Utjecaj kemijske regeneracije fotokatalizatora na učinkovitost razgradnje diklofenaka u vodi UV-A/TiO2 procesom

Havidić, Kristina

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:903243

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 PREDDIPLOMSKI STUDIJ

KRISTINA HAVIDIĆ

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

KRISTINA HAVIDIĆ

UTJECAJ KEMIJSKE REGENERACIJE NA RAZGRADNJU DIKLOFENAKA UV/TiO2 PROCESOM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

Članovi povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

Zahvaljujem se svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Ani Lončarić Božić, na njenom stručnom vodstvu, konstruktivnim savjetima i nezamjenjivoj pomoći tijekom izrade ovog rada.

Puno hvala mag. ing. oecoing. Darii Juretić Perišić na uloženom trudu i vremenu tijekom izvođenja eksperimenata i pisanja rada, kao i na mnogobrojnim savjetima, na susretljivosti i pomoći.

Hvala puno mojim roditeljima i prijateljima.

SAŽETAK

Farmaceutici imaju pozitivan učinak na ljude i životinje, ali problemi mogu nastati njihovim dospijećem u okoliš. Jedan od najčešće detektiranih farmaceutika u vodenim sustavima je diklofenak. Glavni put njegova dospijevanja u okoliš su efluenti uređaja za obradu komunalnih otpadnih voda, zbog nemogućnosti uklanjanja tog tipa onečišćivala konvencionalnim postupcima obrade. Za uklanjanje diklofenaka i njemu sličnih spojeva iz vode učinkovitima su se pokazali napredni oksidacijski procesi među kojima se ističu fotokatalitički procesi zbog svoje ekološke i ekonomske prihvatljivosti.

U ovom radu provedena je imobilizacija TiO_2 fotokatalizatora na stakleni nosač koji je korišten za razgradnju diklofenaka u vodenom mediju UV-A/TiO_2 procesom uz vodikov peroksid. Istraživana je učinkovitost regeneracije fotokatalizatora kemijskom metodom ozonacije. Aktivnost regeneriranog imobiliziranog sloja TiO_2 testirana je u ponovljenim fotokatalitičkim ciklusima. Zamijećen je pad aktivnosti fotokatalizatora neovisno o uvijetima provedbe procesa regeneracije ozonacijom.

Ključne riječi: diklofenak, fotokatalitički procesi, titanov dioksid, ozonacija

ABSTRACT

Pharmaceuticals have benefit for human and animal health but the problem is identified when traces of pharmaceutical are found in natural environment. One of the most commonly detected pharmaceuticals in natural water is diclofenac. Main pathways of diclofenac entering water environment are wastewater treatment plant effluents, due to its inefficient removal by conventional wastewater treatment methods. Advanced oxidation processes are found to be efficient for diclofenac removal from water, among them photocatalytic processes are distinguished due to their ecological and economic advantages.

I this research TiO_2 photocatalyst was immobilized on the glass plates which were used for diclofenac degradation in water applying UV-A/TiO_2 process with hydrogen peroxide. Efficiency of the chemical regeneration by ozonation of photocatalyst was investigated. Activity of regenerated photocatalyst was tested by reuse for the diclofenac removal. Decrease of the photocatalyst activity was noticed regardless the conditions of the regeneration process.

Key words: diclofenac, photocatalytic process, titanium dioxide, ozonation

SADRŽAJ:

1. UVOD 1
2. TEORETSKI DIO 2
2.1. Onečišćenje vode 2
2.1.1.Onečišćivala 4
2.1.2. Nova Onečišćivala 6
2.1.3.Farmaceutici 7
2.1.3.1. Diklofenak 9
2.1.4.Pročišćavanje otpadne vode 11
2.2.Napredni oksidacijski procesi 14
2.2.1.Ozonacija u vodi 15
2.2.2.Fotokataliza. 17
2.2.2.1. Fotokatalizatori 17
2.2.2.2.Mehanizam fotokatalize 18
2.2.2.3. Titanov dioksid 19
2.2.2.4.Imobilizacija fotokatalizatora 20
2.2.2.5.Sol-gel metoda 21

3. EKSPERIMENTALNI DIO 24
3.1. Kemikalije 24
3.2. . Instrumenti i analize 25
3.2.1. Instrumenti 25
3.2.2.Analize 25
3.4. Plan i provedba eksperimenta 27
3.4.1.Imobilizacija TiO_2 27
3.4.2.Razgradnja diklofenaka UV-A/TiO_2 procesom 30
3.4.3.Regeneracija fotokatalizatora 31
3.4.4.Testiranje učinkovitosti regeneriranog fotokatalizatora 32
3.5. Dizajn eksperimenta 33
4. REZULTATI I RASPRAVA 34
5. ZAKLJUČAK 38
6. LITERATURA 39
ŽIVOTOPIS

1.UVOD

Onečišćenje vode je globalni problem kojem se posvećuje sve više pažnje zbog sve većeg nedostatka pitke vode. Kako se nebi dodatno onečistili postojeći resursi vode, otpadnu vodu je potrebno pročišćavati. Postojećih postrojenja za obradu otpadne vode učinkovita su za uklanjanje prisutnih organskih i anorganskih onečišćenja, ali javlja se problem prilikom uklanjanja novih onečišćivala. Nova onečišćivala su specifična po tome što je njihova koncentracija u prirodi mala, ali njihovim neprestanim unosom u okoliš njihova koncentracija se povećava. Jedna skupina novih onečišćivala zauzima najviše pažnje zbog njihovog potencijalnog negativnog utjecaja na okoliš ali i ljudsko zdravlje, a to su farmaceutici. Farmaceutici su tvari ili smjese tvari koje u određenim količinama služe za sprječavanje, ublažavanje, liječenje ili dijagnosticiranje bolesti ili bolesnih pojava u ljudskom ili životinjskom tijelu. Jedan od farmaceutika čije je primjena sve češća, a samim time se povećava i njegova koncentracija u prirodnim vodama je diklofenak. Diklofenak je sintetski lijek koji se koristi kao analgetik, a dospijećem u prirodne vode njegov fiziološki i farmakološki utjecaj više nije koristan već postaje problem. Za uklanjanje diklofenaka i njemu sličnih spojeva, koji zaostanu prilikom konvencionalne obrade otpadne vode, pokazale su se prikladnima nove metode obrade otpadnih voda poput naprednih oksidacijskih procesa. Napredni oksidacijski procesi su procesi u kojima pod djelovanjem energije nastaju slobodni radikali, prvenstveno OH radikali, koji mogu oksidirati organsku tvar sve do vode i ugljičnog dioksida. U ovu grupu procesa ubraja se i fotokataliza u kojoj slobodni radikali nastaju apsorpcijom UV zračenja na poluvodičkom katalizatoru.[1] Jedan od najčešće korištenih katalizatora je titanov dioksid zbog aktivnosti i stabilnosti. Ukoliko je katalizator imobiliziran postoji mogućnost njegove višestruke upotrebe što je poželjno sa ekološkog i ekonomskog aspekta.

2. TEORETSKI DIO

2.1. ONEČIŠĆENJE VODE

Onečišćenje je izravno ili neizravno unošenje tvari ili topline u vodu i tlo izazvano ljudskom djelatnošću, što može biti štetno za ljudsko zdravlje ili kakvoću vodnih ekosustava ili kopnenih ekosustava izravno ovisnih o vodnim ekosustavima, koje dovodi do štete po materijalnu imovinu, remeti značajke okoliša, zaštićene prirodne vrijednosti ili utječe na druge pravovaljane oblike korištenja okoliša.[2] Onečišćenje vode je veliki problem današnjice jer zbog velikog porasta broja stanovništva i globalnog razvoja povećava se i količina onečišćene vode. Onečišćenje vode utječe na sve aspekte okoliša te na sva živa bića. Povećanjem koncentracije štetnih tvari u vodi ona postaje onečišćena te uzrokuje onečišćenje drugih sastavnica okoliša, smanjenje količine ukupne pitke vode na Zemlji, mnoge bolesti i u najgorem slučaju smrt. U svijetu je otprilike 783 milijuna ljudi bez adekvatnog pristupa pitkoj vodi za piće od čega je 119 milijuna u Kini, 97 milijuna u Indiji, 66 milijuna u Nigeriji.[3] Svakodnevno se povećava broj ljudi oboljelih zbog konzumacije onečišćene vode, a isto tako i broj umrlih, a prema podacima iz UN-a jedna petina djece umre zbog bolesti povezanih s onečišćenjem vode.[4]

Onečišćenje vode možemo podijeliti na fizikalno, biološko, kemijsko (organsko i anorgansko), radiološko onečišćenje.

FIZIKALNO ONEČIŠĆENJE je negativna promjena fizikalnih svojstava vode, manifestira se kao povećanje temperature vode, pojava mutnoće vode, pojava boje, okusa i mirisa. Povećanje temperature vode najčešće je posljedica ispuštanja rashladne vode iz industrije i energetskih postrojenja bez prethodnog hlađenja a uzrokuje smanjenje koncentracije otopljenog kisika u vodi što uzrokuje smanjenu razgradnju organskih tvari. Pojava mutnoće posljedica je prisutnosti suspendiranih čestica u vodi koje s vodom čine suspenzije ili koloidne otopine. Promjena boje, okusa i mirisa samo su posljedica neke druge vrste onečišćenja.[5]

BIOLOŠKO ONEČIŠĆENJE očituje se u prisutnosti patogenih bakterija i virusa te ostalih mikroorganizama koji mogu štetno utjecati na ljudsko zdravlje. Mikroorganizmi najčešće dospijevaju u površinske vode iz otpadnih voda ili protjecanja voda iz poljoprivrede, dok u podzemne vode mikroorganizmi dolaze iz propusne kanalizacije ili loše izvedenih

sabirnih (septičkih) jama. Neadekvatnim postupcima obrade vode za piće mikroorganizmi mogu uzrokovati razne bolesti, pa se biološko onečišćenje smatra jednim od najopasnijih onečišćenja vode.[5]

KEMIJSKO ONEČIŠĆENJE manifestira se kao prisutnost nekih iona, atoma ili molekula kojih u prirodnim vodama nema ili su prisutni u manjim koncentracijama, a njihovo postojanje uzrokuje negativne posljedice na okoliš i ljude.[5] U vodi mogu biti prisutni brojni anorganski spojevi poput lužina, kiselina, soli, metala, pijesak. Organski spojevi prisutni u vodi najčešće su otpatci iz domačinstva, klaonica, šećerana, tvornica papira i raznih drugih industrija. To su najčešće razni ugljikohidrati, masti, sapuni, proteini, amidi, amino kiseline.[6]

RADIOLOŠKO ONEČIŠĆENJE je posljedica doticaja podzemne vode s različitim prirodnim radioaktivnim elementima ili umjetnim radio-izotopima. Izvori takvog onečišćenja mogu biti ležišta uranskih ruda, nuklearne elektrane, odlagališta nuklearnog otpada.[7]

2.2 ONEČIŠĆIVALA

Voda može bit onečišćena raznim onečišćivalima, a svaki od njih ima različiti utjecaj na okoliš i ljude : [8]

- Organskim i hranjivim (spojevi dušika i fosfora) koji uzrokuju pojačani rast aerobnih algi i iscrpljuju kisik iz vode
- Mineralnim solima (kloridi, sulfati) i metalima koji su otrovni za vodeni svijet poput riba i školjkaša, a njihovom bioakumulacijom ulaze u hranidbeni lanac i mogu utjecati i na druge organizme
- Organskim (mikro) onečišćivalima, otrovnim spojevima koji su opasni za vodenu faunu i one koje se njome hrane. Neka onečišćivala mogu utjecati na razmnožavanje vodenog svijeta i na taj način poremetiti strukturu životne zajednice
- Mikroorganizmima iz otpada koji često uzrokuju zarazne bolesti vodenih i kopnenih organizama
- Radioaktivnim tvarima
- Suspendiranim česticama u vodi koje mogu smanjiti prodiranje Sunčeva svjetla u vodu i na taj način poremetiti rast biljaka i mikroorganizama koji provode fotosintezu
- Fizikalno-kemijskim promjenama, poput toplinskog onečišćenja, promjene kiselosti ili boje i mirisa vode

Do početka 21.stoljeća u središtu pozornosti bila su postojana organska onečišćivala i teški metali zbog naglog povećanja njihove koncentracije u prirodi zbog njihovog intenzivnog korištenja. Radi rješavanja tog globalnog problema 2001. godine potpisana je Stockholmska konvencija prema koja zemlje potpisnice moraju smanjiti ili ukloniti proizvodnju, uporabu ili ispuštanje najopasnijih kemijskih spojeva. U tu skupinu spojeva ubrojeni su: aldrin, klordan, DDT, dieldrin, endrin, heptaklor, heksaklorbenzen, mirex, toksafen, poliklorirani bifenili, poliklorirani dioksini i furani.[8] To su većinom spojevi koji se koriste u poljoprivredi poput ranih vrsta pesticida i insekticida, te spojevi koji su produkti spaljivanja fosilnih goriva. Nakon potpisivanja konvencije kao posljedica prihvaćanja odgovarajućih mjera i uklanjanja glavnih izvora onečišćenja došlo je do smanjenja koncentracije i emisije spomenutih postojanijih organskih onečišćivala.

Prema okvirnoj direktivi o vodama[9] uspostavlja se strategija protiv onečišćenja vode, a ta strategija uključuje utvrđivanje prioritetnih tvari koje predstavljaju značajnu opasnost za vodni okoliš ili opasnost koja se putem njega prenosi. Prvi popis je sadržavao 33 prirotetne tvari i standarde kvalitete okoliša za te prioritetne tvari, a kasnije je nadopunjen s još 12 novih prioritetnih tvari. Cilj ove direktive je postupno smanjenje onečišćenja prioritetnim tvarima te prestanak ili potpuno eliminiranje ispuštanja, emisija i rasipanja prioritetnih tvari. Kada je formirana lista za prvu dopunu prioritetnih tvari, među 12 predloženih spojeva prvi puta su se nalazili i farmaceutici. Time je istaknuta važnost rastućeg problema dospijevanja farmaceutski aktivnih tvari u okoliš, prvenstveno prirodne vode te nepoznatog učinka koji ta pojava dugoročno može imati na okoliš i ljude. Iako su se nalazili na listi za dopunu prioritetnih tvari, farmaceutici diklofenak, estradiol 17-beta i estradiol 17-alfa, nisu uključeni na listu prioritetnih tvari, već su uključeni na novu tzv. „Watch listu“, tj. listu tvari koje bi mogle predstavljati potencijalni rizik te je potrebno njihovo pojačano praćenje te intenzivno istraživanje.

2.1.2. NOVA ONEČIŠĆIVALA[8]

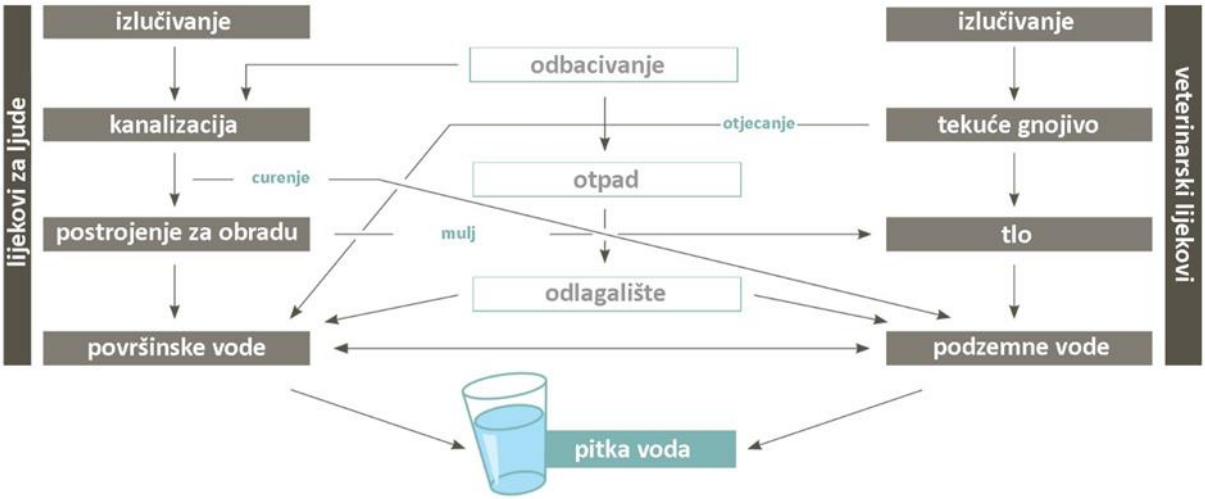
Problem današnjice je pojava novih, zakonskih nereguliranih onečišćivala, oni ne označavaju novo uvedene spojeve i produkte njihove razgradnje već spojeve čiji negativan utjecaj na ekosustave dosad nije bio promatran. Nova onečišćivala se mogu definirati kao onečišćivala koja trenutno nisu uključena u redoviti nadzor, a mogući su kandidati za buduće ozakonjenje, ovisno o rezultatima istraživanja njihove štetnosti te mogućim utjecajima na zdravlje i ekosustave. U nova onečišćivala spada veliki broj različiti sintetičkih kemijskih spojeva namjenjenih industriji, poljoprivredi i potrošnji te spojevi koji su nusprodukti industrijske proizvodnje ili spaljivanja, a možemo ih podijeliti u slijedeće skupine:

- Toksini algi i modrozelenih algi
- Brominirana usporivala gorenja
- Nusproizvodi dezinfekcije
- Dodaci (aditivi) gorivima
- Hormoni i endokrini modulatori
- Organometalni spojevi
- Organofosfatna usporivala gorenja i omekšivala
- Perfluorirani spojevi
- Farmaceutici i sredstva za osobnu higijenu
- Polarni pestidici i produkti njihove razgradnje ili transformacije
- Nanomaterijali
- Siloksani
- Površinski aktivne tvari i njihovi metaboliti

Za većinu novih onečišćivala nema procjene opasnosti i ekotoksikoloških podataka, pa je teško predvidjeti njihov mogući utjecaj na zdravlje ljudi i vodenog svijeta. Iako koncentracije novih onečiščivala nije velika, najveća opasnost proizlazi iz njihovog stalnog unosa u okolišne prijemnike, a taj unos se konstantno povećava. Iako se neka onečišćivala razgrađuju u okolišu zbog povećanog unosa okolišni prijemnici ne mogu ih dovljno brzo razgraditi pa se povećava njihova koncetracija što može uzrokovati negativne poslijedice za okoliš i ljude.

2.1.3 FARMACEUTICI

Lijekovi ili farmaceutici su tvari ili smjese različitih tvari koje u određenim količinama i pod određenim uvjetima služe za sprječavanje, ublažavanje, liječenje ili dijagnosticiranje bolesti ili bolesnih pojava u ljudskom ili životinjskom tijelu.[10] U Europskoj uniji u ljudskoj se medici se rabi oko 3000 različitih farmaceutskih aktivnih spojeva, različitih medicinskih kategorija.[8] Većina modernih farmaceutika su mali organski spojevi čija je molekulska masa manja od 500 g/mol, a oni su umjerno topljivi u vodi i liofilni kako bi bili bioraspoloživi i biološki aktivni. Razvijeni su da bi već u malim dozama postigli određene farmakološke i fiziološke učinke pa zbog svojih svojstava često uzrokuju nenamjerne posljedice po živi svijet.[8] Potrošnja im se povećala posljednjih godina i rasti će u budućnosti zbog porasta stanovništva, starenja stanovništva, rasta potrošnje, širenja potencijalnih tržišta. Prosječna godišnja potrošnja farmaceutika po stanovniku u svijetu je procijenjena na 15 grama, a u industrijaliziranim državama ta vrijedost se povećava i iznosi između 50 i 150 grama.[10] Nakon oralne, parenteralne ili lokalne primjene farmaceutici se izlučuju kroz jetru ili bubrege kao smjesa osnovnog spoja i metabolita koji je obično polarniji i hidrofilniji od izvornog lijeka[8]. Nakon što se upotrijebi za namjenjenu svrhu veliki dio ovih tvari se ispušta u otpadne vode nepromjenjen ili u obliku metabolita(Slika 1.).



Slika 1. Shema dospijevanja farmaceutika u okoliš i pitke vode[11]

Iako se većina lijekova upotrijebi za namijenjenu svrhu ipak velika količina lijekova ostaje neiskorištena ukoliko je rok trajanja istekao ili je preporučena doza manja od količine

lijeka u pakiranju. Prema istraživanju provedenom u Velikoj Britaniji; 63.2% ljudi neiskorištene lijekove baca u smeće, 21.8 % ljudi vraća lijekove u lijekarnu, a 11.5% ih baca u umivaonik ili toalet. U Njemačkoj je procjenjeno da se 16000 tona farmaceutika baca, a 60-80% od te količine je bačeno u smeće ili u wc.[10] Konvencionalni uređaji za obradu otpadne vode teško uklanjaju farmaceutike iz otpadnih voda te oni onda ulaze u vodene ekosustave, a ovisno o kemijskom sastavu spoja mogu dospjeti u površinske i podzemne vode.[12] U prvom velikom istraživanju o lijekovima i njihovim koncentracijama u vodi, 80% od 32 odabrana lijeka detektirani su u barem jednom postrojenju za obradu otpadnih voda, a 20 različitih lijekova i 4 odgovarajuća metabolita su pronađena u rijekama.[10] Farmaceutici su pronađeni u ispustima nakon obrade otpadne vode, površinskim i podzemnim vodama te tlu. Premda su detektirane koncentracije farmaceutika općenito niske, raste zabrinutost zbog mogućeg dugoročnog utjecaja na ljude i vodeni ekosustav uslijed trajne izloženosti tim spojevima. Isto tako zbog povećanja konzumacije farmaceutika, njihova će se koncentracija u vodenim ekosustavima stalno povećavati.

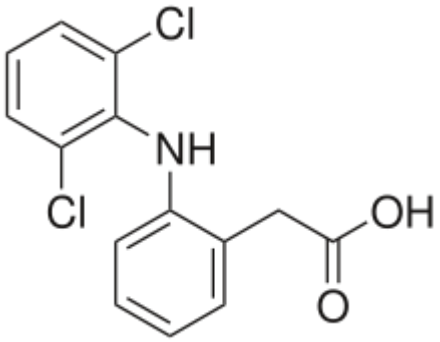
Tablica 1. Najčešće detektirani farmaceutici, njihovo djelovanje te detektirane koncentracije u komunalnim otpadnim vodama i prirodnim vodotocima[11]

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

* LOQ – granica kvantifikacije

2.1.3.1. DIKLOFENAK

Diklofenak 2-[(2,6-diklorfenil)amino] benzenoctena kiselina je sintetski, nestereoidni, protuupalni lijek najčešće korišten u obliku natrijevih soli u medicinske svrhe kao analgetik, te kao lijek za artritis i reumu.[10,12] Na slici 2 prikazana je kemijska struktura diklofenaka.



Slika 2. Kemijska struktura diklofenaka

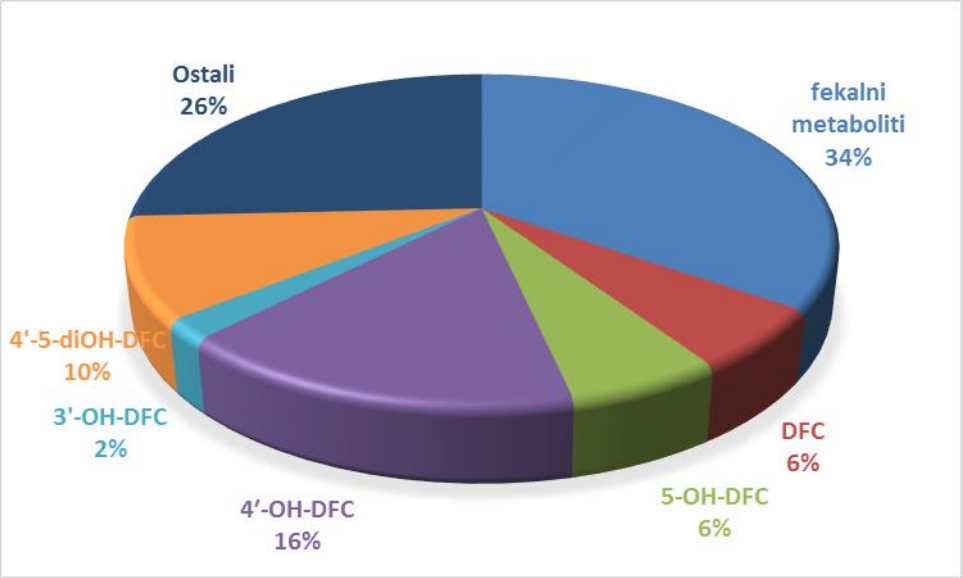
Diklofenak (DCF) je jedan od najčešće detektiranih farmaceutika u vodi, što se može objasniti njegovom širokom primjenom. Diklofenak je aktivna tvar u nizu komercijalnih pripravaka kao što su; voltaren, cambia, cataflam, zipsor, zorvolex.[13] Svjetska potrošnja dikolfenaka se procijenjuje na 940 t/god, s prosječnom dnevnom dozom od 100 mg.

Tablica 2. Fizikalna, kemijska i biološka svojstva diklofenaka[10]

Topljivost u vodi	23.73 mg L^{-1} (25 °C)
Henry-eva konstanta	4.79107 Pa m^3 mol^{-1} (25 °C) pK
pKa	4.15
Vrijeme poluraspada	2 h
Izlučivanje	putem žuči, 65% oralno uzete doze izluči se u mokrači
Metaboliti u urinu	DFC, 5-OH-DFC, 4´-OH-DFC, 3′-OH-DFC, 4′-5-diOH-DFC, 4′-OH-5-Cl-DFC, 3′-OH-4′-CH3O-DFC
Dnevna doza	75-150 mg

Nakon oralne konzumacije dikolfenak se u organizmu relativno brzo razgrađuje. Približno 65% od uzete doze se izluči kroz urin u kojem je uz diklofenak pronađeno i 6

metabolita. Kako je vidljivo na grafikonu na Slici 3. najmanje dva metabolita se ispuštaju u većim količinama u odnosu na nepromijenjeni diklofenak.[10]



Slika 3. Idenificirani metaboliti diklofenaka i njihov postotak u odnosu na oralnu dozu[10]

2.1.4 PROČIŠĆAVANJE OTPADNE VODE

Otpadne komunalne vode sakupljaju se sustavom javne kanalizacije nakon čega slijedi obrada na uređajima za obradu komunalnih otpadnih voda kako bi se pokazatelji kvalitete takve obrađene vode sveli na dozvoljene vrijednosti propisane zakonom.[14] Svrha uređaja za obradu komunalnih otpadnih voda je smanjiti vrijednosti kemijske i biokemijske potrošnje kisika, ukloniti suspendirane tvari i patogene mikroorganizme kako bi obrađena voda bila pogodna za ispuštanje u prirodne prijemnike. U tu svrhu koriste se konvencionalni postupci obrade otpadne vode, koji se zasnivaju na mehaničkim, fizikalnim, fizikalno-kemijskim i biološkim procesima pročišćavanja. Dodatna obrada služi za uklanjanje toksičnih tvari, nerazgradivih spojeva i otopljenih tvari.

Mehanički procesi pročišćavanja[15]

Mehaničkim pročišćavanjem uklanjaju se grube nečistoće poput plutajućih tvari (papir, lišće, plastika, grane…) pomoću rešetki. Otpadna voda prolazi kroz rešetke na kojima se zadržavaju veće nečistoće, voda nastavlja strujati.

Fizikalni proces pročišćavanja[6]

U fizikalne procese obrade otpadne vode spadaju sedimentacija i flotacija. Sedimentacija je proces uklanjanja čvrstih čestica iz otpadne vode pomoću gravitacijske sile. Proces se odvija u sedimentacijskim bazenima, a taložiti se mogu samo suspendirane tvari koje imaju specifičnu težinu veću od vode te su dovoljno velike dimenzije da bi utjecaj gravitacijskog polja nadvladao difuzijsko polje. Flotacija je proces u kojem se čvrste tvari iz tekućine izdvajaju izdizanjem na površinu. Isplivavanje može biti spontano ukoliko čestice imaju manju gustoću od vode ili prisilno upotrebom raspršenog zraka na koji se vežu čestice koje imaju gustoću veću od vode. Taj proces odvija se u mastolovima gdje se najčešće odvajaju ulja i masti.

Fizikalno-kemijski procesi pročišćavanja

Procesom koagulacija/flokulacija izdvajaju se suspendirane čestice. U vodi postoje suspendirane čestice (glina, metali, organske čestice) koji s vodom čine stabilnu suspenziju koju je potrebno destabilizirati na način da se smanji elektrostatsko odbijanje između čestica odnosno neutralizacijom naboja na površini čestice, a taj proces zove se koagulacija

(zgušnjavanje) i postiže se dodatkom viševalentnih kationa ili organskih polimera. Nakon toga slijedi proces flokulacije u kojem se povezuju neutralne koloidne čestice u veće nakupine, flokule

Fizikalno-kemijski procesi su i: ultrafiltracija, reverzna osmoza, adsorpcija na aktivnom ugljenu, ionska izmjena, koje se još nazivaju napredne tehnologije.[15] Ultrafiltracija je proces filtriranja vode kroz filtar sa određenom veličinom pora 0.01-0.10μm pri čemu se iz vode uklanjaju mikroorganizmi, virusi, proteini i pigmenti. Reverzna osmoza je postupak suprotan osmozi, što znači da primjenom tlaka većeg od osmotskog na otopinu dolazi do protiskivanja molekula otapala iz otopine u čisto otapalo ili iz otopine veće koncentracije u otopinu niže koncentracije.[16] Adsorpcija je proces koji se osniva na sposobnosti da (adsorbensi) neke čvrste tvari mogu na svojoj površini vezati (adsorbirati) molekule plina ili molekule i ioni iz otopine. Pojava adsorpcije je posljedica djelovanja privlačnih sila između čvrste površine i molekula u otpadnoj vodi, a na taj se način vrlo efikasno uklanjaju teški metali iz otpadnih voda. Ionska izmjena je proces u kojem neke tvari (ionske smole) imaju sposobnost zamjene svojih iona s ionima iz otpadne vode.[15]

Biološki procesi pročišćavanja

Biološki procesi se primjenjuju kako bi se iz otpadne vode uklonile otopljene organske tvari, odnosno uklonio organski ugljik i smanjila količina fosfora i dušika.[15]U procesima biološke obrade mikroorganizmi razgrađuju organske tvari. Biološka obrada može biti aerobna i anaerobna, a u aerobnoj obradi otpadne vode mogu se primijeniti sustavi s aktivnim muljem i biološka filtracija.[6]

Glavni nedostatak konvencionalnih postupaka pročišćavanja otpadne vode je nastanak sekundarnog otpada kojeg je potrebno obraditi i zbrinuti na odgovarajući način. Najveće količine sekundarnog otpada nastaju kod biološke obrade otpadne vode gdje nastaje otpadni mulj koji može sadržavati razne onečišćujuće tvari te ga se u tom slučaju ne može koristiti (kompostiranje) niti odlagati na odlagalište, već se treba obraditi i zbrinuti odgovarajućim metodama sukladno propisima za opasni otpad, što predstavlja dodatni trošak. Osim toga konvencionalnim metodama ne uklanjaju se sva onečišćivala prisutna u otpadnoj vodi već neka onečišćivala zaostaju u efluentu te tako dospijevaju u prirodne prijemnike. Najveću potencijalnu opasnost od zaostalih onečišćivala predstavljaju pesticidi i farmaceutici (Tablica 3.) , te se nameće potreba za pronalaskom učinkovitih, jeftinih i okolišno prihvatljivih tehnika za uklanjanjem istih. Kao obećavajuća metoda nameću se napredni oksidacijski procesi.

Tablica 3. Usporedba konvencionalnih i naprednih procesa obrade otpadnih voda u odnosu na učinkovitost uklanjanja farmaceutika[11]

	Proces obrade	Ucinkovitost uklanjanja farmaceutika, %
Konvencionalni	Aktivni mulj	7-100
	Biološka filtracija	6-71
	Primarno taloženje	3-45
	Koagulacija, filtracija i taloženje	5-36
Napredni	Ozonacija	1-100
	Ozonacija i katalitička ozonacija	9-100
	Fotoliza	29
	Fotooksidacija (UV/H2O2)	52-100
	Fotokataliza (UV/TiO2)	>95
	Biomembrana	23-99
	Mikrofiltracija i reverzibilna osmoza	91-100
	Reverzna osmoza	62-97
	Ultrazvuk	24-100

2.2 NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Napredni oksidacijski procesi pokazali su se vrlo uspješnim za razgradnju složenih organskih tvari te predstavljaju alternativu konvencionalnim procesima obrade otpadnih voda.

Napredni oksidacijski procesi definiraju se kao procesi u kojima pod utjecajem energije dolazi do stvaranja vrlo reaktivnh hidroksilnih radikala i to u dovoljnoj količini da razgrade većinu organskih spojeva prisutnih u otpadnoj vodi pri uvjetima atmosferskog tlaka i temperature.[17] Kada u nekoj reakciji oksidacije nastanu reaktivni slobodni radikali, slijede naknadne reakcije između nastalih radikala i drugih reaktanata (organskih i anorganskih) sve dok se ne formiraju termodinamički stabilni oksidacijski produkti.[17] Uzrok tomu je veliki oksidacijski potencijal hidroksilnih radikala (2,80eV) koji omogućava provođenje tih reakcija. Uz to hidroksilni radikali su neselektivni pa se gotovo sva organska tvar može oksidirati do vode i CO_2.[18]

Tipične reakcije hidroksilnih radikala su adicija i oduzimanje vodikovog atoma[17] (1-2):

$$\bullet OH + CH_2{=}CH_2 \rightarrow HOCH_2{-}CH_2\bullet \quad (1)$$

$$\bullet OH + CH_3COCH_3 \rightarrow \bullet CH_2COCH_3 + H2O \quad (2)$$

Napredni oksidacijki procesi mogu se podijeli u 4 skupine ovisno o tipu energije koji se koristi za formiranje radikala[18] :

- Mehanički (korištenjem ultrazvuka)
- Električni (corona pražnjenje)
- Kemijski (korištenjem O_3,O_3/H_2O_2, Fe^{2+}/H_2O_2, Fe^{3+}/H_2O_2)
- Fotokemijski (apsorbiranjem raznih valnih duljina)

Iako su se neki od ovih procesa pokazali jako veliku učinkovitost razgradnje organske tvari, njihovo glavno ograničenje je to što su primjenjivi za razrijeđene otpadne vode kojima je kemijska potrošnja kisika manja ili jednaka od 5 g/dm[1].

2.2.1 OZONACIJA U VODI

Ozon(O_3) je alotrop kisika čija se molekula sastoji od 3 atoma kisika. Ozon je plin jakog mirisa (osjeti se u zraku već pri volumnom udjelu od 0,0001%), blijedo plave boje. Pri temperaturi od -112°C tvori tamno-plavu tekućinu, a pri temperaturama nižim od -193°C tvori ljubičasto-crnu čvrstu tvar. Slabo je topljiv u vodi, dok je u nepolarnim otapalima dobro topljiv. U velikim koncetracijama je vrlo nestabilan. Ozon je najjače oksidacijsko sredstvo poslije fluora i vrlo je otrovan. Služi za dezinfekciju vode, operacijskih, kino i športskih dvorana te kazališta, zatim u farmaceutskoj, kozmetičkoj, tiskarskoj industriji te industriji papira, tekstila i umjetnih materijala.[19]

Ozon u vodenim otopinama reagira s otopljenim tvarima na dva različita načina:[17]

- selektivno u izravnoj reakciji s molekulskim ozonom
- neselektivno putem radikalskih vrsta koje nastaju prilikom raspada ozona u vodi

Ozonizacija u vodi prvenstveno se koristi za dezinfekciju (baktericidna svojstva slična kloru) i oksidaciju (kontrola okusa i mirisa, obezbojenje, uklanjanje mikroonečišćenja). Jedinstvena značajka ozona je njegova razgradnja na hidroksilne radikale koji su najjači oksidansi u vodi. Stabilnost ozona u velikoj mjeri ovisi o matrici, pH vrijednosti, vrsti i sadržaju prirodne organske tvari i alkalitetu[20]. Korištenje ozona kao dezinficijensa i oksidansa u obradi vode povezano je s niskom razinom nusproizvoda dezinfekcije[21].

Ozon je poznat kao vrlo reaktivan reagens, bilo u kapljevitoj bilo u plinskoj fazi. Ta njegova visoka reaktivnost proizlazi iz njegove elektronske konfiguracije; može se nalaziti u četiri različite rezonantne molekulske strukture, koje mu omogućuju da se ponaša kao elektrofilni, dipolarni ili čak nukleofilni reagens. Zahvaljujući svojoj reaktivnosti, molekula ozona je sposobna reagirati s organskim spojevima putem dva različita mehanizma, direktnim i indirektnim.

Direktni mehanizam uključuje reakcije organskih spojeva s molekularnim ozonom kad se obrada odvija u kiselom pH području.

$$O_3 + R \rightarrow R_{OX} \qquad (3)$$

Tako visoki oksidacijski potencijal omogućuje ozonu sposobnost oksidacije ne samo mnogih organskih, nego i anorganskih tvari.

Indirektni mehanizam razgradnje organskih tvari ozonom odvija se u alkalnom pH području kapljevitog medija. Najvažniju ulogu u indirektnom mehanizmu imaju reakcije slobodnih radikala (posebno hidroksilnih radikala) s organskim spojevima. Ti slobodni radikali nastaju razgradnjom ozona uslijed reakcije s hidroksilnim ionom, odnosno perhidroksilnim ionom. Mehanizam raspada ozona u kapljevitom mediju značajno ovisi o prisutnosti spojeva koji ga mogu potaknuti, ubrzati ili usporiti. Slobodni radikali nastaju lančanim reakcijama koje uključuju inicijaciju, propagaciju i kidanje lanca[22]. Nastali OH radikal zatim razgrađuje organsku tvar prema jednadžbama (1-2).

$$2\,O_3 + H_2O \xrightarrow{OH^-} HO^\bullet + O_2 + HO_2^\bullet \qquad (4)$$

Zbog visoke reaktivnosti i neselektivnosti proces ozonacije je odabran kao prikladan za provođenje kemijske regeneracije korištenog sloja fotokatalizatora, tj za razgradnju organskih vrsta adsorbiranih na površini fotokatalizatora.

2.2.2. FOTOKATALIZA

Fotokatalitički proces je proces koji je ubrzan u prisutnosti svijetla i fotokatalizatora.[23] Fotokataliza je proces u kojem se organska tvari mineralizira ili prevodi u biološki razgradive produkte pod utjecaj zračenja i katalizatora.[23] Fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori.[1] Fotokatalizator je materijal koji nema utjecaja na proces sve dok se ne podvrgne zračenju određene valne duljine.[18] Fotokatalizator adsorbira kvant svijetlosti te prelazi u pobuđeno stanje te u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanta, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti.[1]

2.2.2.1. FOTOKATALIZATORI

Fotokatalizatori mogu biti homogeni ili heterogeni. Homogeni katalizatori su prisutni samo u jednoj fazi kao što su otopljeni ili kompleksirani metalni kationi, a najčešće korišteni su Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}.[1] Heterogeni katalizatori nisu u jednoj fazi te mogu biti u obliku suspenzija ili imobilizirani na površinu. Kod heterogenokatalitičkih reakcija kod kojih je katalizator imobiliziran odnosno dispergiran na nosaču definirane strukture kao katalizatori se najčešće koriste kationi prijelaznih metala ili metalni oksidi, dok se za nosače koriste zeoliti, aktivni ugljen, smole, strukturirane gline, polimeri i oksidi.[1] Prednosti katalizatora u suspenziji su veća dodirna površina između katalizatora i tvari koja reagira dok je veliki nedostatak tih katalizatora njihovo izdvajanje iz suspenzije nakon reakcije. Iako je kod imobiliziranih katalizatora smanjena dodirna površina te se može izgubiti dio aktivnosti prilikom imobilizacije, njihova velika prednost je mogućnost regeneracije te ponovnog korištenja.[24] Idealni fotokatalizator trebao bi zadovoljiti sljedeća svojstava[17] :

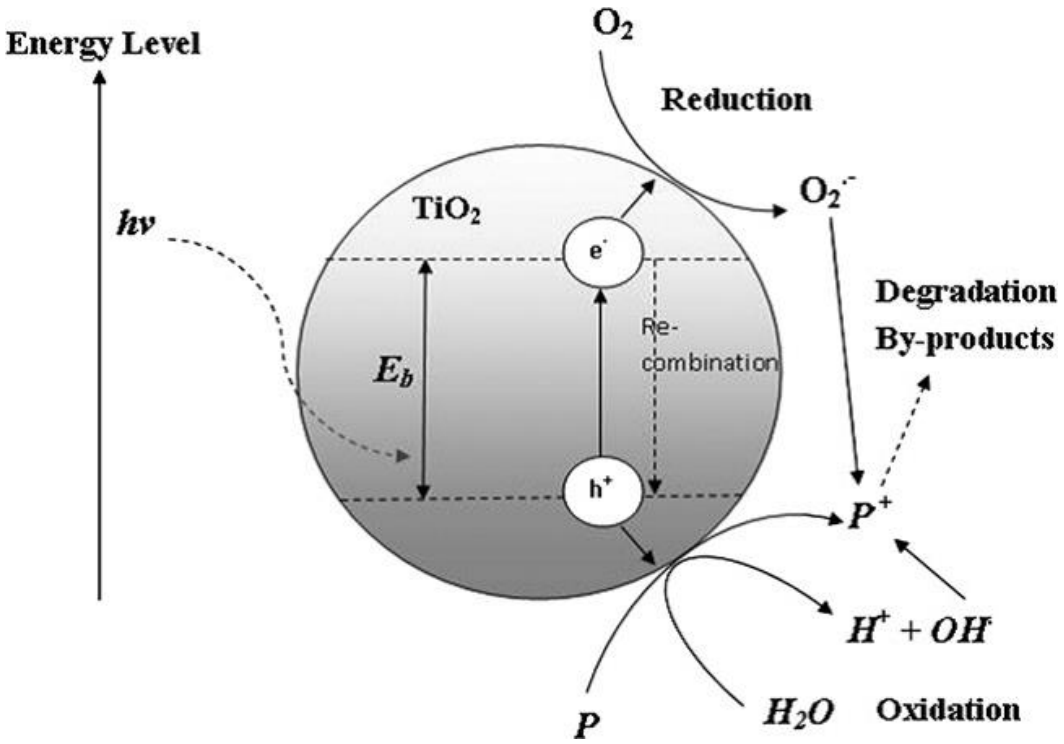
- Fotoaktivnost
- Biološka i kemijska inertnost
- Otpornost prema fotokoroziji
- Pogodan za vidljivu i UV svjetlost
- Jeftin
- Netoksičnost

Većina fotokatalizatora su poluvodiči čiju elektronsku strukturu čine popunjena valentna vrpca i prazna vodljiva vrpca, a te dvije vrpce odijeljene su pojasom koji se naziva zabranjena zona.

2.2.2.2 MEHANIZAM FOTOKATALIZE

Fotokatalitička reakcija započinje prijenosom elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, a taj prijenos je izazvan apsorpcijom svjetla odnosno zračenja.[24] Kako bi elektroni mogli savladati zabranjenu zonu i prijeći iz valentne u vodljivu vrpcu apsorbirana svijetlost mora imati određenu energiju odnosno mora biti određene valne duljine, iznos te energije određuje zabranjena zona. Ukoliko apsorbirano zračenje ima veću valnu duljinu od maksimalne dopuštene fotokatalitička reakcija neće započeti jer upadno zračenje nama dovoljnu energiju potrebnu za prijenos elektrona.

Ako je ta energija dovoljno velika elektron e^-_{cb} se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu pri čemu nastaje šupljina h^+_{vb}.[23] Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i zaostale šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije.[23] Rekombinacija se može dogoditi na površini poluvodiča, unutar poluvodiča ili do nje može doći oslobađanjem topline. Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča gdje elektron može reducirati elektron akceptore (kisik ili voda), a šupljina može primiti elektron od molekule koja se oksidira, odnosno elektron-donora (kisik). Dva su osnovna načina nastajanja hidroksil radikala: reakcijom šupljine s adsorbiranim molekulama vode i reakcijom šupljine s hidroksilnim ionima na površini fotokatalizatora[23] (Slika 4.).



Slika 4. Prikaz fotokatalize sa TiO_2

2.2.2.3 TITANOV DIOKSID

Titanov dioksid (TiO_2) može se naći tri različite kristalne faze : rutil, anatas, brukit. Anatas je najstabilniji oblik pri nižim temperaturama, rutil pri višim temperaturama, dok je brukit stabilan jedino pri vrlo niskim temperaturama te se zato ne koristi.[24] Tanki filmovi TiO_2 zanimljivi su zbog svojih dobrih svojstava kao što su visoka tvrdoća, kemijska postojanost, otpornost na oksidaciju i trošenje, visok indeks loma, visoka dielektrična konstanta, dobra fotoelektrokemijska i antibakterijska svojstva.[25] Zbog navedenih svojstava nalaze primjenu u izradi solarnih ćelija, kao fotokatalizatori, za zaštitu od korozije i kemijske oksidacije, u optici, elektronici, senzorici i sl.[25] Titanov dioksid najčešće se koristi u obliku praha koji je suspendiran u vodenom sustavu, a kako bi se izbjeglo njegovo odvajanje iz suspenzije nakon reakcije imobilizira se u obliku tankog filma.

Fotkatalitički oksidacijski procesi su procesi u kojima hidroksil radikali nastaju apsorpcijom UV zračenja na poluvodičkom katalizatoru (TiO_2, 3-5)[1].

$$TiO_2 \rightarrow e^- + h^+ \quad (3)$$

$$TiO_2(h^+) + H_2O_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO\bullet_{ad} + H^+ \quad (4)$$

$TiO_2(h^+) + HO^-_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO\bullet_{ad}$ (5)

Veliki nedostatak TiO_2 kao fotokatalizatora je velika energija zabranjene zone koja iznosi 3.2 eV, što ima za posljedicu da zračenje koje je potrebno kako bi došlo do fotokatalize mora imati malu valnu duljinu. U spektru se male valne duljine potrebne za provođenje ove reakcije nalaze u ultraljubičastom dijelu, odnosno valne duljine od 100-400 nm.[18] Ultraljubičasti dio spektra je podijeljen prema ISO normi i prikazan je u Tablici 4.

Tablica 4. Podjela ultraljubičastog zračenja[26]

Naziv područja	**Kratica**	**Raspon valnih duljina, nm**
Ultraljubičasto	UV	100-400
Vakuumsko ljubičasto	VUV	10-200
Ekstremno ljubičasto	EUV	10-121
Vodikovo Lyman-alfa	H Lyman-alfa	121-122
Daleko ultraljubičasto	FUV	122-200
Ultraljubičasto C	UVC	100-280
Srednje ultraljubičasto	MUV	200-300
Ultraljubičasto B	UVB	280-315
Blisko ultraljubičasto	NUV	300-400
Ultraljubičasto A	UVA	315-400

U spektru sunčeva zračenja 5% je UV-A zraka i gotovo većina ultraljubičastog zračenja koje stigne na Zemljinu površinu je UV-A. Upravo zato se u procesu fotokatalize koji bi se koristio u procesu obrade otpadne vode koristi UV-A zračenje.

2.2.2.4. IMOBILIZACIJA FOTOKATALIZATORA

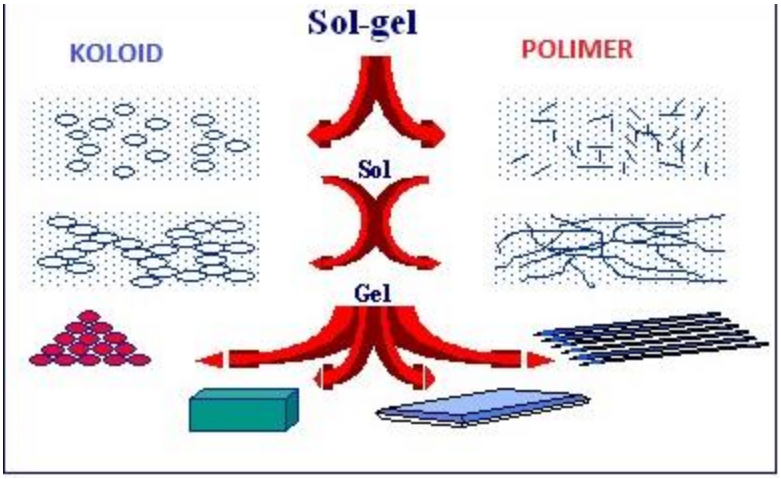
Na ideju imobilizacije fotokatalizatora na inertni materijal došlo se zbog problema uklanjanja TiO_2 iz suspenzije. TiO_2 se iz suspenzije uklanja procesima filtracije i ponovnog suspendiranja, a ti procesi su često dugotrajni i prilično skupi. Prilikom procesa imobilizacije važno je odabrati dobar nosač na koji će se katalizator imobilizirati. Imobilizacija se može provoditi na prozirnim (staklo) i neprozirnim (metal) nosačima. Idealni nosač mora

zadovoljavati sljedeće kriterije: snažno prianjanje između nosača i fotokatalizatora, mora imati veliku specifičnu površinu, mora imati jaki afinitet za adsorpciju onečišćivala te ne smije oštetiti fotokatalizator u procesu imobilizacije. Nosači se najčešće rade od stakla, silika-gela, aktivnog ugljena, polimera.[24]

Postoje različite metode imobilizacije titanova dioksida među kojima su najpoznatije : kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD), fizikalno prevlačenje iz parne faze (PVD) , sol-gel tehnika, termička obrada.[25]

2.2.2.5 SOL-GEL METODA

Sol-gel postupak je postupak raspršivanja koloidnih čestica suspendiranih u tekućem mediju te prevođenje tih čestica u viskozne gelove i zatim u čvrste materijale.[24] Koloidne čestice nastaju iz polaznog materijala tzv. prekursora koji se sastoji od metalnih iona okruženih reaktivnim ligandima kao što su alkoksidi ili oksikloridi. Dodatkom vode dolazi do hidrolize prekursora, zamjene alkoksidne skupine (-OR) sa hidroksilnom (-OH) skupinom. Zatim dolazi do odvijanja kondenzacije preko M-OH gdje nastaje veza M-O-M i nusprodukt H_2O. Dolazi do rasta broja veza M-O-M, pojedinačne molekule se grupiraju i jednoliko raspoređuju stvarajući tako sol. Polimerizacijom se čestice sola dalje međusobno formiraju u mrežu i formira se gel. Gelna faza u sol-gel postupku se opisuje kao trodimenzionalni kruti kostur okružen tekućom fazom, gdje su tekuća i kruta faza kontinuirane i koloidnih (nanometarskih) dimenzija. Nakon faze geliranja slijedi sušenje pri kojem dolazi do isparavanja otapala (voda, alkohol, itd.) i formiranja tzv. kserogela, daljnjom termičkom obradom kseroger u potpunosti gubi otapalo i umrežuje se. [25]

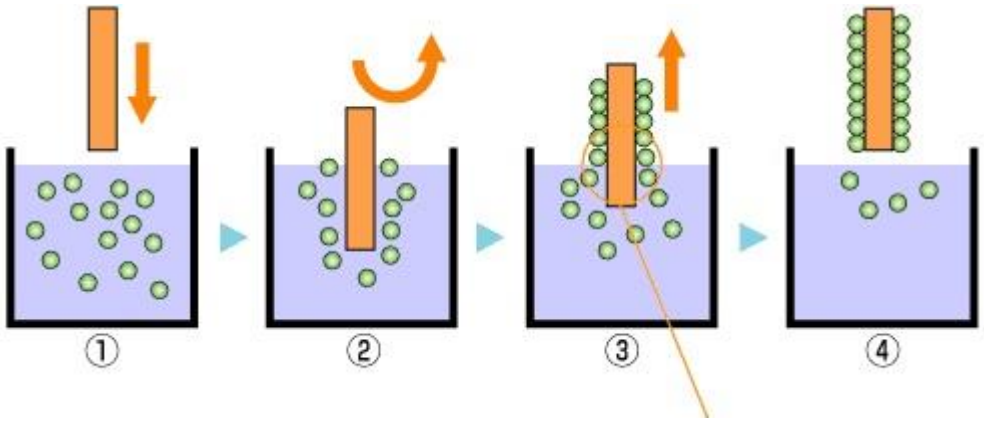


Slika 4. Sol-gel metoda imobilizacije katalizatora na čvrsti nosač

Nanošenje sol-gel filmova postupkom uranjanja je postupak u kojem se podloga uranja u sol i nakon toga izvlači definiranom brzinom izvlačenja. Debljina filma određena je brzinom izvlačenja podloge iz sola, sadržajem i viskoznošću kapljevine.[24]

Postupak uranjanja sastoji se od tri faze[25]:

1. uranjanje nosača u sol
2. formiranje vlažnog sloja(filma) izvlačenjem nosača
3. geliranje filma isparavanjem otpala



Slika 5. Postupak imobilizacije katalizatora sol-gel metodom

Prednosti sol-gel procesa:[25]

- jednostavan i jeftin postupak
- ne zahtijeva sofisticiranu opremu
- ekološki je prihvatljiv
- štedi energiju
- poboljšava svojstva konvencionalnih materijala

- poboljšava preradljivost konvencionalnih materijala
- omogućava podešavanje veličine čestica, debljine slojeva, promjera vlakana
- moguće je dobiti niz proizvoda: puna tijela, vlakna, tanke filmove, ploče, membrane, čestice.

Nedostatci sol-gel procesa:[25]

- visoka cijena polaznog materijala (prekursora)
- ograničenost postupka na oksidne i polimerne materijale
- velika reaktivnost pojedinih alkoksida
- poteškoće pri sintezi višekomponentnih materijala u pogledu homogenosti

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

Pri izvođenju eksperimenata korištene su sljedeće kemikalije:

- modelno onečišćivalo:
  - → diklofenak-natrijeva sol, Sigma-Aldrich, p.a.
- pomoćne kemikalije:
  - → za podešavanje pH vrijednosti
    - sulfatna kiselina, H_2SO_4, 96%, Kemika
    - natrijeva lužina, NaOH, Kemika, p.a.
  - → mobilne faze HPLC-a:
    - metanol, CH_3OH, HPLC čistoća, J.T.Baker
    - demineralizirana voda, vodljivost <0,1μS/cm
    - fosfatna kiselina, H_3PO_4, 85%, Fluka, p.a.
    - acetonitril, CH_3CN, HPLC čistoća, J.T.Baker

- kemikalije za pripremu imobiliziranog fotokatalizatora:
  - → katalizator
    - titanov dioksid, TiO_2, Evonik P-25
  - pomoćne kemikalije za pripremu suspenzije za „dip coating“
    - etanol C_2H_5OH, apsolutni, Sigma Aldrich
    - titanov(IV)izopropoksid, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, 97%, Sigma Aldrich
    - perklorna kiselina, $HClO_4$, 70% p.a., Kemika
    - tetraetil ortosilikat, $Si(OC_2H_5)_4$, 99% GC čistoća, Sigma Aldrich
    - klorovodična kiselina, HCl, 37% p.a., Gram Mol
    - levasil® 200/30, Obermeier

3.2. INSTRUMENTI I ANALIZE

3.2.1 INSTRUMENTI

- HPLC, Serije 10
  - Dozimat, DGU-14A, Shimadzu
  - 2 × pumpa, LC-10ADVP, Shimadzu
  - UV detektor, SPD-M10AVP, Shimadzu
  - Kolona, Supelco Discovery C18 5µm (25 cm × 4,6 mm), SAD
  - Software, ClassVP, SHIMADZU, Japan
- prenosivi pH-metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments GmbH
- laboratorijski uređaj za nanošenje tankog filma dubokim uranjanjem („Dip coater“), Laboratorij za ekoinženjerstvo, FKIT
- ozon generator, OL80W/FM, OzoneLab, Kanada

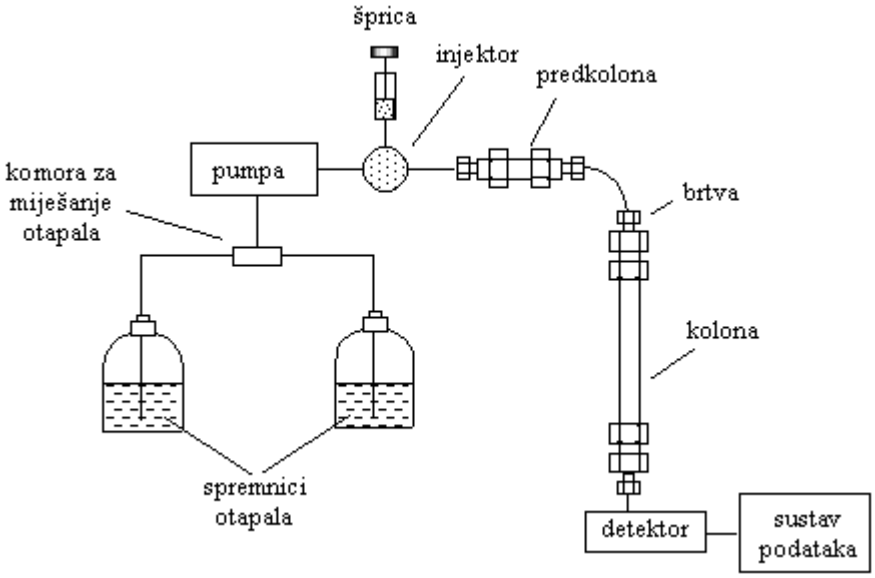
3.2.2 ANALIZE

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC)

Kromatografija je fizikalna metoda separacije u kojoj se komponenta raspodjeljuju između dviju faza od kojih je jedna nepokretna (stacionarna) dok se druga kreće u određenom smjeru (mobilna). U tekućinskoj kromatografiji pokretna faza je tekućina male viskoznosti. HPLC je uređaj u kojem se provodi visoko učinkovita tekućinska kromatografija. Najčešće se uređaj sastoji od kromatografske kolone, injektora/uređaja za za unošenje uzorka na kolonu, sustava za opskrbu kolone otapalom, sustava za otplinjavanje pokretne faze, detektora, integratora i kompjuterske stanice. Kolona je centralni dio kromatografskog sustava, zatvorena je cijev napunjena nepokretnom fazom na kojoj se odvija razdvajanje. Punila kolone koja su u uporabi su najčešće anorganska. Detektori su ključni za analizu jer spojeve eluirane s kromatografske kolone detektiraju na temelju fizikalno-kemijskih svojstava prema kojima mogu biti osjetljivi na koncentraciju i masu. Podjela uključuje razdjelnu, adsorpcijsku, ionsko-izmjenjivačku i kromatografiju isključenjem na osnovi veličine čestica te novije vrste kromatografije (afinitetnu, kromatografiju zamjene liganda i kromatografiju za razdvajanje kiralnih spojeva).

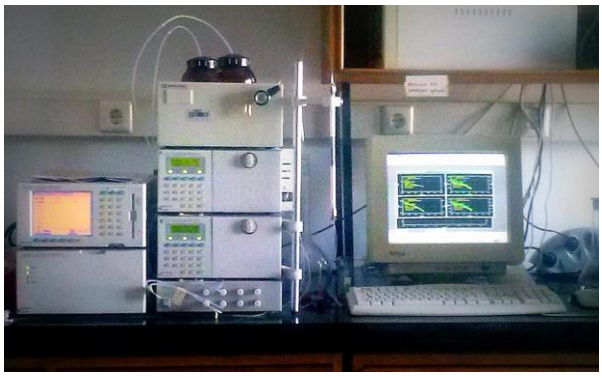
Princip rada HPLC-a: Crpka ubacuje pokretnu fazu u stupac pod visokim tlakom stalnom brzinom (0.1-10 mL/min), a uzorak se automatskim dodavanjem unosi u sutav za

injektiranje, tzv. petlju u kojoj se održava stalni tlak. Otapalo prolazi kroz injektor te nosi uzorak u kolonu. Za detekciju rezultata mogu se koristiti razni detektori, a u našem slučaju je korišten sepktrofotometriskij detektor. On omogućuje snimanje spektra eluiranih sastojaka u UV/VIS području, a rezultat koji prikazuje je apsorbancija. Na slici 6. su prikazani dijelovi HPLC-a.



Slika 6. Prikaz dijelova HPLC-a

Mobilna faza koja je korištena u našem slučaju je smjesa metanol/pufer omjera 60/40 sa protokom 1,0 mL/min. Otopina pufera pripremljena je u tikvici volumena 1,0 L miješanjem 1,5 mL fosfatne kiseline, 50 mL metanola i nadopunjena destiliranom vodom do oznake. Na Slici 7. je prikazan HPLC uređaj koji je korišten prilikom izvođenja eksperimenata iz ovog rada.



Slika 7. HPLC uređaj, Shimadzu serije 10

3.4. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENATA

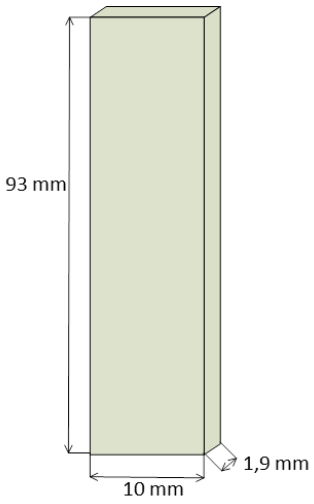
Cilj rada bio je ispitati učinkovitost kemijske regeneracije imobiliziranog TiO_2 fotokatalizatora postupkom ozonacije u vodenom mediju. Aktivnost fotokatalizatora ispitivana je na razgradnji modelne otpadne vode diklofenaka.

Istraživanje se sastojalo od više koraka:

1. imobilizacija TiO_2 fotokatalizatora na staklene pločice
2. provođenje razgradnje modelne otpadne vode DCF-a UV-A/TiO_2 procesom sa imobiliziranim TiO_2 fotokatalizatorom
3. regeneracija korištenih pločica sa TiO_2 fotokatalizatorom ozonacijom u vodi
4. testiranje učinkovitosti regeneriranog fotokatalizatora za razgradnju DCF-a UV-A/TiO_2 procesom

3.4.1. IMOBILIZACIJA TiO_2 FOTOKATALIZATORA

U radu je korišten fotokatalizator nano TiO_2 imobiliziran u obliku tankog filma na površinu čvrstoga nosača. Kao nosač fotokatalizatora u ovom istraživanju korištene su staklene pločice pravokutnoga oblika (Slika 8). Taj oblik pločica koristi se zbog mogućnosti smještaja u korišteni fotoreaktor na način da se omogući strujanje reakcijske smjese i maksimalno osvjetljavanje centralno smještenim izvorom UV-A zračenja.



Slika 8. Staklena pločica korištena kao nosač fotokatalizatora

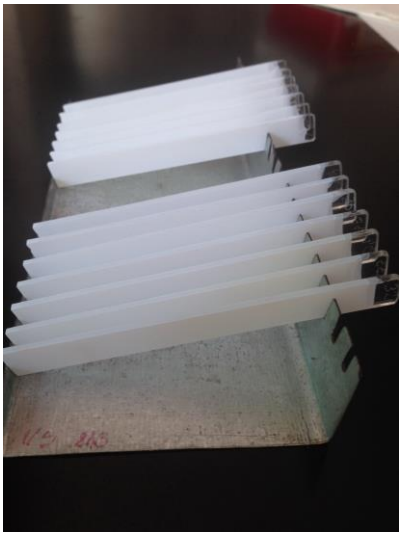
Prije samog procesa nanošenja fotokatalizatora na staklenu pločicu tehnikom „dip coating“ nužno je staklene pločice pripremiti, što podrazumijeva i označavanje pločica brojevima kako bi bilo moguće razlikovanje istih. Također treba ih očistiti od svih nečistoća koje se nalaze na površini, kao što su masnoća i prašina, zaostalih od rezanja stakla i sl. Pločice se operu, isperu demineraliziranom vodom, osuše te zatim izvažu kako bi se odredila početna masa pločice te mogla odrediti masa imobiliziranog fotokatalizatora nakon postupka nanošenja. Prije samog nanošenja filma pločice se još jednom prebrišu etanolom za uklanjanje eventualno zaostale masnoće koja bi negativno utjecala na nanošenje filma.

TiO_2 se imobilizira na staklene pločice sol-gel metodom. Za pripremu sola koriste se ranije spomenute kemikalije prema postupku opisanom u literaturi.[27] Prije samog procesa nanošenja sol se na 10 min izlaže ultrazvuku u ultrazvučnoj kupelji kako bi dobili što bolju disperziju čestica i minimizirali pojavu aglomerata. Samo nanošenje tankog filma provodi se na „Dip coateru“ (Slika 9) koji osigurava konstantnu brzinu uranjanja te na taj način dobivamo pločice sa istom debljinom sloja fotokatalizatora.



Slika 9. „Dip-coater“

Postupak se sastoji od uranjanja pločice u TiO_2 sol, kratkog sušenja sušilom za kosu te zatim sušenja na 200°C u trajanju od dva sata kako bi se uklonili ostaci otapala. Postupak se zatim ponavlja ovisno o željenom broju slojeva tj. mase fotokatalizatora. U ovom istraživanju pripremili smo pločice sa tri sloja fotokatalizatora (Slika 10.).



Slika 10. Staklene pločice sa TiO_2 filmom

Vaganjem pločica prije i poslije nanošenja filma određena je količina imobiliziranog fotokatalizatora (Tablica 5.).

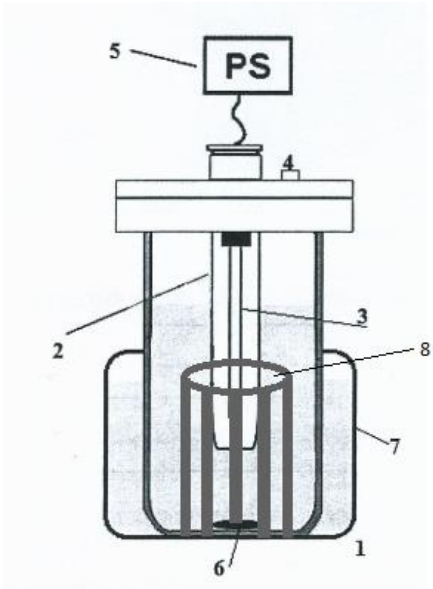
Tablica 5. Mase pločica prije i poslije nanošenja katalizatora, masa imobiliziranog katalizatora i masa katalizatora po jedinici površine

Pločica br.	masa prije (g)	masa poslije (g)	m kat. sloja (g)	g/cm^2
9	4,1784	4,1961	0,0177	0,00094
10	4,3179	4,3368	0,0188	0,00098
11	4,5481	4,5678	0,0197	0,00102
12	4,2906	4,3088	0,0182	0,00095
13	4,0551	4,0734	0,0183	0,00096
14	4,1274	4,1460	0,0186	0,00097
15	4,3131	4,3321	0,0190	0,00099
16	4,3170	4,3360	0,0190	0,00099
17	4,1399	4,1582	0,0183	0,00095
18	4,2579	4,2770	0,0191	0,00099
19	4,4095	4,4294	0,0199	0,00103
20	4,1120	4,1302	0,0182	0,00095

3.4.2 RAZGRADNJA DCF-a UV-A/TiO_2 PROCESOM

Otopina DCF-a pripremana je na način da se odvaže 0,0318 g diklofenak-natrijeve soli i otopi u 1 litri demineralizirane vode pri čemu se postiže množinska koncentracija od 0,1 mM što je ekvivalentno masenoj koncentraciji od 29,6 mg/L.

Fotokatalitički eksperimenti provođeni su u fotoreaktoru volumena 0,10 L a volumen otopine DCF-a je iznosio 0,07 L. Korištena aparatura sastojala se od staklenog reaktora i poklopca sa otvorom na čijoj je sredini bila okomito postavljena kvarcna kiveta (Slika 11.) u kojoj je bila smještena niskotlačna živina lampa (UV-A, 365 nm) UVP –Ultra-Violet Products, Cambridge, UK. Lampa je bila spojena na izvor napajanja UVP – Ultra-Violet Products, Upland, CA, USA s frekvencijom 50/60 Hz, naponom U = 230 V te jakosti struje I = 0,21 A. Oko kvarcne kivete smješten je teflonski nosač katalitičkih pločica u koji se smješta 6 pločica (Slika 12.). Poklopac ima i otvor za uzimanje uzoraka. Temperatura reakcijske smjese održavana je na 25,0 (+/-0,2) °C pomoću protočne vodene kupelji. Homogenost otopine je osigurana stalnim miješanjem pomoću magnetskog miješala.



Dijelovi reaktora:

(1) stakleni reaktor
(2) kvarcna kiveta
(3) UV lampa
(4) otvor za uzimanje uzorka
(5) pločice s katalizatorom
(6) magnetna pločica
(7) kupelj za hlađenje
(8) nosač s pločicama

Slika 11. Fotoreaktor



Slika 12. Teflonski nosač sa šest pločica

Razgradnja DCF-a UV-A/TiO_2 procesom uz dodatak vodikovog peroksida provođena je pri pH 6 i koncentraciji oksidansa c(H_2O_2)=2 mM, ti reakcijski uvjeti iznađeni su kao optimalni u prethodnim istraživanjima[28]. Nakon podešavanja pH vrijednosti, u fotoreaktor se umeću fotokatalitičke pločice na nosaču, poklopac i kvarcna kiveta. Zatim slijedi 30 min provođenja eksperimenta u „mraku“ s ciljem postizanja adsorpcjske ravnoteže. Istodobnim dodatkom alikvota H_2O_2 i uključivanjem UV-A lampe počinje fotokatalitički proces. Nakon 90 min HPLC analizom određena je koncentracija preostalog DCF-a.

3.4.3 REGENERACIJA FOTOKATALIZATORA

Proces kemijske regeneracije korištenog fotokatalizatora imobiliziranog na staklenim pločicama se provodio ozonacijom u vodenom mediju pri različitim vrijednostima molarnog protoka ozona sa različitim trajanjem procesa. Ozon je generiran je iz čistog kisika >99.9% uz pomoć ozon generatora, OL80W/FM, OzoneLab, Kanada te uvođen u reaktor preko pločastog raspršivača od poroznog stakla. Pločice na teflonskom nosaču urone se u reaktor u kojemu se nalazi demineralizirana voda (0,5 l), nakon zatvaranja reaktora uvodi se ozon čime započinje proces regeneracije korištenog fotokatalizatora.



Slika 13. Reaktor za ozonaciju sa uronjenim pločicama

3.4.4. TESTIRANJE AKTIVNOSTI REGENERIRANOG FOTOKATALIZATORA

Nakon regeneracije, pločice su osušene i spremne za daljnje korištenje. Aktivnost regeneriranog sloja fotokatalizatora testirana je u procesu UV-A/TiO_2 razgradnje DCF-a uz dodatak H_2O_2 prema ranije opisanom postupku (3.4.2.). Uzorci za HPLC analizu uzimani su periodički u t= -30, 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 i 90 minuta

3.4.5. DIZAJN EKSPERIMENTA

Za razvoj eksperimentalnog plana primijenjen je puni faktorski plan eksperimenata (FFP) s dvije numeričke varijable na tri razine. Eksperimenti su uključivali kombiniranje dva numerička faktora (protok O_3 u vodi i vrijeme trajanja regeneracije) na tri razine vrijednosti (prikazano u Tablici 6.).

Tablica 6. Puni faktorski plan eksperimenata sa dvije numeričke varijable

Procesni parametar	Kodirana vrijednost	Razina/raspon/vrste		
numerički		-1	0	1
t min	X_1	10	35	60
c(O3) mM/min	X_2	0,10	0,35	0,60

Za razvoj modela bilo je potrebno prirodne (nekodirane) nezavisne varijable prevesti u kodirane vrijednosti na razine odgovarajuće odabranom eksperimentalnom dizajnu, u našem slučaju tri razine za numeričke varijable (-1, 0 i 1).

4. REZULTATI I RASPRAVA

UV-A/TiO_2 procesom uz dodatak vodikovog peroksida nakon 90 minuta ostvareno je visoka učinkovitost uklanjanja DCF-a u rasponu od 80-90%. Relativno širok raspon ukazuje na slabu ponovljivost koja može biti uzrokovana nejednoličnošću slojeva ali i mjernim pogreškama uslijed tehničkih poteškoća s mjernim instrumentima s kojima smo se susreli tijekom provedbe eksperimentalnog rada.

Korišten fotokatalizator regeneriran je ozonacijom u vodenom mediju. Uvjeti procesa ozonacije definirani su FFP planom eksperimenta pri čemu je vrijeme varirano od 10-60 minuta a protok ozona od 0,1-0,6 mM/min. Vizualnim pregledom pločica nisu uočene promjene na imobiliziranom sloju što ukazuje da tijekom procesa regeneracije nije došlo do značajnije erozije fotokatalizatora.

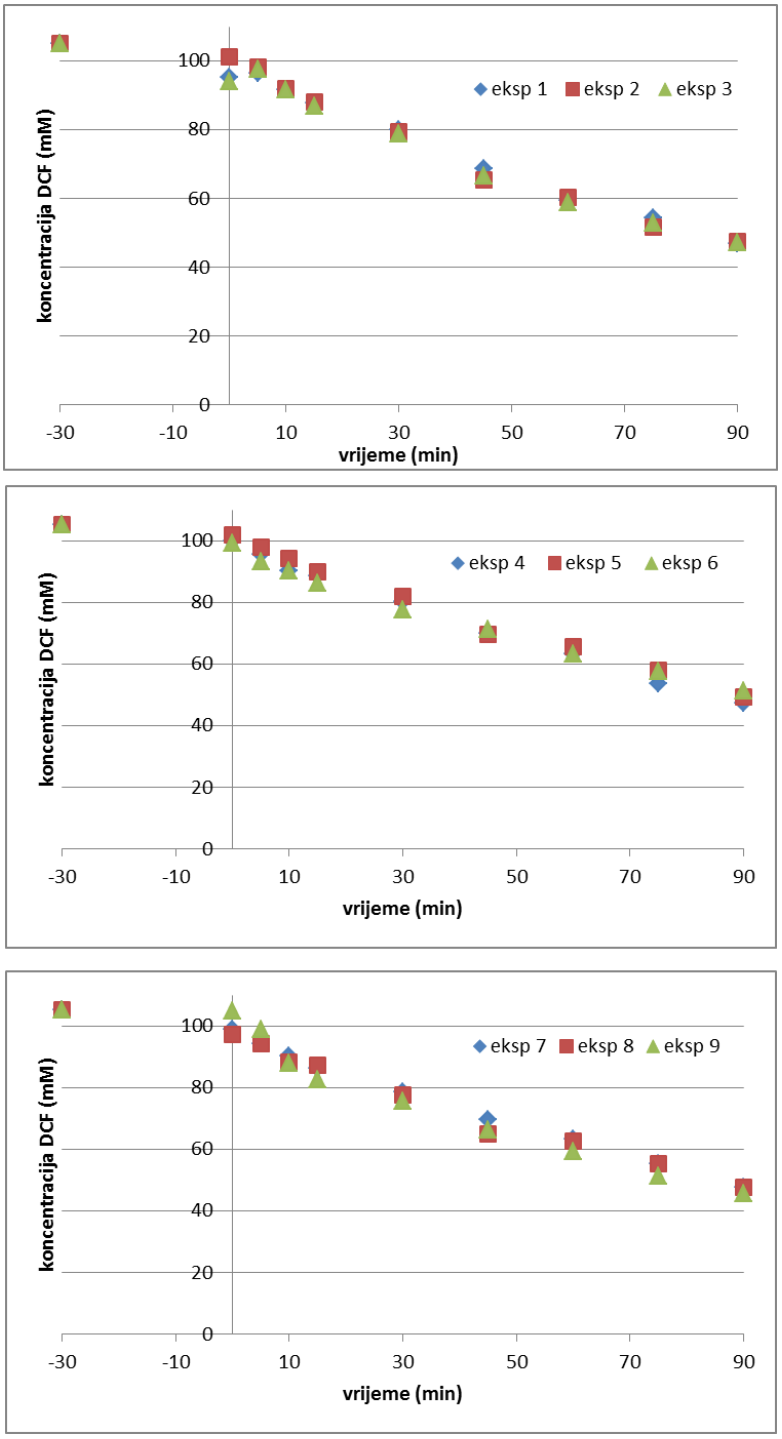
Nakon postupka regeneracije ispitana je aktivnost katalizatora u ponovljenim eksperimentima razgradnje DCF-a UV-A/TiO_2 procesom uz dodatak vodikovog peroksida. Rezultati su prikazani u Tablici 7.

Tablica 7: Eksperimentalni plan sa uvjetima regeneracije katalitičkih pločica te izmjerene koncentracije DCF-a tijekom procesa razgradnje

ozonacija			fotokataliza									
FFP matrica eksperimenata			t (min)									
			-30	0	5	10	15	30	45	60	75	90
br	t (min)	O3 (mM/min)	c(DCF) µM									
1	10	0,1	105,206	95,296	96,562	91,588	87,957	80,003	68,763	59,484	54,488	46,975
2	35	0,1	105,206	101,24	98,352	92,108	88,171	79,614	65,387	60,288	51,738	47,53
3	60	0,1	105,206	94,189	97,815	91,86	87,035	78,973	66,542	58,986	52,865	47,25
4	10	0,35	105,206	99,913	95,68	90,352	88,417	80,328	69,797	63,343	53,701	47,158
5	35	0,35	105,206	102,044	97,95	94,386	90,011	81,844	69,568	65,497	57,946	49,417
6	60	0,35	105,206	99,25	93,36	90,28	86,241	77,654	71,143	63,399	57,576	51,334
7	10	0,6	105,206	99,014	94,095	90,348	86,372	78,629	69,498	63,175	55,289	47,731
8	35	0,6	105,206	97,124	94,382	88,286	87,128	77,623	65,001	62,737	55,16	47,772
9	60	0,6	105,206	105,01	99,021	87,778	82,558	75,483	66,263	59,402	51,446	45,655

Početna koncentracija DCF-a u pripremljenoj otopini iznosila je 105,206 µM (t=-30 min, Tablica 7). Tijekom provedbe procesa u „mraku“ (t=-30–0 min) postignuta je adsorpcijska ravnoteža pri čemu je uklonjeno 0,2-5,0% ovisno o uvjetima procesa regeneracije koji je prethodio. Nakon 90 min uklonjeno je 51,2-56,6% DCF-a što je znatno niže u odnosu na učinkovitost UV-A/TiO_2 procesa korištenjem svježe nanesenog sloja fotokatalizatora (80-90%).

Iz grafičkog prikaza (Slika 14.) vidljivo je da nema rasipanja rezultata te da je trend uklanjanja DCF-a jednak u svim provedenim eksperimentima. Dobiveni rezultati ukazuju da promjena parametara procesa regeneracije ozonacijom u ispitivanom rasponu vrijednosti nema značajnog utjecaja na aktivnost katalizatora.

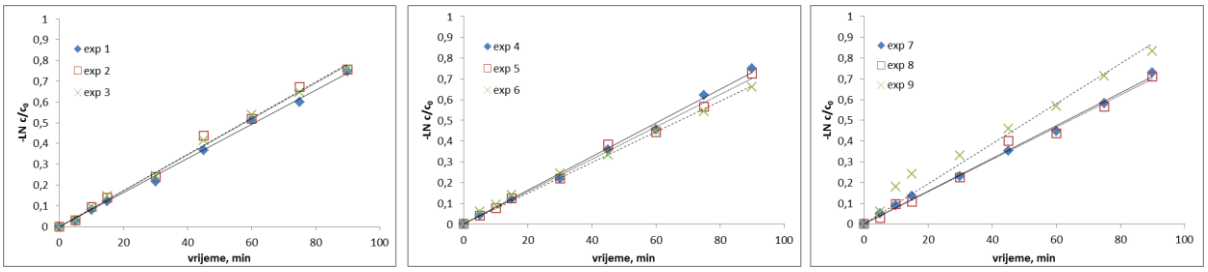


Slika 14. Grafički prikaz uklanjanja DCF-a UV-A/TiO_2/H_2O_2 procesom nakon regeneracije fotokatalitičkih pločica.

Maksimalno uklanjanje DCF-a od 56,6 % postignuto je korištenjem imobiliziranog sloja fotokatalizatora regeneriranog pri protoku ozona od 0,6 mM/min u trajanju od 60 min, odnosno pri maksimalnim vrijednostima parametara definiranih FFP eksperimentalnim planom. Na matricu eksperimenta primijenjena je višeregresijska analiza te je dobiveni RSM model. Analiza varijance ANOVA pokazala je da model nije značajan te da se na ovaj način ne može vjerodostojno opisati ponašanje promatranog sustava. Mogući razlog je mali raspon veličina odziva što ujedno ukazuje i na moguću potrebu definiranja novih granica vrijednosti istraživanih procesnih varijabli. Treba naglasiti da je razlika u aktivnosti fotokatalizatora mala odnosno učinkovitost uklanjanja DCF-a slična u svim eksperimentima. U slučaju ponovnog korištenja pločica s fotokatalizatorom regeneriranim pri minimalnim vrijednostima procesnih parametara postiže se uklanjanje DCF-a od 55.3% što je samo 1,3% manje od maksimalne učinkovitosti. Stoga povećanje protoka ozona i vremena provedbe procesa regeneracije nije ekonomski opravdano zbog neproporcionalnog povećanja utroška kemikalija i energije.

Opažen pad učinkovitosti razgradnje DCF-a UV-A/TiO_2 procesom u ponovnog korištenog katalizatora unatoč provedenog procesa kemijske regeneracije ozonom nameće potrebu za istraživanjem i drugih metoda regeneracije.

Dobiveni rezultati eksperimenata sa regeneriranim pločicama tijekom 90 minuta obrade sa UV-A/TiO_2 procesom uz dodatak vodikovog peroksida testirani su na odgovarajući red reakcije korištenjem integralnih jednadžbi za određivanje reda reakcije koje su prikazane različitim funkcijskim ovisnostima koncentracije i vremena preko linearne regresije. Ukoliko se sve reakcije mogu svesti na isti red, tada se one mogu uspoređivati, kako i izračunate konstante brzine razgradnje.



Slika 15 . Grafičko određivanje konstanti drugog reda za razgradnju DCF-a UV-A/TiO_2 procesom.

Iz grafičke procjene prikazane na Slici 15. vidljivo je da razgradnja DCF-a prati kinetiku prvog reda. Vrijednosti koeficijenata determinacije linearne regresije (R^2_{LR}) se kreću između 0,970 – 0,997.

Izračunate su konstante brzine razgradnje DCF-a, vrijednosti konstante brzine (k_{obs}) kretale su se od 7,4x10^{-}3 $M^{-1}s^{-1}$ do 9,7x10^{-3} $M^{-1}s^{-1}$. Najveća vrijednost konstante brzine razgradnje od 9,7x10^{-3} $M^{-1}s^{-1}$ utvrđena je u slučaju korištenja pločica s imobiliziranim slojem katalizatora regeneriranim pri najvećem protoku ozona u vremenu od 60 minuta. Ovi rezultati u skladu su s prethodno ocijenjenom aktivnošću regeneriranog fotokatalizatora temeljem maksimalnog uklanjanja DCF-a.

5. ZAKLJUČAK

Provedena je imobilizacija TiO_2 katalizatora na staklene pločice tehnikom dubokog uranjanja. Imobilizirani fotokatalizator korišten je za uklanjanje DCF-a iz vodene otopine UV-A/TiO_2 procesom uz dodatak vodikovog peroksida. Postignut je visoki stupanj učinkovitosti uklanjanja DCF-a (>80%). Korišteni fotokatalizator regeneriran je kemijskim procesom ozonacije u vodenom mediju. Aktivnost fotokatalizatora nakon procesa regeneracije testirana je u ponovljenim fotokatalitičkim ciklusima. Uočen je pad učinkovitosti procesa obzirom na svježe pripremljeni fotokatalitički sloj. Pokazano je da uvjeti provedbe ozonacije nemaju značajan utjecaj u ispitivanom području vrijednosti procesnih parametara. Najveće uklanjanje DCF-a 56,6% postignuto je korištenjem fotokatalizatora regeneriranog pri maksimalnim vrijednostima protoka ozona od 0,6 mM/min u trajanju od 60 min. Dobiveni rezultati ukazuju na potrebu daljnjeg istraživanja prikladne metode regeneracije imobiliziranog sloja TiO_2 fotokatalizatora.

6. LITERATURA

1. Maduna Valkaj, K., Priprava i karakterizacija heterogenih katalizatora za obradu otpadne vode,Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2010.
2. Zakon o vodama, NN 153/09
3. http://www.unicef.org (pristup 18. srpanj 2015.)
4. http://thewaterproject.org (pristup 18. srpanj 2015.)
5. Jurac, Z. , Otpadne vode, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2009.
6. Briški, F., Zaštita okoliša, Interna skripta, Fakultet kemijskog inžinjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
7. http://www.eoearth.org/view/article/156920/
8. Kaštelan-Macan, M., Petrović, M., Analitika okoliša, HINUS i Fakultet kemijskog inžinjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
9. Okvirna direktiva o vodama 2013/39/EU
10. Zhang, Y., Geisen, S.U., Gal, C., Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, Chemosphere, 73, (2008.) 1151-1161
11. http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2012/pharmaceuticals/en/
12. Zhang, N., Guoguang, L., Haijin, L., Yingling, W., Zhanwei, H. Diclofenac photodegradation under simulated sunlight:effect of different forms of nitrogen and Kinetics, Journal of Hazardous Materials, 192, (2011.) 411-418.
13. http://www.drugs.com/diclofenac.html
14. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 80/13
15. Štrkalj, A., Onečišćenje i zaštita voda, Interna skripta, Metalurški fakultet, Sisak, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
16. Košutić, K., Fizikalna kemija, Predavanja, Fakultet kemijskog inžinjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2011.

17. Munka, S., Pročišćavanje otpadnih voda-danas i sutra, Predavanja, Prehrambemo-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2008.
18. Mahltig, B. Manganese/TiO_2 composites prepared and used for photocatalytic active textiles, Croatica chemica acta, 86, (2013.) 143-149.
19. http://www.water-research.net/index.php/ozonation
20. Gunten, U., Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, Water Research, 37 (2003) 1443–1467
21. Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D.R., Ozone in water Treatment: Apllications and Engineering, Lewis Publishers, Boca Raton, 1991.
22. Legube, B., Karpel Vel Leitner, N., Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment, Catalysis Today, 53 (1999) 61–72
23. Jović, F., Tomašić,V., Heterogena kataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, Kemijska industrija, 60, (2011.) 387-403.
24. Ang Y. S., Tinia I. M. G., Suraya A. R., Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, Applied Catalysis A: General, 389 (2010.) 1-8
25. Salopek, S., Priprava i karakterizacija nanostrukuriranih sol-gel TiO_2 prevlaka na nehrđajućem čeliku, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Rektorova nagrada, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
26. ISO 21348:2007 Space environment (natural and artificial) - Process for determining solar irradiances
27. Kete, M., Pavlica, E., Fresno, F., Bratina, G., Štangar, U.L., Highly active photocatalytic coatings prepared by a low-temperature method, Environmental Science and Pollution Research, 21 (2014), 11238-11249
28. Juretić, D., Kovačić, M., Kušić, H., Lavrenčič Štangar, U., Lončarić Božić, A., Razgradnja farmaceutika u vodi UV-A/TiO_2 procesom, X*XIV. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA, Knjiga sažetaka* / Šime Ukić, Tomislav Bolanča(ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2015. 231-231 (poster,domaća recenzija,sažetak,znanstveni).

ŽIVOTOPIS

Rođena 03.02.1994. u Zagrebu. 2008. godine upisala II.opću gimnaziju, maturirala 2012.godine s vrlo dobrim uspjehom. 2012. godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije smjer ekoinženjerstvo. Stručnu praksu odradila u Sanitacija d.d.