira“ površinu uzorka, s obzirom da je promjer snopa najčešće svega nekoliko nanometara, mikroskop mora sa snopom putovati po površini uzroka kako bi se dobila cjelokupna slika pri zadanom povećanju. Iz prethodno opisanog principa rada slijedi i naziv pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy*, SEM). Praktično ograničenje razlučivosti pretražnih elektronskih mikroskopa predstavljaju aberacije, odnosno nesavršenosti elektromagnetskih leća mikroskopa. Aberacije dijelimo na sferne i kromatske. U optičkoj mikroskopiji, aberacije su posljedica nesavršene izvedbe leća (sferna aberacija) te razlike refrakcijskih indeksa stakla u lećama ovisne o valnoj duljini svjetlosti (kromatska aberacija), nesavršeno tj. nehomogeno elektromagnetsko polje elektromagnetskih leća uzrokuje znatno veće sferne aberacije nego kod optičkih mikroskopa te ih je ujedno teže korigirati. Nejednolika raspodjela energije elektrona u snopu, uslijed fluktuacije napona izvora, uzrokuje kromatske aberacije u elektronskoj mikroskopiji.

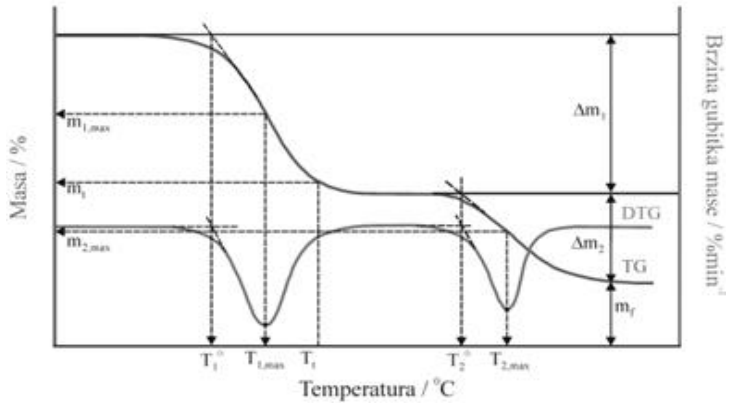
U pretražnoj elektronskoj mikroskopiji detekciju možemo prvenstveno podijeliti s obzirom na zračenje koje se detektira:

- sekundarni elektroni (engl. *secondary electron*, SE)
- povratno raspršeni elektroni (engl. *back-scattered electron*, BSE)
- X-zrake u energetsko-disperzivnoj spektroskopiji (EDS, engl. *energy dispersive x-ray spectroscopy* ili EDX)

Sekundarni elektroni nastaju kada elektroni visoke energije iz upadnog snopa izbijaju elektrone iz materijala, koji se potom usmjeravaju i detektiraju uz pomoć tzv. fotomultiplikatora, koji daje strujni signal proporcionalan broju emitiranih sekundarnih elektrona. Povratno raspršeni elektroni nastaju elastičnim sudarom upadnog snopa elektrona i materijala te se također detektiraju fotomultiplikatorom. Intenzitet povratno raspršenih elektrona veći je kod atoma velikih atomskih masa, stoga se može dobiti veći kontrast između lakših i težih atoma ukoliko su prisutni u materijalu. Energetsko-disperzivna spektroskopija uz pomoć poluvodičkog kristala mjeri energiju emitiranih X-zraka iz materijala koje nastaju uslijed kočenja elektrona u materijalu. Potrebna energija za pobudu kristala silicija, odnosno za generiranje parova elektron-šupljina iznosi 3-8 eV, stoga se mjerenjem struje može izravno odrediti energija X-zračenja. Energija nastalog X-zračenja karakteristična je za pojedine atome.

3.3.5 Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) spada u skupinu toplinskih analitičkih tehnika, a njome se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu tijekom zagrijavanja uzorka u kontroliranoj atmosferi dušika ili zraka. Prema tome, TGA analiza može biti izotermna i neizotermna. Kod izotermne analize prati se promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu pri konstantnoj temperaturi dok se u neizotermnoj analizi prate promjene u uzorku u ovisnosti o temperaturi i vremenu. Krivulja dobivena neizotermnom termogravimetrijskom analizom, termogravimetrijska (TG) krivulja, pokazuje niz manje ili više oštrih gubitaka mase međusobno odvojenih platoima konstantne mase, a predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (Slika 3.1.). Deriviranjem TG krivulje dobije se DTG krivulja koja predstavlja ovisnost brzine promjene mase o temperaturi, a pokazuje seriju pikova koji odgovaraju pojedinim stupnjevima razgradnje uzorka (Slika 3.1.).



Slika 3.1. TG i DTG krivulja

Najvažnije značajke TG i DTG krivulja su:

- T°/°C - temperatura početka razgradnje (onset) - određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma
- T_{max}/°C - temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje - određuje se kao temperatura minimuma DTG krivulje
- m_f /g - ostatna masa uzorka
- Δm/g - gubitak mase uzorka u nekom razgradnom stupnju
- $T_{5\%}$ /°C - temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5% početne mase

Termogravimetrijski analizator sastoji se od grijaćeg prostora (peći), unutar kojeg je smješten nosač uzorka (mikrovaga), uređaja za kontrolu i mjerenje temperature. Toplinskom razgradnjom materijala nastaju kruti i plinoviti produkti, a isparavanjem plinovitih produkata dolazi do gubitka mase što rezultira padom na termogravimetrijskoj krivulji. Promjenom mase uzorka dolazi do pomaka nosača uzorka, a zabilježeni pomak pretvara se u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu. Temperaturno područje rada najčešće je od sobne temperature do 1600°C.

TGA omogućuje određivanje toplinske i oksidativne stabilnosti materijala, procjenu životnog vijeka proizvoda, kinetiku razgradnje te sastava uzorka (udio organskog i anorganskog dijela, udio aditiva). Ovom tehnikom analiziraju se materijali koji zagrijavanjem pokazuju promjene u masi uslijed toplinske razgradnje pa se TGA uglavnom primjenjuje za karakterizaciju tvari prisutnih u hrani i lijekovima, za karakterizaciju polimera, minerala, metala itd.

3.4 Priprava fotokatalizatora

Za pripravu pojedinačnih komponenti fotokatalizatora, odnosno TiO_2 te SnS_2 i njihovih kompozita korišteno je nekoliko tipova sinteza. Pojedinačne komponente pripremljene su:

a) sintezom u talini (SnS_2),

b) sol-gel sintezom,

c) solvotermalnom sintezom,

d) taloženjem s otopinom sulfida.

Sinteza u talini provodi se taljenjem smjese kositrova (II) sulfata i sumpora pri temperaturama od 250 do 400 °C. Za sintezu potrebna je odvaga kositrova (II) sulfata mase 9,02 g te 2,98 g sumpora. Sinteza se odvija pri zadanoj temperaturi u mufolnoj peći te se nakon hlađenja dobiveni prah ispire koncentriranom klorovodičnom kiselinom, ugljikovim disulfidom, metanolom, otopinom natrijeva hidroksida (pH > 11) te naposljetku vodom.

Reakcije koje se odvijaju pri sintezi su:

$$SnSO_4 \rightarrow Sn^{2+} + SO_4^{2-} \quad 3.1.$$

$$SO_4^{2-} \rightarrow SO_3 + O^{2-} \quad 3.2.$$

$$O^{2-} \rightarrow 2e^- + 1/2O_2 \quad 3.3.$$

$$S + 2e^- \rightarrow S^{2-} \quad 3.4.$$

$$Sn^{2+} + S^{2-} \rightarrow SnS \quad 3.5.$$

$$SnS + S \rightarrow SnS_2 \quad 3.6.$$

Prednost sinteze u talini je izbjegavanje H_2S ili HS^- u sintezi, koji su izuzetno toksični.

Reaktanti u hidrotermalnoj sintezi su titanijev tetrabutoksid, kositrov (IV) klorid te tioacetamid. Otapaju se u smjesi 5% ledene octene kiseline u etanolu u teflonskom reaktoru, koji se potom stavlja u autoklav od nehrđajućeg čelika (Slika 3.2.).



Slika 3.2. Autoklavi korišteni u hidrotermalnoj sintezi

Autoklavi se potom zagrijava u sušioniku na temperaturu od 180 °C u trajanju od 12 sati. Etanol je pogodno otapalo u sintezi, jer se svi reaktanti otapaju u njemu, a titanijev tetrabutoksid ima sporu brzinu hidrolize u njemu. Octena kiselina služi kao katalizator hidrolize titanijeva tetrabutoksida i tioacetamida te služi kao kelacijsko sredstvo za nanočestice TiO_2 koje nastaju u sintezi. Sol-gel sinteza koristi iste reaktante, međutim odvija se pri sobnoj temperaturi i u Erlenmeyerovoj tikvici uz konstantno miješanje na magnetskoj mješalici (Slika 3.3.).



Slika 3.3. Sol-gel sinteza

Reakcije koje se odvijaju u hidrotermalnoj i sol-gel sintezi mogu se prikazati sljedećim jednadžbama:

$$CH_3SNH_2 + H_2O \rightarrow H_2S + NH_3 + CH_3COOH \quad 3.7.$$

$$H_2S + 2H_2O \rightarrow S^{2-} + H_3O^+ \quad 3.8.$$

$$Sn^{4+} + 2S^{2-} \rightarrow SnS_2\downarrow \quad 3.9.$$

$$Ti(O(CH_2)_3CH_3)_4 + 4H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + 4CH_3(CH_2)_3OH \quad 3.10.$$

$$Ti(O(CH_2)_3CH_3)_4 + Ti(OH)_4 \rightarrow 2TiO_2 + Ti(OH)_4 + 4CH_3(CH_2)_3OH \quad 3.11.$$

$$Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2 + 2H_2O \quad 3.12.$$

Hidrolizom tioacetamida u jednadnažbi 3.7. nastaje sumporovodik. Sumporovodik otapanjem u vodi daje sulfidni anion (Jedn. 3.8.), koji potom taloži prisutne kositrove katione kao SnS_2 (Jedn. 3.9.) Paralelno odvija se reakcija hidrolize titanijeva butoksida (Jedn. 3.10.). Reakcije su doduše složenije no što je prikazano u jednadžbama, odnosno tijekom hidrolize nastaju trodimenzionalni polimerni lanci -O-Ti-O-. Rastuća polimerna mreža ujedno zarobljava nastale nanočestice SnS_2.

Uz spomenute metode, ispitana je i mogućnost precipitacije SnS_2 dokapavanjem svježe otopine natrijeva sulfida u zakiseljenu vodenu otopinu $SnCl_4 \cdot 5H_2O$.

Svi uzorci isprani su tri puta s obilnim obrocima deionizirane vode te osušeni u vakuum sušioniku pri temperaturi od 60 °C. Određena količina sol-gelom pripremljenog SnS_2 te TiO_2-SnS_2 je toplinski tretirana pri 270 °C u trajanju od 4h.

Nanokompoziti TiO_2-SnS_2 mogu se pripremiti *in-situ* sol-gel te solvotermalnim postupkom, dok se ostali kompoziti stvaraju prilikom postupka depozicije na staklene nosače.

Svi pripremljeni TiO_2-SnS_2 kompoziti sadržavali su w = 27,5% SnS_2 prema stehiometrijskom omjeru reaktanata.

3.5 Imobilizacija fotokatalizatora

Postupak imobilizacije fotokatalizatora na staklene nosače izvodi se sol-gel tehnikom te obuhvaća pripremu triju solova, sol 1F, sol 396W te sol 397T. Sol 1F je nano-suspenzija amorfnih TiO_2 čestica koja se priprema hidrolizom titanijeva izopropoksida u vodenoj otopini etanola koja se zakiseli s malom količinom perklorne kiseline. Hidroliza se provodi u trajanju od 48 h pod refluksom. Sol 396W priprema se hidrolizom tetaetil ortosilikata u vodi uz dodatak klorovodične kiseline. Konačni sol 397T, u koji se dodaje odvaga fotokatalizatora, sastavljen je od sola 1F, 396W,

komercijalne suspenzije koloidnog SiO_2 (Levasil) te apsolutnog etanola.

Staklene pločice koje služe kao nosači prvo se operu, odmaste etanolom te osuše u sušioniku. Fotokatalitički sloj imobilizira se tehnikom rotiranja podloge, odnosno tzv. *spin-coating* tehnikom, dodavanjem alikvota od 750 µL na geometrijsku sredinu pločice, nakon čega se tanki film stvori rotacijom pri 1500 o/min u trajanju od 30 s. Za potrebe spin coatinga korišten je Chemat Technologies (SAD) KW-4A uređaj. Pločice s dobivenim filmovima se potom suše pri 200 °C u trajanju od 2 h u sušioniku.

3.6 Karakterizacija fotokatalizatora

Karakterizacija fotokatalizatora provedena je FTIR, TGA, XRD te SEM tehnikama.

FTIR spektri snimljeni su pomoću Spectrum One, Perkin Elmer (SAD), FTIR spektrografa. Priprema uzorka obuhvaća homogeniziranje i razrjeđivanje uzorka KBr-om u kvarcnom tarioniku. Za potrebe kvalitativne analize, uzorci su pripremljeni u obliku pastila te razrijeđeni KBr-om u omjeru 1:100. Spektri su snimljeni u rasponu od 4000 do 450 cm^{-1}.

Termogravimetrijska analiza provedena je u Q500, TA Instruments (SAD), termogravimetru pri brzini zagrijavanja od 15 °C/min do 400 °C, nakon čega su uzorci održavani u izotermnim uvjetima u trajanju od 20 min te je potom nastavljena istovjetna rampa do 500 °C. Mjerenja su provedena u struji zraka.

XRD analiza izvedena je pomoću MiniFlex 600, Rigaku (Japan), rendgenskog difraktometra, opremljenog s rendgenskom cijevi s bakrenom anodom (K_α = 1,548 Å). Difraktogrami snimljeni su pri kutevima 2θ od 10 do 70°. Priprema uzoraka za XRD analizu obuhvaća usitnjavanje praha u kvarcnom tarioniku te potom nanošenje praška u tankom, zaglađenom filmu na staklenom nosaču.

Morfologija fotokatalizatora određena je JSM-7100F, JEOL (Japan), pretražnim elektronskim mikroskopom. Za bolju vodljivost i sprječavanje nastanka defakata u mikrografijama, površina uzoraka je naprskan slojem zlata u plazmi.

3.7 Ispitivanje učinkovitosti fotokatalizatora

Imobilizirani fotokatalizatori ispitani su pod djelovanjem simuliranog Sunčevog zračenja u solar simulatoru Oriel-Newport (SAD), Slika 3.3. Izlazno zračenje je kolimirano te prolaskom kroz tzv. *airmass* filtar poprima spektar sličan Sunčevom. Pločice s imobiliziranim fotokatalizatorima smještene su u kotlastom fotoreaktoru s protočnim vodenim plaštom, koji je smješten centralno u snopu zračenja iz solar simulatora. Volumen reakcijske smjese, odnosno otopine diklofenaka u eksperimentima, iznosio je 90 mL. Fotokatalitička razgradnja provodila se pri reakcijskim uvjetima: pH = 4 i pH = 7 uz dodatak 0,5 mM, odnosno 5 mM H_2O_2.

Eksperimenti pod simuliranim Sunčevim zračenjem podijeljeni su u dvije faze: adsorpciju u mraku do uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže u trajanju od 30 min (t = -30 min). Početak reakcije (t = 0 min) uzima se tijekom dodavanja peroksida u reaktor te izlaganja reaktora simuliranom Sunčevom zračenju. Potom su uzorci uzimani svakih 15 min do ukupnog trajanja reakcije od 60 min.

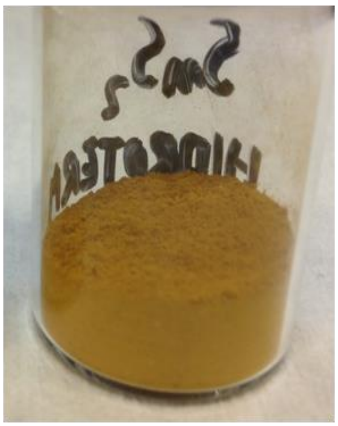


Slika 3.4. Reaktor izložen zračenju solar simulatora

Koncentracija preostalog diklofenaka određena je HPLC-DAD analizom. Diklofenak je detektiran pri valnoj duljini λ = 276 nm. Mobilna faza sastojala se od 60% volumnog udjela acetonitrila u vodi te je mobilna faza zakiseljena na pH = 2 pomoću ortofosforne kiseline.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Očekivano je kako će produkt pojedine sinteze biti pogodniji fotokatalizator zbog bolje morfologije, veće čistoće i kristalnosti, stoga već se na temelju rezultata karakterizacije može napraviti preliminarna selekcija. Ključna komponenta nanokompozitnog fotokatalizatora je SnS_2, stoga je naglasak u karakterizaciji upravo na njemu. SnS_2 dobiven sintezom u talini $SnSO_4$ i S je izostavljen iz karakterizacija već nakon same sinteze. Naime, dobiveni produkt u spomenutoj sintezi je sivkasti kristaliničan prah, odnosno boje koja ne odgovara onoj SnS_2.. Čisti SnS_2 je žućkasto-smeđe boje (Slika 4.1.) te se već time može razlikovati od SnS te polisulfida Sn_xS_y, koji su znatno tamniji.

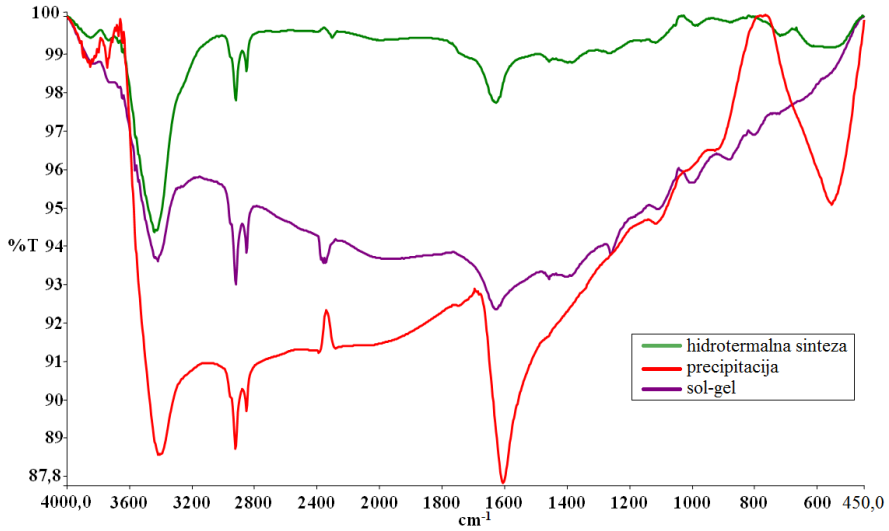


Slika 4.1. SnS_2 je zlatno-smeđe, oker boje

Možemo zaključiti kako se nastali SnS_2 dalje oksidirao u SnO_2 pri povišenoj temperaturi, koja je vjerojatno bila viša od temperature zadane u mufolnoj peći. U prilog tome je primijećen plavi plamen tijekom zagrijavanja reaktanata, odnosno posljedica gorenja sumpora, stoga se oslobodila dodatna toplina koja je povisila temperaturu reaktanta te izravno izložila SnS_2 oksidativnoj atmosferi. Jedna od uloga sumpora u sintezi, prema hipotezama autora, je ujedno zaštita SnS_2 od oksidativnog djelovanja atmosfere. S obzirom na složenost postupka ispiranja u opisanoj sintezi te uporabe toksičnih kemikalija za ispiranje produkta, daljnja karakterizacija niti testiranje nije učinjeno.

Prvi koraci u karakterizaciji fotokatalizatora, na kojemu se temelji daljnja selekcija su FTIR te TGA, pomoću kojih se može odrediti čistoća pripremljenih SnS_2 u pojedinim sintezama. FTIR spektri (Slika 4.2.) ukazuju na prisutnosti C-H skupina u uzorcima, uslijed istezanja u području 2850-3000 cm^{-1}. Karakteristični maksimumi za tioacetamid nisu identificirani u uzorcima, stoga se može pretpostaviti kako je hidroliza bila potpuna. Nečistoće u sol-gel te hidrotermalnoj sintezi

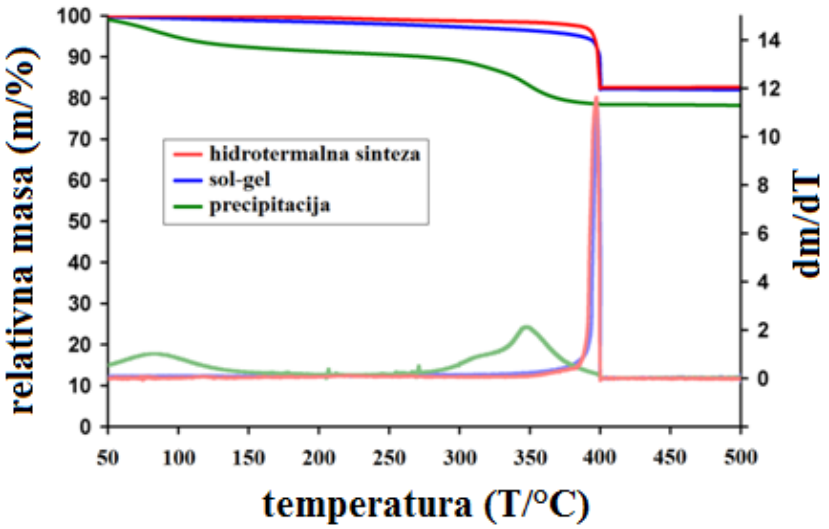
rezultat su nepotpune hidrolize polaznih organskih i organo-metalnih reaktanata te njihovog zarobljavanja u samim česticama.



Slika 4.2. FTIR spektar uzoraka SnS_2 pripremljenih hidrotermalnom, sol-gel i precipitacijskom sintezom

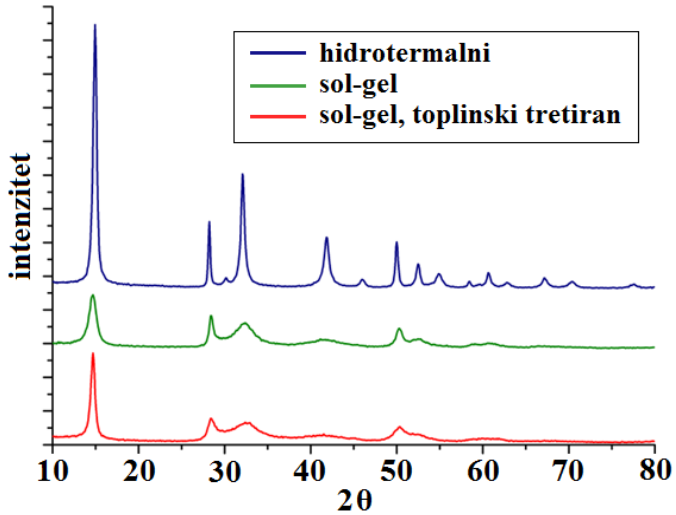
FTIR spektri ukazuju na sličnu kvalitativnu prisutnost organskih nečistoća u uzorcima, s obzirom kako se kod svih uzoraka javljaju slični maksimumi, izuzev SnS_2 nastalog taloženjem s Na_2S kod kojega se javlja maksimum na 550 cm^{-1}. Termogravimetrijska analiza, Slika 4.3., ukazuje na veću prisutnost nečistoća u SnS_2 dobivenom taloženjem s Na_2S.

Precipitirani SnS_2 izgubio je 22,1% mase, dok su sol-gel i hidrotermalni SnS_2 izgubili 18,07%, odnosno 17,24%. Znatna razlika u gubitku mase može se objasniti čistoćom korištenog natrijeva sulfida. Moguće nečistoće u Na_2S su polisulfidi te oksidirani oblici, poput tiosulfata i sulfata, koji nastaju izlaganjem natrijeva sulfida atmosferi te svjetlosti. Na temelju termogravimetrijske analize, SnS_2 dobiven taloženjem s Na_2S isključen je iz daljnjeg razmatranja po pitanju fotokatalitičke učinkovitosti. Termogravimetrijska analiza SnS_2 dobivenih sol-gel i hidrotermalnom metodom ukazuju na sličnu čistoću. Sol-gelom dobiven SnS_2 do izotermalne faze termogravimetrijske analize pokazuje nešto veći gubitak mase u odnosu na hidrotermalni SnS_2, što je vjerojatno posljedica gubitka preostalih organskih nečistoća iz sinteze. Pri 370 °C odvija se oksidacija sol-gel te hidrotermalnog SnS_2 u SnO_2, što je kvalitativno potvrđeno promjenom boje uzorka nakon TGA analize.



Slika 4.3. Termogravimetrijska analiza uzoraka SnS_2 pripremljenih hidrotermalnom, sol-gel metodom i precipitacijom

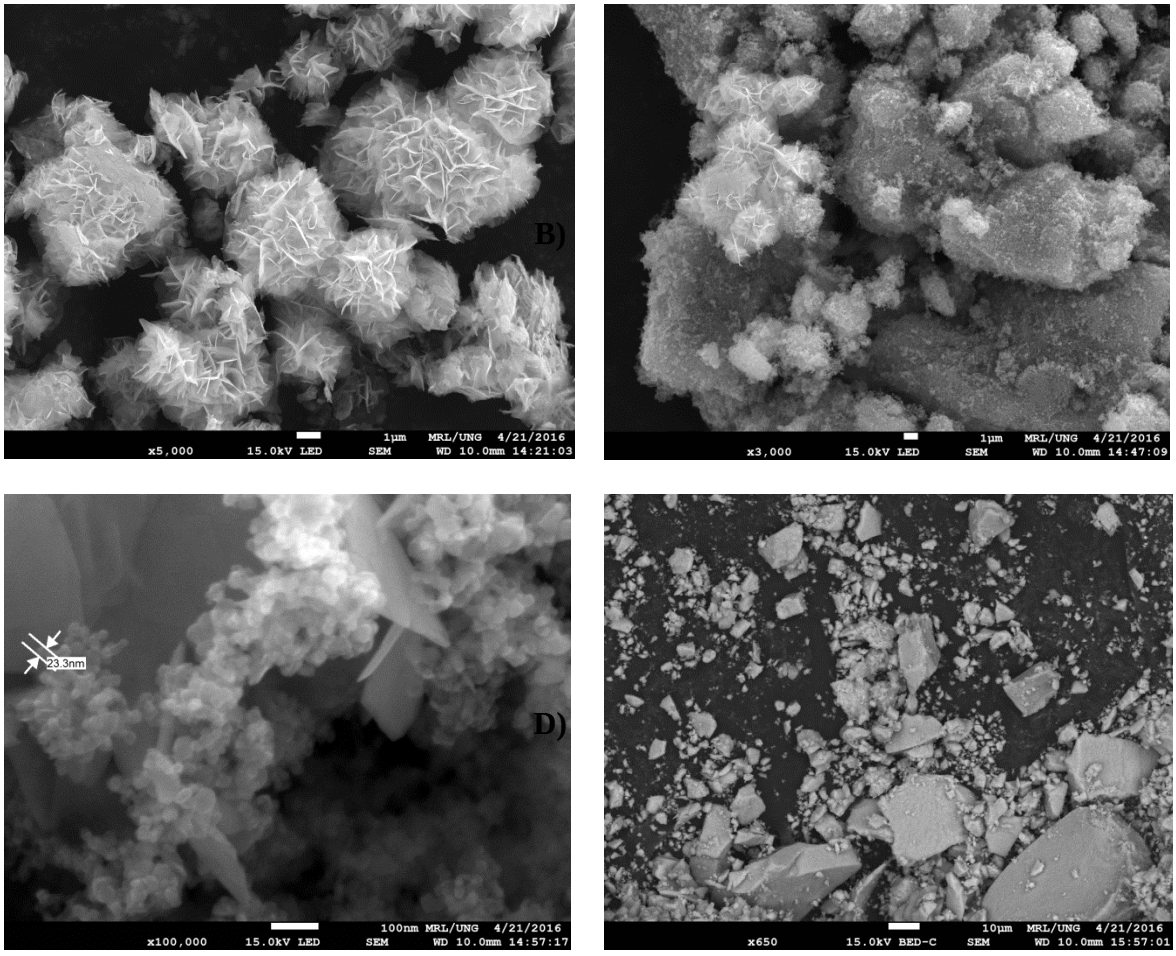
S obzirom na znatnu razliku u reakcijskim uvjetima sol-gel i hidrotermalne sinteze, odnosno kako su uvjeti u sol-gel sintezi znatno blaži, očekivana je manja kristalnost SnS_2 dobivenog sol-gel sintezom. Stoga je dio sol-gelom dobivenog SnS_2 toplinski tretirano pri 270 °C u trajanju od 4h. Kristalnost uzoraka može se analizirati s difraktograma na Slici 4.4.



Slika 4.4. Difraktogrami hidrotermalnog, sol-gel i toplinski tretiranog sol-gel SnS_2

Dobiveni difraktogram ukazuje na veliku kristalnost hidrotermalnog SnS_2. Znatna razlika u širini i visini difrakcijskih maksimuma sol-gel SnS_2 u odnosu na hidrotermalni, posljedica je djelomično amorfne prirode. Toplinskom obradom povećava se kristalnost SnS_2, što je uočljivo prema povećanju intenziteta maksimuma i smanjenju njihove širine.

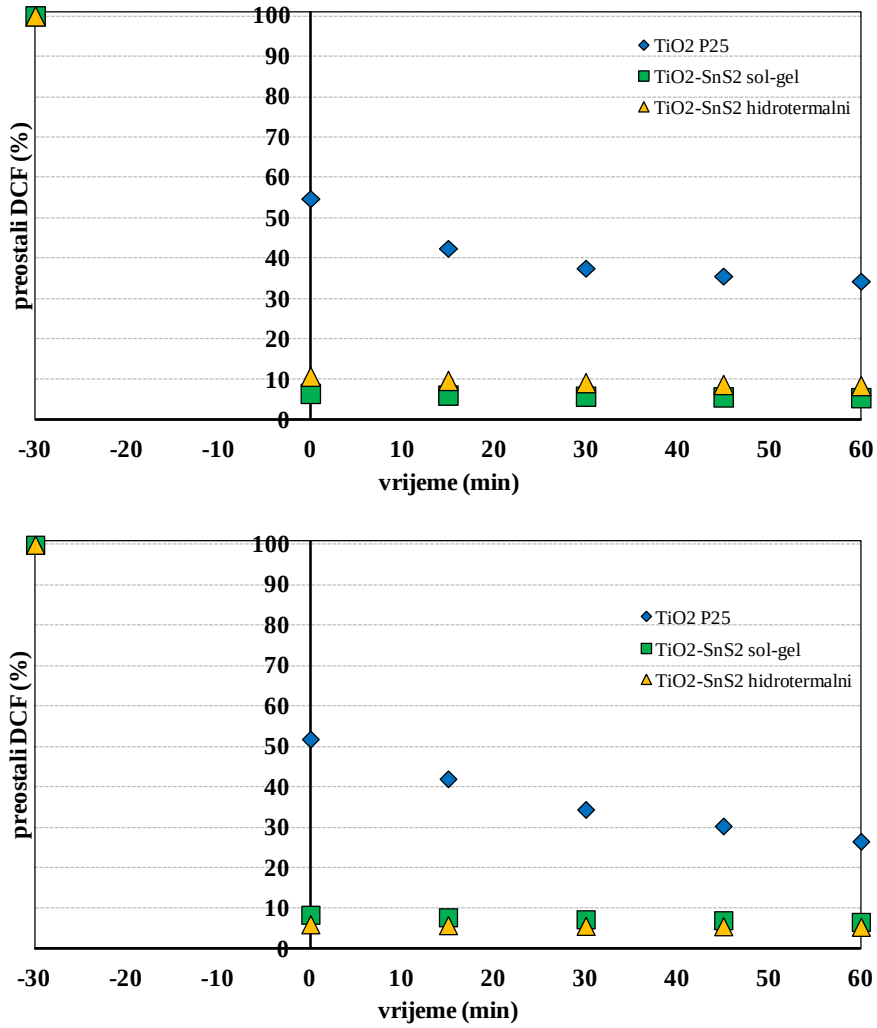
Istražena je morfologija hidrotermalnog SnS_2, sol-gel TiO_2-SnS_2 kompozita te hidrotermalnog TiO_2-SnS_2 pretražnom elektronskom mikroskopijom, Slika 4.5. Sa Slike 4.5. A), vidljivo je kako je SnS_2 tijekom hidrotermalne sinteze kristalizirao u obliku tankih listića, koji se aglomeriraju u cvjetolike strukture. Slični aglomerati dobiveni su i sol-gel sintezom, međutim raspodjela veličina aglomerata kod hidrotermalne sinteze je znatno ujednačenija. Kompoziti su prikazani na Slici 4.5. B), C) i D), pri čemu su B) i C) sol-gel kompoziti. a D) je hidrotermalni kompozit.



Slika 4.5. SEM mikrografije: A) hidrotermalnog SnS_2, B) i C) sol-gel TiO_2-SnS_2 te D) hidrotermalnog TiO_2-SnS_2

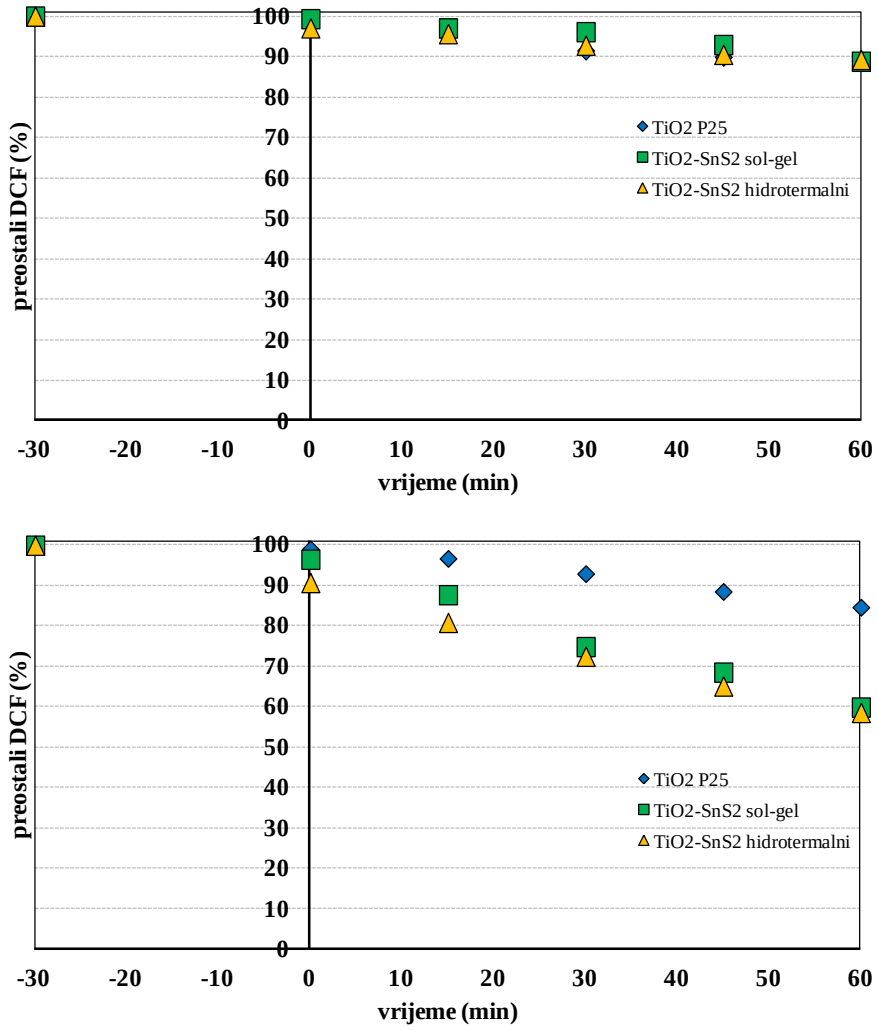
TiO_2-SnS_2 u sol-gel kompozitima nastali su u dvije odvojene faze, odnosno na mikrografijama su uočljive karakteristične strukture SnS_2 te aglomerati TiO_2 nanočestica dimenzija 20 - 30 nm. Premda difraktogram sa Slike 4.4. ukazuje na znatni udio amorfne faze u sol-gel SnS_2, na mikrografijama moguće je identificirati karakteristične cvjetolike, kristalne strukture SnS_2. Hidrotermalni kompozit, Slika 4.5. D) nema dvije odvojene faze TiO_2 te SnS_2, što ukazuje na sličnu brzinu hidrolize reaktanata tijekom hidrotermalne sinteze.

Nakon karakterizacije i selekcije fotokatalizatora, njihova učinkovitost za fotokatalitičku razgradnju istražena je prema zadanim uvjetima. Preostali diklofenak nakon fotokatalitičke razgradnje prikazan je na Slici 4.6. te Slici 4.7.



Slika 4.6. Preostali diklofenak nakon fotokatalitičke razgradnje s TiO_2 P25, sol-gel te hidrotermalnim TiO_2-SnS_2 nanokompozitima pri uvjetima: pH = 4, c (H_2O_2) = 0,5 mM na gornjoj slici; pH = 4, c (H_2O_2) = 5 mM na donjoj slici

Sol-gel te hidrotermalni TiO_2-SnS_2 pokazali su vrlo izraženu adsorpciju diklofenaka pri pH = 4, znatno veću u odnosu na čisti P25 TiO_2. Brzina uklanjanja preostalog diklofenaka je razmjerno mala, vjerojatno uslijed znatne prekrivenosti površine fotokatalizatora slojem diklofenaka, što inhibira fotokatalitički raspad vodikovog peroksida te inicijaciju mehanizma razgradnje hidroksilnim radikalima. Razgradnja diklofenaka pri pH = 7 prikazana je na Slici 4.7.



Slika 4.7. Preostali diklofenak nakon fotokatalitičke razgradnje s TiO_2 P25, sol-gel te hidrotermalnim TiO_2-SnS_2 nanokompozitima pri uvjetima: pH = 7, c (H_2O_2) = 0,5 mM na gornjoj slici; pH = 7, c (H_2O_2) = 5 mM na donjoj slici

Pri pH = 7 adsorpcija diklofenaka na TiO_2-SnS_2 nanokompozitni fotokatalizator je znatno manje izražena. Uklanjanje ostvareno s P25 TiO_2 te sol-gel i hidrotermalnim TiO_2-SnS_2 je razmjerno slično pri koncentraciji vodikova peroksida od 0,5 mM, Slika 4.5. gornja slika. Povećanje koncentracije vodikova peroksida znatno je pogodovalo uklanjanju sa sol-gel te hidrotermalnim TiO_2-SnS_2, pri čemu je ostvareno veće uklanjanje, konkretno za 24,71% veće u slučaju sol-gel TiO_2-SnS_2 te 26,05% veće uklanjanje u odnosu na TiO_2 P25.

5. ZAKLJUČAK

FTIR te TGA karakterizacijom ustanovljeno je kako je čistoća dobivenog sol-gel te hidrotermalnog SnS_2 slična. Daljnjom karakterizacijom SEM-om te XRD-om utvrđena je morfologija sintetiziranih pojedinačnih komponenti te kompozita. SnS_2 u hidrotermalnoj sintezi te djelomično u sol-gel sintezi kristalizira u karakteristične cvjetolike strukture. Sol-gel SnS_2 te kompoziti sadržavaju značajan udio amorfnog SnS_2 čiji se udio može smanjiti toplinskom obradom, što je potvrđeno XRD analizom. Međutim, potrebno je pažljivo održavati temperaturu toplinske obrade, s obzirom kako je toplinska stabilnost SnS_2 znatno manja od TiO_2. Termogravimetrijskom analizom ustanovljeno je kako se SnS_2 oksidira već pri 370 °C. Hidrotermalni i sol-gel TiO_2-SnS_2 nanokompozitni fotokatalizatori pokazali su se učinkovitima za razgradnju diklofenaka te je ostvareno veće uklanjanje u odnosu na referentni P25 TiO_2 pri pH = 7. Hidrotermalni TiO_2-SnS_2 nanokompozit ostvario je veće uklanjanje diklofenaka u odnosu na sol-gel TiO_2-SnS_2, što je očekivano s obzirom na bolju dispergiranost SnS_2 u TiO_2 te izostanka odvojenih faza. Općenito razgradnji diklofenaka u provedenim eksperimentima pogoduje veća koncentracija peroksida.

6. LITERATURA

1. Rakovac, D., Zakonski okvir ekološkog pristupa proizvodnji, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagrebu, 2011., str.13-18.
2. http://www.ekologija.com.hr/posljedice-oneciscenja-vode/ (pristup 14. svibnja 2016.)
3. Jiskra, M., Fate of the pharmaceutical diclofenac in the aquatic environment, Biogeochem. Pollut. Dynam. 21 (2008) 1-16.
4. Zhang, Y. et al., Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, Chemosphere 73 (2008) 1151–1161.
5. Hoffmann, M. R. et al., Environmental applications of semiconductor photocatalysis, Chem. Rev. 95 (1995) 69-96.
6. http://www.unwater.org/water-cooperation-2013/water-cooperation/facts-and-figures/en/ (pristup 16. svibnja 2016.)
7. Govender, T. et al., Contribution of Water Pollution From Inadequate Sanitation and Housing Quality to Diarrheal Disease in Low-Cost Housing Settlements of Cape Town, South Africa, Am J Public Health **101** (2011) 4-9.
8. Agencija za zaštitu okoliša, Godišnji izvještaj o praćenju emisija hlapivih organskih spojeva u zrak u 2013. godini u RH, Zagreb, 2014., str.3-7.
9. Tata, P. et al., VOC emissions from wastewater treatment plants: Characterization, control and compliance, CRC press, Boca Raton, 2003., str.37-39.
10. http://www.mzoip.hr/doc/sk.pdf (pristup 7. kolovoza 2016.)
11. Maliszewska-Kordybach, B., Sources, concentrations, fate and effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the environment, Part A: PAHs in Air, Pol. J. Environ. Stud. **8** (1999), 131-136.
12. http://www.atsdr.cdc.gov/csem/pah/docs/pah.pdf (pristup 7. kolovoza 2016.)
13. http://www.who.int/ipcs/publications/en/ch_3c.pdf (pristup 9. kolovoza 2016.)
14. Harrison, R. M., Pollution: Causes, effects and control, The royal society of chemistry, Birmingham, 2001., str.1 -56.
15. http://ec.europa.eu/health/files/environment/study_environment.pdf (pristup 12. kolovoza 2016.)
16. Jones, O. A. H. et al., The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in sewage treatment works utilising activated sludge treatment, Environ. Pollut. **145** (2007) 738-744.
17. Rađenović, J. et al., Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor, Anal. Bioanal. Chem. **387** (2007), 1365-1377.

18. Sarasidis, V. C. et al., Investigation of diclofenac degradation in a continuous photo-catalytic membrane reactor. Influence of operating parameters, Chem Eng J **239** (2014) 299-311.
19. Memmert, U. et al., Diclofenac: New data on chronic tokicity and bioconcentration in fish, Environ. Toxicol. Chem., **32** (2013) 442-452.
20. Rizzo, L. et al., Degradation of diclofenac by TiO_2 photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays, Water research **43** (2009) 979-988.
21. Behera, S. C. et al., Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea, Sci. Total Environ. **409** (2011) 4351-4360.
22. http://www.savjetodavna.hr/vijesti/46/4642/okvirna-direktiva-o-vodama-odv-odrzivo-upravljanje-vodama-na-podrucju-republike-hrvatske/ (pristup 1.lipnja 2016.)
23. Bujas, N. et al., Prijedlog europskog zakonodavstva od dopuni liste prioritetnih i prioritetnih opasnih tvari, Hrvatske vode **21** (2013) 328-332.
24. Schutte, F., Handbook for the operation of the water treatment works, The water institute of Southern Africa, Pretoria, 2006., str.16-18
25. Belgiorno, V. et al., Water, wastewater and soil treatment by Advanced Oxidation Processes (AOPs), ASTER, Salerno, 2010., str.89.
26. Zhou, H., Smith, W.D., Advanced technologies in water and wastewater treatment, J. Environ. Eng. Sci. **1** (2002) 247-248.
27. Oturan, M.A., Aaron, J.-J., Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review; Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. **44** (2014) 2577-2641.
28. Chong, M.N. et al., Feasibility study on the application of advanced oxidation technologies for decentralised wastewater treatment; J. Cleaner Prod. **35** (2012) 230-238.
29. Munter, R., Advanced oxidation processes – current status and prospects; Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. **50** (2001) 59-80.
30. Deng, Y., Zhao, R., Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment; Curr. pollut. Rep. **1** (2015) 167-176.
31. Andreozzi, R. et al.; Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery; Catal. Today **53** (1999) 51-59.
32. Kušić, H. et al., Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water - The application of zeolite assisted AOPs; Desalination **257**

(2010) 22-29.

33. Malik, M.A. et al., Water purification by electrical discharge; Plasma Sources Sci. Technol. **10** (2001) 81-89.
34. Tünay, O. et al., Chemical oxidation applications for industrial wastewaters; IWA Publishing, London, 2010., str.20.
35. Lucena, R. et al. Hydrothermally synthesized nanocrystalline tin disulphide as visible light-active photocatalyst: Spectral response and stability, Applied Catal. A: Gen. **415/416** (2012) 111-117.
36. Tomašević, A., Prilog proučavanju mehanizma fotodegradacije karbamatnih pesticida, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2010, str.55.
37. Chong, M.N. et al.; Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review; Water research **44** (2010) 2997-3027.
38. Jović, F., Tomašić, V.; Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, Kem. Ind. **60** (2011) 387-403.
39. Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija, 2. dio-Kemijski elementi i njihovi spojevi, ŠK, Zagreb, 1995, str.964-967.
40. Carp, O. et al., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Prog. Solid State Chem. **32** (2004) 33-177.
41. Stamate, M., Lazar, G., Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning materials, MOCM **3** (2007) 280-285.
42. Hashimoto, K. et al., TiO_2 photocatalysis: A historical overview and future prospects, JJAP **44** (2005), 8269-8285.
43. Pelaez, M. et al., A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications; Applied Catal. B **125** (2012) 331-349.
44. Noorjahan, M. et al., A novel and efficient photocatalyst: TiO_2-HZSM-5 combinate thin film, Applied Catal. B: Environ. **47** (2004) 209-213.
45. Ray, A. K., Design, modelling and experimentation of a new large-scale photocatalytic reactor for water treatment, Chem. Eng. Sci. **54** (1999) 3113-3125.
46. Gou, X. - L. et al., Synthesis, characterization and application of SnS_x (x = 1, 2) nanoparticles, Mat. Chem. Phys. **93** (2005) 557-566.
47. Zhang, Y. C. Et al.One-step in situ solvothermal synthesis of SnS2/TiO2 nanocomposites with high performance in visible light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI), Applied Catal. B: Environ. **123/124** (2012) 18-26.

48. L. L. Hench, J. K. West, The sol-gel process, Chem. Rev. **90** (1990), 33-72.
49. C. C. Barry, N. M. Grant, Ceramic materials: science and engineering, Springer-Verlag, Heidelberg, 2007, str.411.
50. Stuart, B., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Wiley, Hoboken, str.1-24.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

IME I PREZIME: Marija Bradić

DATUM ROĐENJA: 7.1.1993.

BROJ MOBITELA: 098 957 0556

E-MAIL: marijabradic0701@hotmail.com

ADRESA STANOVANJA: Velebitska 13, 22300 Knin

TRENUTNO PREBIVALIŠTE: SN „Dr. Ante Starčević“, Zagrebačka avenija 2, 10000 Zagreb

OBRAZOVANJE

2014. - 2016. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Redovni diplomski sveučilišni studij, smjer kemijsko inženjerstvo

2011. - 2014. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Redovni preddiplomski sveučilišni studij, smjer kemijsko inženjerstvo

2007. - 2011. Srednja škola „Lovre Monti“ – opća gimnazija, Knin

DODATNO OBRAZOVANJE

2012. Stručna praksa u trajnju od 120 h u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“- Odjel za zdravstvenu ispravnost i kvalitetu hrane i predmeta opće uporabe

ZNANJA I VJEŠTINE

- Engleski jezik
- Rad na računalu: MS Windows, MS Office (Word, Excel i PowerPoint) 2003 i 2010
- Programski paketi (Matlab, ChemCAD)

RADNO ISKUSTVO

- Sezonski poslovi (rad na benzinskoj pumpi)