Razgradnja mikroonečišćivala u vodi primjenom solarne fotokatalize u tankom sloju

Kocijan, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

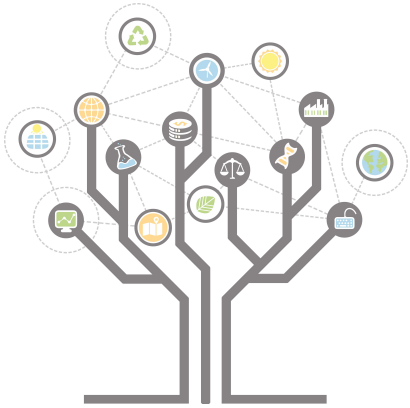
2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:448162

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Razgradnja mikroonečišćivala u vodi primjenom solarne fotokatalize u tankom sloju

Kocijan, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:448162

Rights / Prava: In copyright

Download date / Datum preuzimanja: **2020-10-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering

Sveučilište u Zagrebu

Geotehnički fakultet

Valentina Kocijan

Razgradnja mikroonečišćivala u vodi primjenom solarne fotokatalize u tankom sloju

Diplomski rad

Varaždin, 2018. godine

Sveučilište u Zagrebu

Geotehnički fakultet

Diplomski rad

Razgradnja mikroonečišćivala u vodi primjenom solarne fotokatalize u tankom sloju

Kandidat: Valentina Kocijan

Mentor: Doc. dr. sc. Ivana Grčić

Neposredni voditelj: Dr. sc. Vitomir Premur

Varaždin, 2018. godine

Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet

ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnica: VALENTINA KOCIJAN

Matični broj: 167 - 2016./2017.

Smjer: UPRAVLJANJE OKOLIŠEM

NASLOV DIPLOMSKOG RADA:

RAZGRADNJA MIKROONEČIŠĆIVALA U VODI PRIMJENOM SOLARNE FOTOKATALIZE U TANKOM SLOJU

Rad treba sadržati: 1. Uvod
2. Opći dio
3. Eksperimentalni dio
4. Rezultati i rasprava
5. Zaključak

Literatura
Popis slika
Popis tablica
Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak diplomskog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade diplomskog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 18.04.2018. Rok predaje: 10.09.2018.

Mentor:	Neposredni voditelj:	Predsjednik Odbora za nastavu:
Doc.dr.sc. Ivana Grčić	Dr.sc. Vitomir Premur, v. pred.	Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

REPUBLIKA HRVATSKA - GEOTEHNIČKI FAKULTET - SVEUČILIŠTE U ZAGREBU - VARAŽDIN

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

„Razgradnja mikroonečišćivala u vodi primjenom solarne fotokatalize u tankom sloju“

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom Doc. dr. sc. Ivana Grčić.

Izjavljujem da ni jedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 5. rujna 2018.

Valentina Kocijan

(Ime i prezime)

Kocijan Valentina

(Vlastoručni potpis)

Zahvaljujem se svojoj mentorici Doc. dr. sc. Ivani Grčić na velikoj pomoći, razumijevanju i podršci pri izradi diplomskog rada.

Također se zahvaljujem izv. prof. Ivanu Brnardiću za pripremu katalitičkih filmova i dr. sc. Mirti Zrnčić za analize farmaceutika.

Zahvaljujem se i svojim roditeljima, obitelji i prijateljima na podršci i pomoći tijekom cijelog školovanja.

SAŽETAK

Ime i prezime: Valentina Kocijan

Naslov rada: Razgradnja mikroonečišćivala u vodi primjenom solarne fotokatalize u tankom sloju

Danas se otpadna voda prije ispuštanja u prirodne prijemnike pročišćava, te prolazi kroz više faza obrade. Međutim neka onečišćivala prođu kroz uređaje za pročišćavanje i tako dospijevaju u prirode vodene sustave gdje mogu biti štetni za ljude i okoliš. Broj onečišćujućih tvari koje se ispuštaju raste te je potrebno naći nove metode njihovog uklanjanja obzirom na nedovoljnu učinkovitost konvencionalnih metoda obrade otpadnih voda. Napredni oksidacijski procesi pokazali su se kao dobra metoda za uklanjanje mikroonečišćivala iz vode. Heterogena fotokataliza uz TiO_2 je napredni oksidacijski proces svrstan među alternativne najbolje raspoložive tehnike. U okviru ovog rada opisan je i proveden proces solarne fotokatalize u kaskadnom reaktoru pločastog tipa većeg kapaciteta s imobiliziranim fotokatalitičkim slojem. Ciljano onečišćivalo, farmaceutik enrofloksacin, uspješno je uklonjeno iz uzorka otpadne vode oksidativnom razgradnjom pri niskim intenzitetima UV zračenja simuliranog sunčeva spektra.

Ključne riječi: solarna fotokataliza, mikroonečišćivala, pročišćavanje voda

Sadržaj:

1.UVOD 1

2. OPĆI DIO 2

2.1. Onečišćenje voda 2

2.1. Mikroonečišćivala u vodi 3

2.2.1. Farmaceutici 4

2.2.2. Enrofloksacin 5

2.2.3. 1H-benzotriazol 6

2.3. Metode obrade voda 6

2.5. Napredne oksidacijske tehnologije 8

2.5. Fotokataliza 10

2.5.1. Fotokataliza uz TiO_2 13

3.EKSPERIMENTALNI DIO……16

3.1. Fotokatalitički reakcijski sustav 16

3.2. Mikroonečišćivala i metode određivanja 20

3.3. Instrumenti 21

4. REZULTATI I RASPRAVA…… ……22

4.1. Hidrodinamičke karakteristike fotokatalitičkog reaktorskog sustava 22

4.2. Razgradnja mikroonečišćivala 24

5. ZAKLJUČAK 32

LITERATURA 33

POPIS SLIKA

POPIS TABLICA

POPIS I OBJAŠNJENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU

1. UVOD

Voda je tekućina čija se molekula sastoji od jednog atoma kisika i dva atoma vodika, te je kao takva jedna od najbitnijih tvari za čovjeka. Iako se voda samopročišćava različitim procesima u okolišu, onečišćenje voda svakako je jedan od najznačajnijih problema okoliša. Uz porast broja stanovnika, razvoj gradova, povećanu industrijsku proizvodnju, očekuje se da će se onečišćenje okoliša nastaviti. To će se najviše biti izraženo u onečišćenju voda, budući da voda prekriva 71 % Zemljine površine [1]. S ciljem učinkovitije obrade otpadnih voda koje sadrže onečišćivala stalna je težnja razvoju novih, boljih i ekonomski prihvatljivih metoda. Heterogena fotokataliza je prepoznata kao zanimljiva alternativna tehnologija za pročišćavanje voda i zraka, te je kao takva uvrštena u popis najbolje raspoloživih tehnika (NRT) u poglavlju „*Emerging Techniques*" referentnog dokumenta za provedbu IPPC direktive (*Integrated Pollution, Prevention and Control* - Objedinjeni uvjeti zaštite okoliša). Fotokataliza je zanimljiva tehnologija u kojoj ne nastaje sekundarni otpad i koja se može provoditi energetski gotovo ili potpuno neovisno, uz korištenje sunčevog zračenja kao izvora potrebnih kvanta zračenja (hν) za inicijaciju katalitičkog ciklusa. Solarna fotokataliza može se izučavati s tri stajališta: (i) razvoj idealnog fotokatalizatora, (ii) mogućnost razgradnje (naj)problematičnijih onečišćivala i (iii) optimiranje reaktora u smislu raspodjele intenziteta upadnog zračenja, geometrije, površine i drugih značajnih efekata. Cilj rada je bio da se ispita mogućnost fotokataličke razgradnje tj. uklanjanja mikroonečišćivala iz vode. Kao rješenje za djelomičnu ili potpunu razgradnju mikroonečišćivala, fotokatalitički proces proveden je uz uporabu imobiliziranog katalizatora baziranog na TiO_2 u optimalnom eksperimentalnom sustavu većeg kapaciteta, kaskadnom reaktoru pločastog tipa.

2. OPĆI DIO

2.1. Onečišćenje voda

Pod pojmom onečišćenja voda podrazumijevamo otpuštanje tvari u podzemne vode, rijeke, estuarije, potoke i oceane, koje narušavaju kvalitetu i sastav vode, te sprječavaju normalno funkcioniranje ekosustava. Uz otpuštanje tvari, vode se također mogu onečistiti otpuštanjem topline ili radijacije u vodena tijela [2]. U današnje vrijeme sve više zabrinjava činjenica da se niske koncentracije raznih organskih onečišćivala mogu pronaći i u izvorskim vodama što predstavlja rizik za okoliš i ljudsko zdravlje. Neki tipovi organskih onečišćenja mogu se samo djelomično ukloniti konvencionalnim načinima pročišćavanja, stoga je ključno osigurati učinkovite procese pročišćavanja kako bi se izbjeglo onečišćenje izvora pitkih voda.

Jedan od pokazatelja koji se koristi za procjenu ponašanja organskih spojeva u okolišu je koeficijent razdiobe u sustavu oktanol/voda (Kow). Definira se kao omjer koncentracije tvari u oktanolu i vodi kod dvofaznog oktanol/voda sustava (Kow = koncentracija u oktanolu/koncentracija u vodenoj fazi), a za organske spojeve može iznositi od 10^{-3} do 10^{7} , tj. log Kow od -3 do 7. Utvrđeno je da je log Kow vrijednost je povezana sa topivosti u vodenom sustavu, adsorpcijskim koeficijentom na tlo/sediment te biakumulacijskim faktorom kod vodenih organizama, te se koristi za procjenu istih. Tvari sa niskom log Kow vrijednosti < 0 smatraju se hidrofilnima te ih karakterizira visoka topljivost u vodi, nizak adsorpijski koeficijent za tlo i sedimente te mali bioakumulacijski faktor. Tvari sa log Kow vrijednosti iznad 4 smatraju se vrlo hidrofobnima. Ovisno o metodologiji utvrđivanja koeficijenta razdiobe u literaturi mogu se naći različite vrijednosti log Kow za razne grupe farmaceutika. Diklofenak je tipično onečišćivalo iz grupe analgetika zbog svoje sigurnosti, visoke učinkovitosti te česte upotrebe [3]. Diklofenak je primjer antropogenog onečišćenja sa log Kow vrijednostima u rasponu 2 - 4,5, dok je ta vrijednost za enrofloksacin 0,70.

2.1. Mikroonečišćivala u vodi

Izraz mikroonečišćivala podrazumijeva organske ili mineralne tvari, detektirane u okolišu u jako malim koncentracijama, čija toksična i bioakumulativna svojstva mogu imati negativan utjecaj na okoliš i/ili organizme. Mnogi proizvodi koje svakodnevno konzumiramo (lijekovi, kozmetika, insekticidi, itd.), u kućanstvu ili u industriji, predstavljaju izvor mikroonečišćivala u okolišu.

Glavni predstavnici mikroonečišćivala u vodama:

- metali, nemetali i radioaktivni elementi: olovo, kadmij, živa, arsen, antimon, radon, uran,
- organska mikroonečišćivala: pesticidi, ugljikovodici, deterdženti, spojevi koji se koriste u kozmetici,
- hormoni: prirodni ili sintetski,
- farmaceutski proizvodi: beta blokatori, antidepresivi, analgetici, antibiotici, proizvodi za kemoterapiju [4].

Mikroonečišćivala u okoliš mogu dospjeti putem komunalne ili industrijske otpadne vode, poljoprivrede, prometa, izravnih emisija i atmosferilija. Glavni put dospijevanja farmaceutika u okoliš su komunalne otpadne vode, zbog toga što se dio konzumiranih lijekova izlučuje iz tijela, te također dio neiskorištenih farmaceutika se nepropisno odlaže [4]. Farmaceutici se nakon primjene djelomično metaboliziraju, nakon toga se izlučuju i završavaju u komunalnim otpadnim vodama. Iako se komunalne otpadne vode obrađuju prije ispuštanja u prirodne prijemnike, konvencionalni uređaji za pročišćavanje otpadnih voda nisu projektirani za uklanjanje specifičnih onečišćivala, pa tako i nakon obrade otpadnih voda takva onečišćivala prolaze kroz uređaje za pročišćavanje otpadnih voda i završavaju u prirodnom prijemniku te ulaze u ciklus vode [5]. Tehnologije koje se koriste za uklanjanje mikroonečišćivala iz vode ovise o fizikalno-kemijskim svojstvima svakog spoja prisutnog u vodi. U istom uzorku mogu se naći mikroonečišćivala različitih svojstava: hidrofilna ili hidrofobna, pogodna za adsorpciju, hlapljiva ili polu-hlapljiva, biorazgradiva, velike ili male molekulske mase.

Procesi obrade koji se koriste su:

- biološka razgradnja,
- adsorpcija,
- oksidacija,
- membranska filtracija.

Napredak u laboratorijskoj analizi omogućuje detektiranje nižih koncentracija onečišćivala, te je utvrđena zabrinjavajuća prisutnost opasnih spojeva u vodama pri niskim koncentracijama, jedan ng/l ili µg/l. Unatoč vrlo niskim koncentracijama, neke od tih tvari imaju potencijalno kronične izravne ili neizravne učinke na ekosustave pa i na ljudsko zdravlje [4].

2.2.1. Farmaceutici

Farmaceutici su kompleksni spojevi koji su u upotrebi zbog specifičnog biološkog djelovanja koje posjeduju. Farmaceutici pripadaju skupini novih onečišćivala koja obuhvaćaju različite skupine lijekova i dodataka prehrani koji se koriste u humanoj medicini i veterini. U svijetu se prema nekim procjenama za humanu medicinu koristi oko 4000 aktivnih farmaceutskih supstanci koje imaju različitu terapijsku primjenu, čija godišnja proizvodnja iznosi više od 100000 tona [6]. Prvo istraživanje na temu pojave farmaceutika u okolišu izvedeno je prije oko 40 godina, međutim, istraživanje njihovog utjecaja na okoliš provedeno je u 1990-ima, kada je otkriveno da ti spojevi utječu na okoliš pri koncentracijama od oko 1 µg/L. Tijekom zadnjeg desetljeća, uz napredak opreme koja se koristi za analitičku instrumentaciju, te uz poboljšanje metoda izolacije, te detekcije farmaceutika u tragovima, objavljeno je dosta radova na temu analize farmaceutika u vodama, a interes za tim analizama je potaknuo podatak o mogućim utjecajima tih farmaceutika na okoliš [7].

Pod farmaceutike koji se često pojavljuju u okolišu i koji predstavljaju onečišćivala spadaju:

• Nesteroidni i protuupalni lijekovi – to su antipiretici, analgetici i protuupalni lijekovi čiji su glavni predstavnici ibuprofen i diklofenak

• Antikonvulzivi – koriste se za liječenje epileptičkih napada, a glavni predstavnik je karbamazepin

• Regulatori lipida – koriste se za snižavanje razine lipida, a glavni predstavnik je gemfibrozil

• Antibiotici – veliki broj spojeva spada pod kategoriju antibiotika, među kojima su penicilini, tetracilini, sulfonamidi, itd.

Farmaceutici u vode najčešće dospiju preko komunalnih otpadnih voda, a velike koncentracije sadrže i bolničke otpadne vode, te otpadne vode iz proizvodnih industrija. Što se tiče utjecaja na žive organizme u vodama, eksperimenti su pokazali da djelovanje jednog spoja nema štetnih utjecaja na te organizme u koncentracijama u kojima se taj pojedinačni spoj nalazi u vodama. Međutim, pojedini farmaceutik se u prirodi ne pojavljuje sam, nego u kombinaciji s drugim spojevima, te zahvaljujući kombiniranim efektima tih spojeva, kombinacije tih spojeva postaju toksične za određene organizme. Treba napomenuti da su ti organizmi izloženi djelovanju farmaceutika tokom cijelog života, a neki farmaceutici se u organizmima nakupljaju, te se mogu prenositi kroz cijeli hranidbeni lanac [8].

2.2.2.Enrofloksacin

Enrofloksacin je antibiotik širokog spektra korišten u veterini. Antimikrobni lijek enrofloksacin sintetski je derivat kinolona karboksilne kiseline, uvršten u skupinu fluorokinolona ili kinolona druge generacije. U osjetljivim mikroorganizmima koči aktivnost topoizomeraze II (sin. DNA-giraza) i topoizomeraze IV, od kojih DNA-giraza u bakterijskoj jezgri katalizira početak replikacije DNA. Fluorokinoloni u vrlo malim koncentracijama djeluju baktericidno i mikoplazmacidno. Enrofloksacin, pa tako i ostali farmaceutici, mogu se naći u površinskim i podzemnim vodama kao posljedica njihove primjene u svakodnevnom životu [27].

2.2.3. 1H-benzotriazol

Benzotriazol spada u skupinu azola, tj. aromatskih peteročlanih heterocikličkih ili benzenom kondenziranih heterocikličkih spojeva s dva i više dušikova atoma, zajedno s pirazolom, imidazolom, 1,2,3- i 1,2,4-triazolom, tetrazolom, indazolom i benzimidazolom [9]. U Europi se koristi u velikim količinama, preko 1000 tona godišnje. To je tvar koja služi kao korozijska zaštita metala, za zaštitu krova ili u šipkama za čišćenje perilica posuđa ili rublja. Osim toga, 1H-benzotriazol nalazi se u uljima za podmazivanje i mazivima , te medicinskim sredstvima. Topiv je u vodi, ali nije lako razgradiv i zbog toga se kod obrade otpadnih voda ne uklanjanja potpuno, te tako dolazi do prirodnih vodotoka. Prema važećim propisima Europske unije 1H-benzotriazol deklarira se kao tvar štetna po zdravlje [10]. Benzotriazol i njegovi spojevi u vodonosnicima ostaju slabo obilježeni.

2.3. Metode obrade voda

Glavni cilj obrade voda je pročistiti komunalne i industrijske otpadne vode do te razine da one ne predstavljaju prijetnju ljudima i okolišu. Jedan od najjednostavnijih načina je koristiti te vode za navodnjavanje, ali čak i kod navodnjavanja, potrebno je do ukloniti određene supstance.

Metode obrade otpadnih voda dijele se na:

- Fizikalne;
    - Mehaničke
    - Fizikalno-kemijske
- Biološke;
- Kemijske [11].

Fizikalne metode obrade otpadnih voda koristimo u prvim koracima obrade voda. Mehanička obrada podrazumijeva primjenu postupaka kojima se iz otpadnih voda

uklanjaju krupnije krute netopljive tvari, npr. plivajuće tvari, šljunak, pijesak, ulja i masti. Najznačajniji mehanički postupci su hvatanje mehaničkih nečistoća i usitnjavanje. Fizikalno-kemijski procesi provode se nakon mehaničkih. U ove procese ubrajamo sedimentaciju, koagulaciju, flokulaciju te uklanjanje masti i ulja iz otpadne vode [12].

Biološki procesi koji se odvijaju u spremnicima za biološko pročišćavanje slični su procesima autopurifikacije (samopročišćavanja) vode, ali zahtijevaju znatno manje vremena i prostora. U biološkim procesima koriste se mikroorganizmi koji mogu biti suspendirani ili pričvršćeni na nekoj podlozi. Mikroorganizmi svojom aktivnošću razgrađuju prisutna onečišćenja pri čemu dolazi do rasta biomase. Uz to, potrebno je imati i dovoljnu količinu kisika kako bi se nesmetano mogli odvijati svi postupci oksidacije. Cilj bioloških procesa je ukloniti organski ugljik, te dušikove spojeve i fosfor [13].

Kemijske metode obrade otpadni voda uključuju kemijske pretvorbe tvari. Kemijskim metodama reduciramo ili oksidiramo štetne tvari u vodi. U oksidacijske procese spadaju klasični oksidacijski procesi i napredni oksidacijski procesi [14].

Kod pročišćavanja voda potrebno je proći kroz niz koraka:

• Preliminarno pročišćavanje

• Primarno pročišćavanje

• Sekundarno pročišćavanje

• Tercijarno i/ili napredno pročišćavanje

• Dezinfekcija

Cilj preliminarnog pročišćavanja otpadnih voda je uklanjanje krupnih i krutih tvari koje se često nalaze u sirovoj otpadnoj vodi, te je ono nužno za poboljšanje rada i održavanja naknadnih jedinica za obradu. Preliminarno pročišćavanje obično uključuje grubo probiranje, uklanjanje mrlja i u nekim slučajevima usitnjavanje većih predmeta. Primarnim pročišćavanjem uklanja se 50-70% suspendiranih čestica i 65 % masti i ulja. Cilj takve obrade je uklanjanje organskih i anorganskih krutih tvari te uklanjanje materijala koji plutaju na površini vode.

Sekundarno pročišćavanje uključuje uklanjanje biorazgradivih otopljenih i koloidnih organskih tvari upotrebom aerobnih bioloških postupaka obrade. Aerobna biološka obrada provodi se u prisutnosti kisika pomoću aerobnih mikroorganizama. Tercijarno i/ili

napredno pročišćavanje se uglavnom kombinira s primarnim i sekundarnim pročišćavanjem. Primjenjuje se kada se moraju ukloniti posebni sastojci otpadnih voda koji se ne mogu ukloniti sekundarnim pročišćavanjem. Dezinfekcija se provodi uglavnom pomoću klora. Količina klora kojom se voda pročišćava ovisi o svojstvima te otpadne vode, međutim, uobičajene koncentracije su u rasponu od 5-15 mg/L. Ozon i UV zračenje također se mogu koristiti za dezinfekciju, ali nisu toliko česte. Učinkovitost klora i drugih dezinficijensa ovisi o pH, vremenu kontakta, organskom sadržaju i temperaturi [15].

2.5. Napredne oksidacijske tehnologije

Napredne oksidacijske tehnologije (engl. Advanced Oxidation Technologies – AOTs) atraktivna su alternativa klasičnim biološkim, fizikalnim i kemijskim metodama obrade otpadnih voda. Za razliku od klasičnih, ove se tehnologije ubrajaju u skupinu bez otpadnih (engl. zero waste) tehnologija obrade otpadnih voda, te se njihovom primjenom smanjuje potreba za sekundarnom obradom. Ove metode temelje se na procesima kod kojih uz korištenje energije, bilo kemijske, električne ili energije zračenja, pri uvjetima atmosferskog tlaka i temperature, nastaju vrlo reaktivni međuprodukti (radikali) koji mogu neselektivno reagirati s inače teško razgradivim organskim tvarima i prevoditi ih u lakše razgradive komponente. Nastali radikali su čestice s visokim oksidacijskim potencijalom (tablica 1.) koji napadaju većinu organskih spojeva, razgrađujući ih do jednostavnijih molekula i povećavajući biorazgradivost prisutnih onečišćivala, te na taj način poboljšavajući ekološke značajke otpadnih voda. U idealnom slučaju organski spojevi potpuno se mineralizaciju uz stvaranje CO_2, H_2O i mineralnih kiselina.

Tablica 1. Oksidacijski potencijali nekih konvencionalnih oksidacijskih sredstava

Oksidans	Oksidacijski potencijal, V
Fluor	3,03
Hidroksilni radikal	2,80
Atomarni kisik	2,42
Ozon	2,07
Vodikov peroksid	1,77
Permanganat ion	1,67
Klorov (IV) oksid	1,50
Hipoklorit	1,49
Klor	1,36
Molekularni kisik	1,23

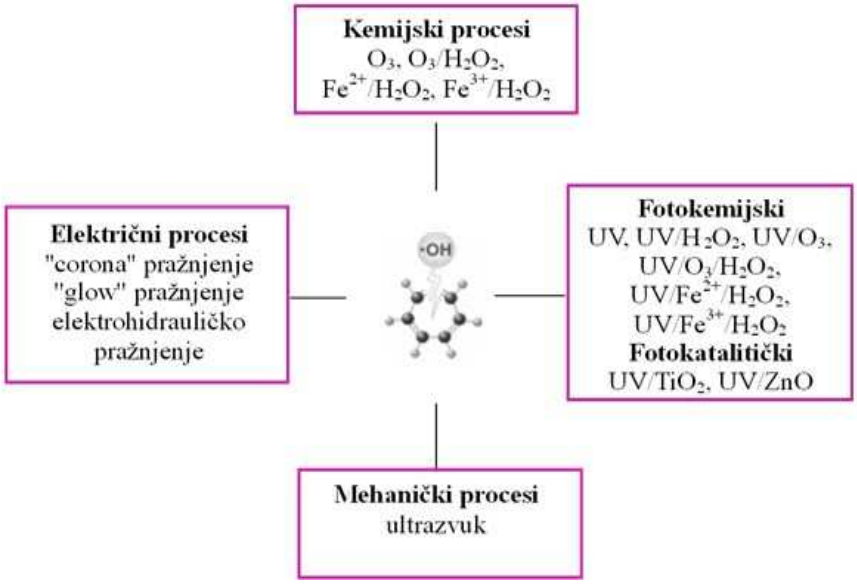
Većina AOT metoda zasniva se na stvaranju hidroksilnog radikala (•OH) čiji poluživot iznosi 10^{-9} sekunde. Dakle, riječ je kratkoživućoj i ekstremno reaktivnoj molekuli koja neselektivno razgrađuje organske i anorganske molekule [16].

S obzirom na nastajanje •OH radikala (pod utjecajem kemijske, električne, mehaničke ili energije zračenja) napredni oksidacijski procesi mogu se podijeli u nekoliko skupina:

- Kemijski procesi – uključuju Fentonove (oksidacija s vodikovim peroksidom katalizirana željezovim solima, Fe(II)/H_2O_2) i Fentonu slične procese (Fe(III)/H_2O_2, Fe(0)/H_2O_2) te procese koji se zasnivaju na primjeni ozona, O_3 (ozonoliza)
- Fotooksidacijski i fotokatalitički procesi – procesi koji se provode uz UV zračenje (ili sunčevo zračenje) i prisutnost jakih oksidansa (H_2O_2, O_3) i fotokatalizatora (TiO_2, ZnO, Fe(III))
- Električni procesi – procesi gdje •OH radikali nastaju in–situ pod djelovanjem električne energije (visokonaponsko električno pražnjenje)

- Mehanički procesi – procesi gdje •OH radikali nastaju in–situ pod djelovanjem mehaničke energije (ultrazvuk) [17].

Ovisno o tipu onečišćenja u vodama, moderni postupci zaštite okoliša uključuju primjenu različitih naprednih oksidacijskih procesa (slika 1.) [16].



Slika 1. Shematski prikaz metoda naprednih oksidacijskih procesa

2.5. Fotokataliza

Pod pojmom fotokataliza mislimo na proces u kojem se za aktiviranje supstance (fotokatalizatora) koristi elektromagnetsko zračenje [18]. Pojam fotokataliza poznat je već dugi niz godina, ali je još uvijek tema rasprava. Biogeni fotokatalitički procesi, kao što su procesi do kojih dolazi tijekom prirodne fotosinteze, poznati su još od davnina, iako bez stvarnog poznavanja i razumijevanja kemijskih mehanizama rasta biljaka. Sam pojam "fotokataliza" uveden je oko 1930. godine. U početku je ovaj pojam podrazumijevao ukupnost pojava vezanih uz fotokemiju i katalizu, a privlačio je pažnju samo usko specijaliziranih znanstvenika. S vremenom je interes za prirodnu fotosintezu i kemijske metode pretvorbe sunčeve energije postajao sve veći, što je olakšalo razumijevanje i razlikovanje pojmova fotokemije i katalize te dovelo do njihova proučavanja u različitim granama kemije. Danas pojam fotokatalizator označava tvar koja, nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim

pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti. Fotokatalizator se regenerira nakon svakog ciklusa. Prema tome, fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori [19]. Fotokatalizatori su po prirodi poluvodiči. To su tvari koje su sposobne ubrzati kemijsku reakciju primanjem fotona, a da se pritom sami ne mijenjaju. Postoji više poluvodiča koji se mogu ponašati kao katalizatori, međutim, titan(IV) oksid (TiO2) je najzastupljeniji zbog svoje reaktivnosti, niske toksičnosti, kemijske stabilnosti, i cijene [20].

Faktori koji utječu na fotokatalitičku razgradnju su [20]:

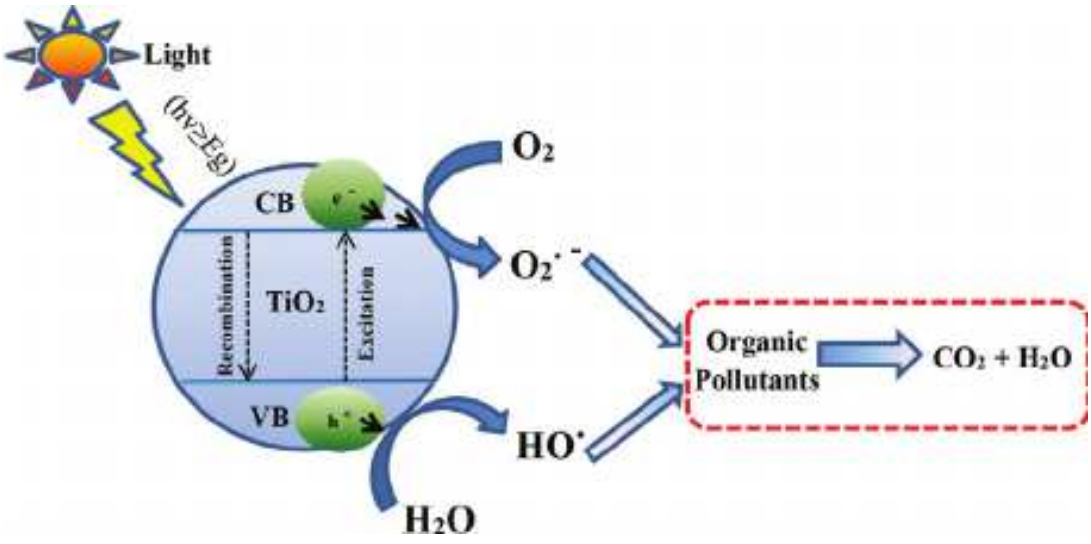
- Količina katalizatora – direktno je proporcionalna razgradnji, međutim, nakon određene količine dolazi do zasićenja, pri čemu dolazi do pada efikasnosti katalizatora
- pH vrijednost otopine – da bi TiO_2 bio efikasan, otopina mora biti kisela, međutim, prevelika koncentracija vodikovih iona može smanjiti brzinu reakcije
- Veličina i struktura fotokatalizatora – brzina reakcije kod fotokatalizatora ovisi o pokrivenosti tog katalizatora zračenjem, tako da treba osigurati da zračenje pokriva što veću površinu
- Temperatura – za najveću učinkovitost razgradnje organskog otpada fotokatalizatorom, potrebna je temperatura u rasponu od 20-80 ℃
- Koncentracija i vrsta onečišćivala – prevelike koncentracije dovode do zasićenja površine TiO_2, što dovodi do smanjene efikasnosti
- Anorganski ioni – mogu se adsorbirati na površinu katalizatora, što smanjuje efikasnost

Postoje dvije vrste fotokatalize:

- Homogena fotokataliza – tip fotokatalize u kojoj su fotokatalizatori i reaktanti u istoj fazi; takav proces je u pravilu fotokemijski proces
- Heterogena fotokataliza – tip fotokatalize u kojoj su fotokatalizatori u jednoj, a reaktanti u drugoj fazi [18].

Ovakav proces je ustvari prava fotokataliza; odnosno površinski fenomen u kojem se reakcija razgradnje odvija na aktivnim mjestima na površini krutog katalizatora.

Istraživanja vezana uz procese primjene heterogene fotokatalize u obradi otpadnih voda pokazala su značajan potencijal, pošto se radi o ekonomski isplativoj, ekološkoj i održivoj tehnologiji koja je u skladu „zero waste“ načelom. Sposobnost ove napredne oksidacijske tehnologije za uklanjanje perzistentnih organskih onečišćivala, mikroorganizama, teških metala u tragovima kao i različitih anorganskih spojeva, svrstalo ju je u sam vrh zanimanja znanstvene zajednice. Heterogena fotokataliza, napredna je oksidacijska tehnologija koja uključuje dvije ili više faze koje se koriste u fotokatalitičkim reakcijama. Metoda se zasniva na upotrebi poluvodičkog materijala kao katalizatora koji se aktivira pod utjecajem energije zračenja. Elektronsku strukturu poluvodiča, pri 0 K, čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Navedene vrpce su odvojene energijom zabranjene zone (E_{bg}) u kojoj elektroni ne mogu postojati. Prema Teoriji vrpca (engl. The band theory), kada se površina poluvodičkog katalizatora osvijetli fotonima koji imaju energiju jednaku ili veću od energije njihove zabranjene zone E_g ($h\nu \geq E_g$) dolazi do pobuđivanja elektrona (e-) iz valentne u vodljivu vrpcu, uslijed čega u valentnoj vrpci zaostaje prazno mjesto tzv. šupljina, koja prividno ima pozitivan naboj (h+). Upravo to razdvajanje električnog naboja, nastanak e-/h+ parova, u poluvodičkom materijalu osnovni su preduvjet heterogenih fotokatalitičkih reakcija (slika 2.) [21,22].



Slika 2. Mehanizam heterogene fotokatalize [28]

Mehanizam heterogene fotokatalize predstavlja složen slijed reakcija koji uključuje procese oksidacije i redukcije. Iako način odvijanja reakcija oksidacije nije u potpunosti razjašnjen, mnogi autori priopćili su da, bez obzira u kakvom se mediju provodi heterogena fotokataliza (plinovitoj, čistoj organskoj tekućoj fazi ili vodenoj otopini), ukupan oksidacijski proces može se podijeliti u pet neovisnih koraka.

1. Prijelaz reaktanata iz tekuće faze kroz granični sloj
2. Adsorpcija reaktanata na površinu katalizatora
3. Reakcija u na aktivnim mjestima
    a. Apsorpcija fotona na krutinu
    b. Stvaranje fotoinduciranih parova elektron-šupljina
    c. Reakcije prijenosa elektrona
4. Desorpcija nastalog produkta sa površine fotokatalizatora
5. Otpuštanje nastalog produkta u tekuću fazu [23].

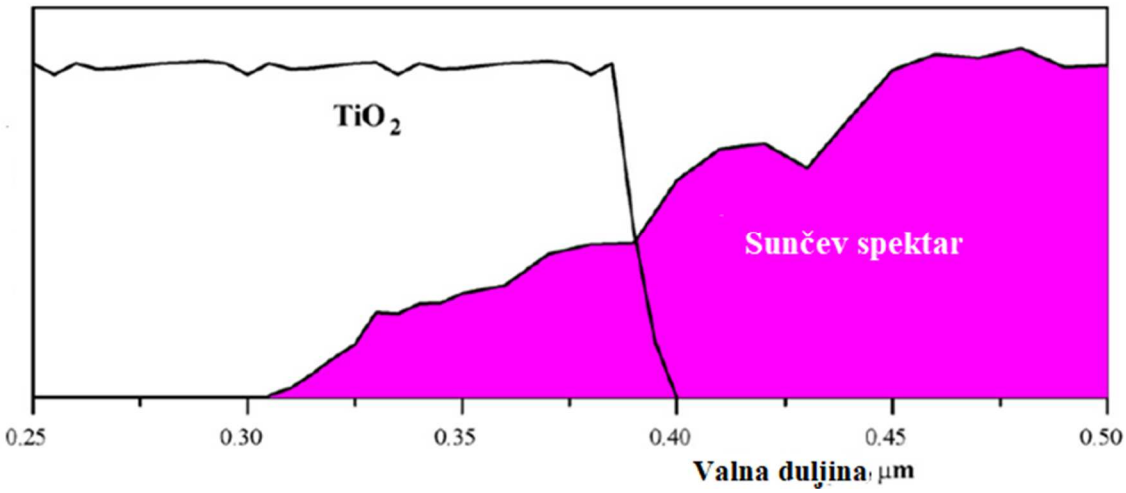
2.5.1. Fotokataliza uz TiO_2

TiO_2 je najvažniji i najčešće korišten katalizator jer se pokazao učinkovitim za uklanjanje širokog spektra organskih spojeva iz vode. TiO_2 je bijela, kruta tvar koja ne adsorbira u vidljivom dijelu spektra. U mraku je stabilan, međutim, kada je izložen UV zračenju (<390 nm) tada postaje aktivan [24]. Najzastupljeniji tip fotokatalize je uz UV zračenje s TiO_2 katalizatorom. Međutim, sve više se koristi i sunčevo zračenje, budući da je 4-5% zračenja koje dolazi sa Sunca u području od 300-400 nm, što je dovoljno za fotokatalizu. Fotoni koji dolaze iz izvora elektromagnetskog pobuđuju elektrone u fotokatalizatoru, što rezultira prijelazom elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, čime se dobivaju slobodan elektron te pozitivno nabijena šupljina koja je jak oksidans. Ta pozitivno nabijena šupljina reagira s vodom, te tako daje hidroksilni radikal [25].

Da bi se poluvodički materijal mogao upotrijebiti kao fotokatalizator u tehnologiji obrade voda mora zadovoljavati nekoliko osnovnih uvjeta: mora biti kemijski i biološki inertan, netopljiv u vodi, mora imati što je moguće niži energetski procijep, pogodan za aktivaciju što je moguće jeftinijim i standardnijim izvorima zračenja; otporan na koroziju te također mora biti pristupačan cijenom [26].

Mehanizam djelovanja TiO_2 fotokatalizatora (prema slici 2.) započinje kada poluvodički materijal apsorbira UV zračenje (npr. iz Sunčevog zračenja što dolazi na Zemlju), čime mogućnost apsorpcije elektromagnetskog zračenja izravno utječe na učinkovitost odnosno aktivaciju katalizatora. Osvjetljavanjem TiO_2 fotokatalizatora energijom fotona većom ili jednakom energiji zabranjene zone dolazi do prelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. TiO_2 apsorbira samo bliski UV dio elektromagnetskog spektra (od 300 do 390 nm) (Slika 3) [33]. Nemogućnost apsorpcije vidljivog dijela sunčevog zračenja, ograničava upotrebu TiO_2 katalizatora, dok je kod provedbe solarne fotokatalitičke razgradnje onečišćivala neophodno osigurati dovoljne razine intenziteta UVA i UVB zračenja (300 – 400 nm).

Heterogena fotokataliza na površini poluvodičkih materijala može pronaći svoju komercijalnu primjenu u proizvodnji vode za piće kao korak poslije kloriranja. Jedna od atraktivnih značajki poluvodičke fotokatalize je njena učinkovitost za razgradnju velikog broja onečišćivala, uključujući i ona koja se ne mogu lako razgraditi drugim procesima obrade vode, uključujući kloriranje. Poluvodička fotokataliza idealna je za obradu postojanih, opasnih, toksičnih i/ili nebiološki razgradivih onečišćivala. Osim uklanjanja organskih onečišćivala, poluvodička fotokataliza koristi se za senzibilizaciju fotokonverzije toksičnih anorganskih spojeva u bezopasne ili manje toksične. Poluvodička fotokataliza je također u mogućnosti razgraditi biološki materijal poput bakterija, virusa i plijesni [29].



Slika 3. TiO_2 apsorpcijski spektar u usporedbi sa solarnim spektrom

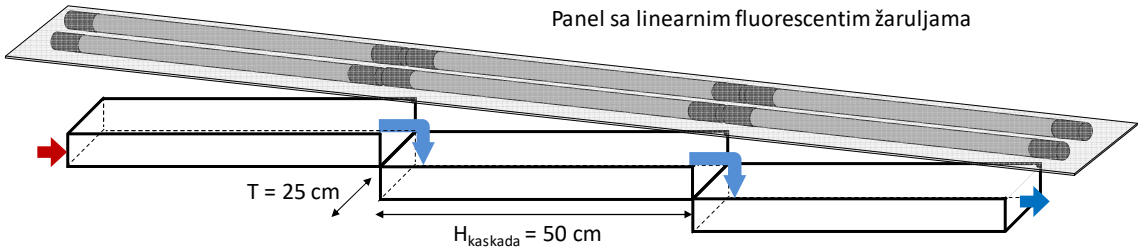
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Fotokatalitički reakcijski sustav

Eksperimenti razgradnje odabranih onečišćivala solarnom fotokatalizom provedeni su u kaskadnom reaktoru pločastog tipa u tankom sloju (engl. *Flat-plate cascade reactor*, FPCR).

Reaktor je modularan i sastoji se od 3 kaskade dimenzija 24 x 50 cm preko kojih struji modelna otopina odabranog mikroonečišćivala (Slika 4.). Nakon zadnje kaskade otopina se prelijeva u spremnik iz kojeg se pomoću peristaltičke pumpe (Masterflex®) vraća na prvu kaskadu. Kako bi se ostvario ravnomjerni protok, ulazna cijev je perforirana i osigurava jednoliko raspršivanje reakcijske smjese na prvoj kaskadi.

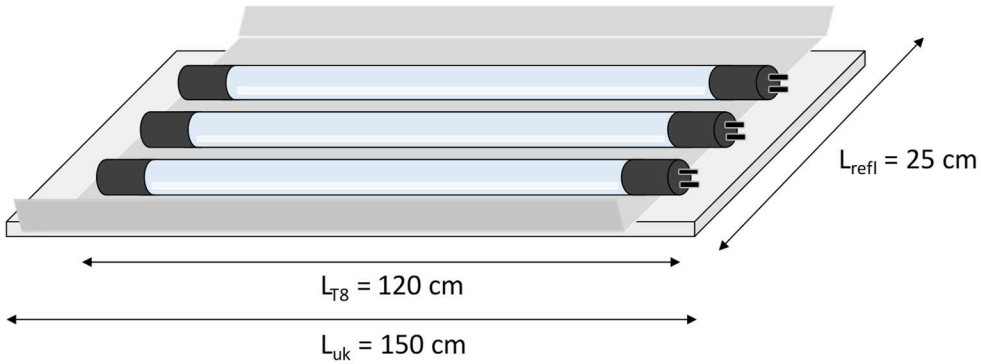
Korišteni protoci su $\dot{Q}_1$ = 6,4 cm^3 s^{-1} i $\dot{Q}_2$ = 8,0 cm^3 s^{-1}, s pripadajućim ukupnim volumenom reakcijske smjese od V_1 = 1,3 L i V_2 = 1,7 L. Razina modelne otopine na kaskadama iznad fotokatalitičkog sloja iznosila je 0,7 cm.



Slika 4. Shematski prikaz kaskadnog reaktora pločastog tipa (engl. *Flat-plate cascade reactor*, FPCR)

Kao izvori zračenja punog spektra (simulacija hladnog Sunčevog spektra) korištene su linearne fluorescentne žarulje (fluo cijevi). Ovaj tip žarulja pripada niskotlačnim izvorima s električnim izbojem. Između elektroda u staklenoj cijevi proizvodi se UV zračenje kao posljedica sudara elektrona sa živinim parama. Apsorpcija dijela UV zračenja na stjenci premazanom fluorescentnim premazom proizvodi vidljivu svjetlost. Ovisno o sastavu premaza i staklenog plašta žarulje, ostvaruju se različite emisije UVA i UVB zračenja. U

eksperimentalnom radu su korištene dvije različite postave izvora zračenja - panela sa fluorescentnim žaruljama, čime je osigurana varijacija intenziteta UVA i UVB zračenja na površini katalizatora. U prvom postavu (slika 5.) korištene su žarulje tipa T8 (⌀27 mm) Hagen SUN GLO, nominalne snage 40 W i duljine 120 cm. Na panel su postavljene 3 žarulje na jednakoj udaljenosti. Maksimalno iskorištenje cjelokupne emisije s izvora osigurano je reflektivnom površinom izvedenom u obliku ravne ploče s presavinutim stranicama (45°). Shematski prikaz panela prikazan je na slici 5a, dok je cijeli postav je prikazan na slici 5b. Na ulazu u kaskadu udaljenost izvora zračenja od površine je 7 cm, dok je na izlazu udaljenost oko 2 cm.

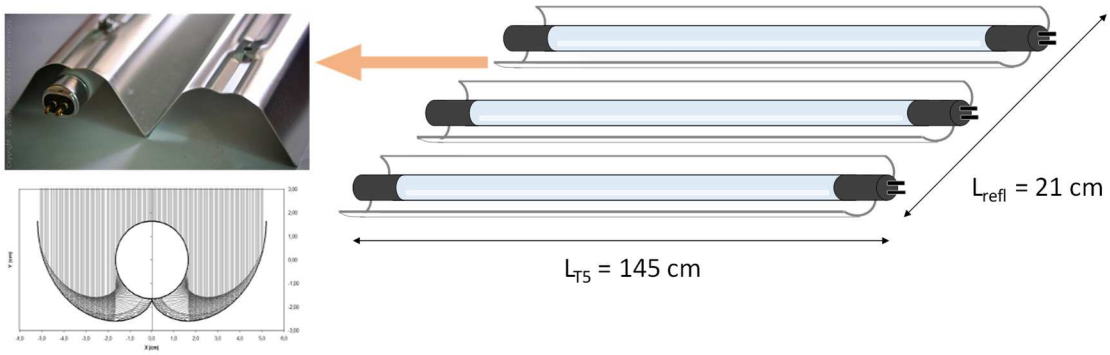


(a)

(b)

Slika 5. Fotokatalitički reakcijski sustav – prvi postav: (a) shematski prikaz panela sa linearnim fluorescentim žaruljama, (b) stvarni prikaz

U drugom postavu korištene su 3 različite žarulje tipa T5 (⌀16 mm) JBL SUN GLO (modeli COLOR, TROPIC i NATUR), nominalne snage 80 W i duljine 145 cm. Žarulje su pričvršćene na visokoučinkovitu reflektivnu površinu izvedenu u obliku složenog paraboličnog zrcala. Cijeli postav je prikazan na slici 6. Uz shematski prikaz postava žarulja i zrcala, prikazan je i očekivani rasap emisija s reflektivne površine prema površini katalizatora. Na ulazu u kaskadu udaljenost izvora zračenja od površine je 8 cm, dok je na izlazu udaljenost oko 3 cm.

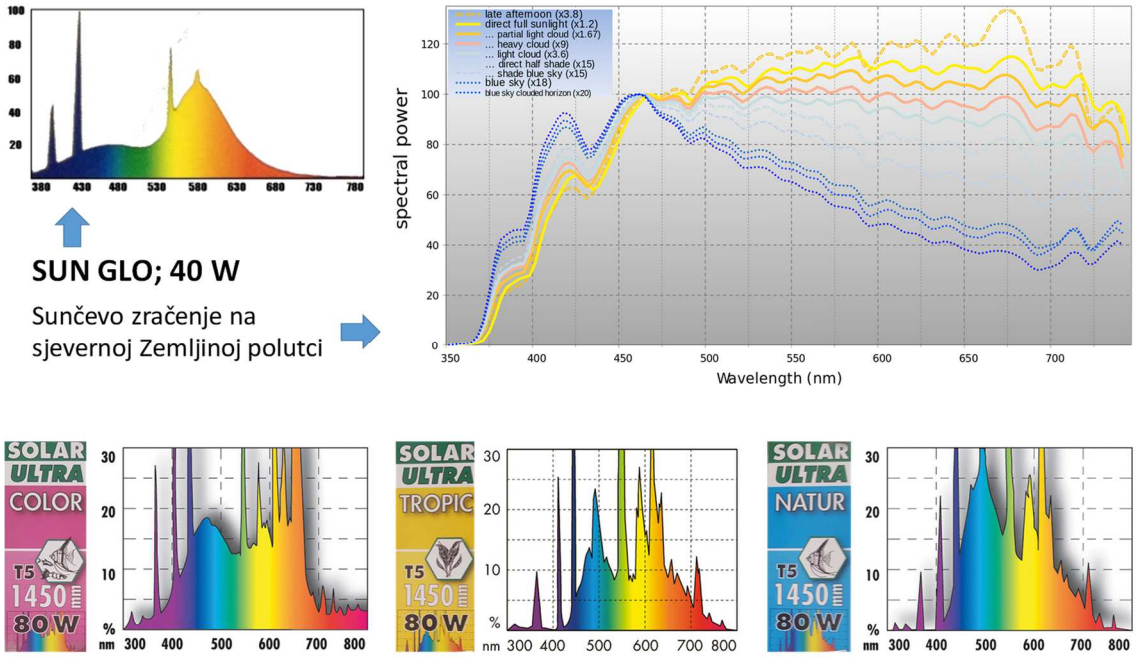


(a)

(b)

Slika 6. Fotokatalitički reakcijski sustav – drugi postav: (a) shematski prikaz postava parova žarulja – reflektori s očekivanom raspodjelom emisija, (b) stvarni prikaz

Spektralne karakteristike korištenih linearnih fluorescentnih žarulja odgovaraju spektru sunčevog zračenja u smislu valne duljine emisija UVA, UVB i vidljivog dijela zračenja. Spektralne karakteristike korištenih izvora zračenja prikazane su na slici 7. preuzete prema specifikacijama proizvođača.



Slika 7. Spektralne karakteristike cijevnih fluorescentnih žarulja: T8 SUN GLO (40W) i T5 JBL (80 W) u usporedbi sa Sunčevim zračenjem.

Kao katalizator korišten je fotokatalitički film s > 90 % TiO_2 u sastavu. Korišteni katalizator je u obliku filma nanesen na matu od staklenih vlakana (kombimat tkanina od 525 g/m^2, Kelteks, CM225/300), slika 8. Stakleni mat je vrlo prikladna podloga budući da je inertna, fleksibilna i jednostavna za uklanjanje. Osim toga, stakleni mat je prikladan nosač obzirom na veliku specifičnu površinu, a fotokataliza je prvenstveno površinski fenomen.

Mreža s fotokatalitičkim slojem pripremljena je u suradnji s Metalurškim fakultetom Sveučilišta u Zagrebu. Na površinu mate nanesen je fotokatalitički sloj prema proceduri objavljenoj u nedavnoj publikaciji [30]. U tom postupku, deionizirana voda, etanol, prah TiO_2 (AEROXIDE ® P25, Evonik) i octena kiselina miješani su 15 minuta, zatim je provedeno homogeniziranje dobivene otopine u ultrazvučnoj kupelji (80 W, 44 kHz) u trajanju od 2 minute. Dodan je tetraetoksilan (TEOS) te se otopina nastavila miješati jedan

sat uz grijanje na 50 ºC. Imobilizacija je izvedena uranjanjem mreže u dobivenu otopinu fotokatalizatora i sušenjem na 70 ºC. Postupak sušenja trajao je 15 minuta i ponovljen je 4 puta. Očekivana debljina filma je <100 μm.

Slika 8. Podloga za fotokatalitički film

3.2. Mikroonečišćivala i metode određivanja

Prvi odabrani modelni spoj je fluorokinolonski farmaceutik enrofloksacin (Aldrich; dalje: ENRO). Za potrebe eksperimenata pripremljena je standardna otopina (C_{ENRO} = 10 mg L^{-1}), koja je skladištena na 2°C i prije svakog eksperimenta korištena za pripremu 2 L modelne otopine od C_{ENRO} = 1 mg L^{-1}.

Koncentracije ENRO tijekom trajanja reakcije određene su kromatografskom metodom za određivanje fluorokinolona u vodi na Zavodu za analitičku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Uzorci su analizirani na uređaju za visokodjelotvornu tekućinsku kromatografiju s fluorescentnim detektorom (HPLC-FLD) marke Varian ProStar 500 (Walnut Creek, Ca, USA). Kao nepokretna faza korištena je kolona Waters XBridge dimenzija 150 x 4.6 mm, veličina zrna punjenja je 3.5 mikrometara; pokretna faza je 0.1% mravlja kiselina u Mili Q vodi i metanol u

gradijentnom eluiranju uz protok 0.75 ml/min, volumen injektiranja 20 mikrolitara, valnu duljina ekscitacije od 227 nm i valnu duljinu emisije 445 nm.

Drugo odabrano onečišćivalo je 1H-benzotriazol (Acros Organics; dalje: BT). Početna koncentracija u modelnoj otopini iznosila je C_{BT} = 5 mg L^{-1}. Zbog jednostavnosti analize odabrano je spektrofotometrijsko određivanje. Međutim, analizirane koncentracije nalazile su se ispod granice detekcije odabranom metodom. Više o tome će biti raspravljeno u odgovarajućem poglavlju.

3.3. Instrumenti

Pomoćni instrumenti korišteni su kako bi se utvrdila razina UVA i UVB zračenja, ukupni UV indeks (UVI), te ukupna količina sunčevog zračenja. U tu svrhu korišteni su:

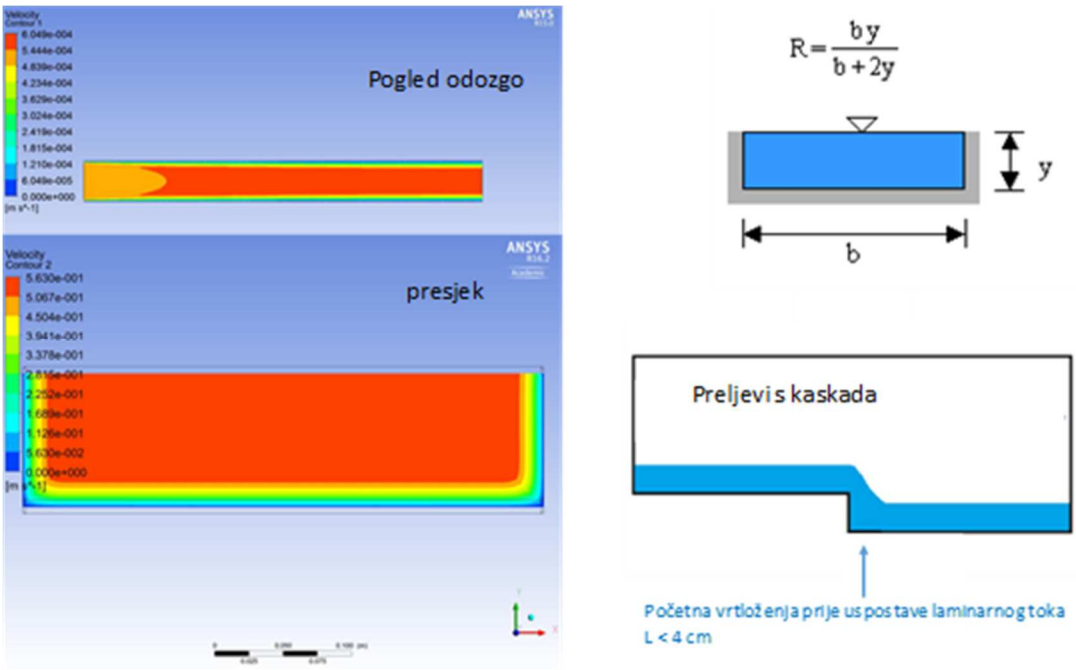
- UVX radiometar s pripadajućim senzorima kalibriranim na 365 i 310 nm (UVP Products), vrlo visoke osjetljivosti od 0,1 μm cm^{-2}
- Jednostavni ručni UV metar - UVI detektor (raspon UVI 0 - 10)
- Instrument za mjerenje ukupnog intenziteta sunčevog zračenja – solarimetar HT204 (slika 9.)
- Jednostavni CD spektrometar ručno izrađen od kartonske kutije i CD-ROM-a prema dostupnim uputama [32].

Slika 9. Prikaz solarimetra HT204 i mjerenje intenziteta zračenja

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Hidrodinamičke karakteristike fotokatalitičkog reaktorskog sustava

Hidrodinamičke karakteristike toka reakcijske smjese preko pojedine kaskade mogu se opisati razmatrajući protok u pravokutnom otvorenom kanalu (Slika 10.)



Slika 10. Lijevo: Primjer rezultata CFD modela toka u pravokutnom otvorenom kanalu; Desno: karakteristične dimenzije pravokutnog otvorenog kanala (gornja slika) i tok na preljevu s kaskada (donja slika)

U otvorenom pravokutnom kanalu otpori strujanju nalaze se uz zidove kanala (dno i bočne stranice) gdje brzina strujanja teži nuli. Brzina postupno raste prema slobodnoj površini kao što je prikazano na slikama dobivenim CFD modelima (računalna dinamika fluida - CFD, od eng. *Computational Fluid Dynamics*). Na slobodnoj površini ne postoje otpori strujanju i tamo je brzina najveća. U širokom i plitkom kanalu razumljivo je očekivati laminaran tok obzirom na ostvareni protok peristaltičke pumpe i samu geometriju pojedine kaskade, ali i uslijed većih otpora.

Režim strujanja u otvorenom pravokutnom kanalu određen je pomoću Reynoldsove bezdimenzijske značajke (1).

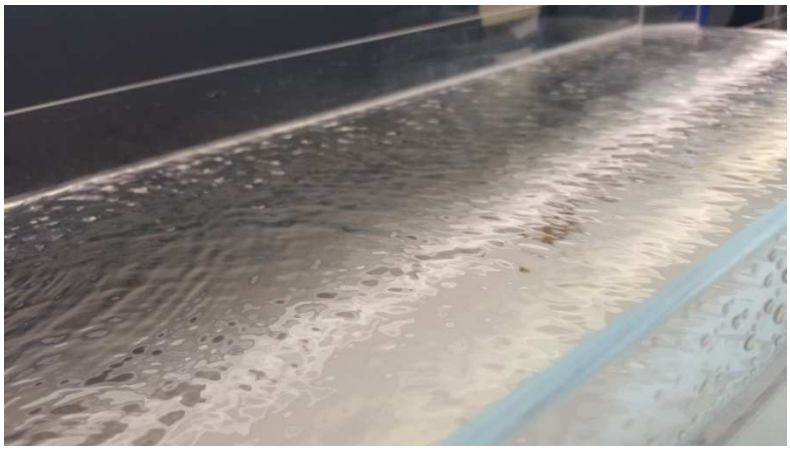
$$Re = v\, d\, \rho / \eta \qquad (1)$$

Za protoke $\dot{Q}_1$i $\dot{Q}_2$brzine strujanja (v = $\dot{Q}$/by) iznose 0,0038 i 0,0048 m s^{-1}. Ekvivaletni promjer pravokutnog kanala izračunat je prema (2) (vidi sliku 10.).

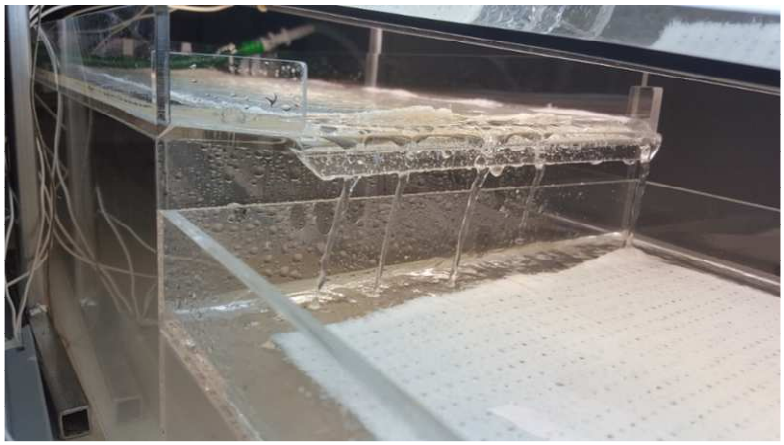
$$d = by / (b + 2y) \qquad (2)$$

Uzimajući u obzir Newtonski fluid sa nepromjenjivom gustoćom i viskoznosti jednakoj kao za vodu pri 25°C (ρ = 1000 kg m^{-3}, η = 0.001 Pa s), dobivene Reynoldsove značajke pri protocima $\dot{Q}_1$i $\dot{Q}_2$ iznose 25,2 i 31,5. Dobivene vrijednosti upućuju na laminarni tok.

Na slici 11. prikazan je ostvareni tok u reaktoru.



(a)



(b)

Slika 11. Slobodni površinski tok preko prazne kaskade (a) i preljev preko kaskada (b).

U eksperimentalnom reakcijskom sustavu ostvaren je laminarni tok, sa zanemarivim vrtloženjima na ulazu u pojedinu kaskadu. Prilikom strujanja reakcijske smjese pri nižoj brzini, primijećeno je stvaranje „mrtvih“ zona uz rubove 2. i 3. kaskade. Razina vode je najveća u prvoj kaskadi (< 0,8 cm) dok se u drugim kaskadama razina smanjuje uslijed prevelikih otpora strujanju. U slučaju većeg protoka, razina reakcijske smjese/vode na pojedinoj kaskadi je konstantna (y = 0,7 cm) što ukazuje na dobru raspodjelu reakcijske smjese u cijelom sustavu.

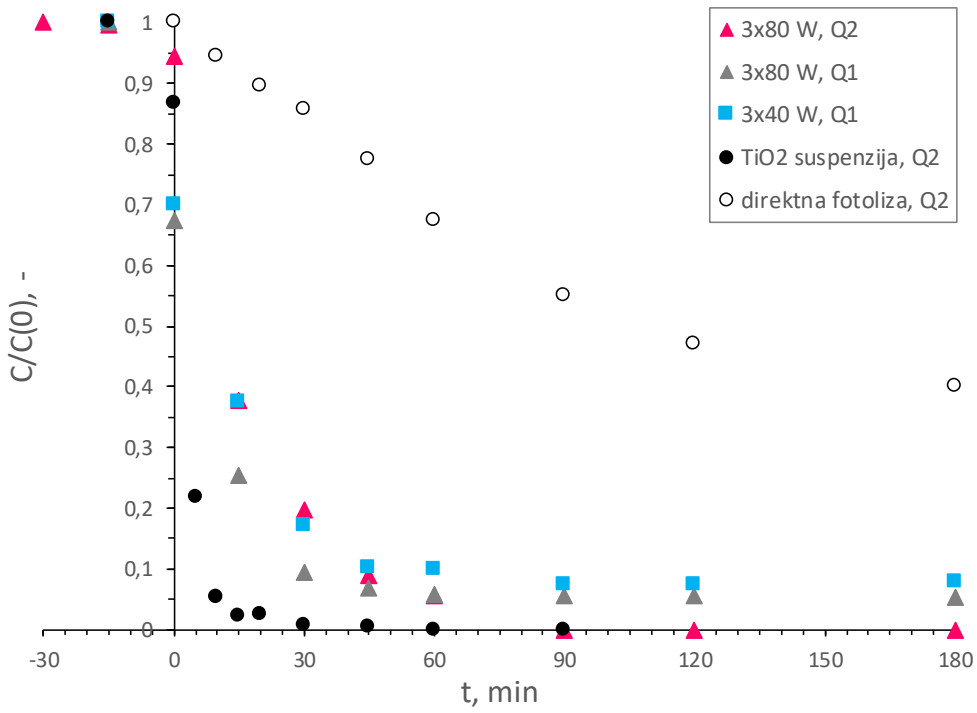
4.2. Razgradnja mikroonečišćivala

Odabrana modelna mikroonečišćivala ENRO i BT razgrađivana su procesom solarne fotokatalize u prikazanom reakcijskom sustavu.

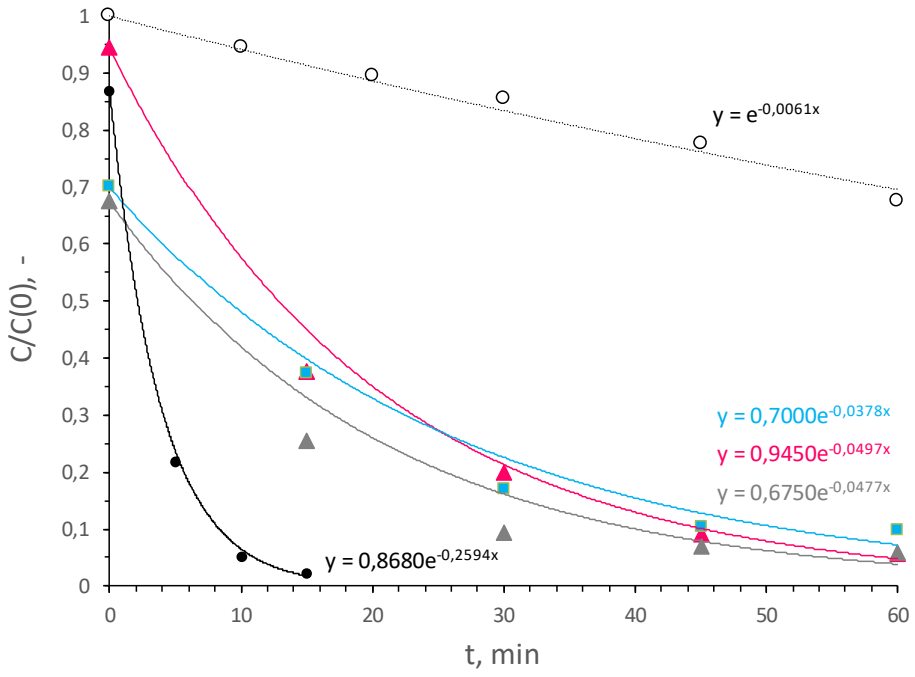
Kao prvi kontrolni eksperiment uspješnosti fotokatalitičke razgradnje proveden je proces direktne fotolize. U tom eksperimentu modelna otopina strujala je preko praznih kaskada u odsustvu fotokatalizatora. Drugi kontrolni eksperiment je proveden sa suspendiranim TiO_2. U tom eksperimentu praškasti TiO_2 (AEROXIDE® P25, Evonik) pomiješan je sa modelnom otopinom do koncentracije 0,1 g dm^{-3} TiO_2 u suspenziji. Jednolika suspendiranost fotokatalizatora se postigla kontinuiranim upuhivanjem zraka u pomoćni spremnik u trajanju od 15 minuta prije provedbe eksperimenata. Tijekom eksperimenata nije primijećeno taloženje čestica TiO_2 u kutovima i dnu reaktora dok je nakon provedbe eksperimenata i pražnjenja reaktora zaostao samo zanemariv sloj čestica u cijelom sustavu.

Na slici 12. prikazani su ukupni rezultati razgradnje ENRO. Rezultati razgradnje ostvareni prilikom korištenja imobiliziranog fotokatalizatora u obliku fotokatalitičkog TiO_2 filma na mreži od staklenih vlakana uspoređeni su s rezultatima kontrolnih eksperimenata (fotoliza i fotokataliza sa suspendiranim katalizatorom).

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da koncentracija mikroonečišćivala s vremenom provedbe solarne fotokatalize pada. Vidljivo je također da i intenzitet zračenja ima utjecaj na brzinu razgradnje mikroonečišćivala.



(a)



(b)

Slika 12. Rezultati razgradnje ENRO u FPCR-u koristeći razne izvore zračenja; (a) rezultati adsorpcije ENRO na fotokatalitički film u mraku (-30 min < t < 0 min) i razgradnja pod utjecajem simuliranog sunčevog zračenja (0 < t < 180 min); (b) kinetika razgradnje ENRO u prvih 60 min u eksperimentima solarne fotokatalize preko osvijetljenog fotokatalitičkog filma i u kontrolnim eksperimentima.

Sve provedene procese fotokatalize i direktnu fotolizu karakterizira očekivana kinetika razgradnje koja slijedi eksponencijalni trend pada koncentracije onečišćivala. Na slikama je prikazana jednadžba brzine razgradnje oblika (3).

$$C(t) = C(0)\, e^{-kt} \quad (3)$$

Približne konstante brzina razgradnje k (min^{-1}) prikazane su u Tablici 2.

Tablica 2. Približne konstante brzina razgradnje ENRO u FPCR-u pri navedenim uvjetima

Eksperimentalni uvjeti	vrijednosti
Eksperimenti s imobiliziranim katalizatorom	k (min^{-1})
Prvi postav panela (3 × 40 W)	$3{,}78 \times 10^{-2}$
Drugi postav (3 × 80 W)	
$\dot{Q}_1$	$4{,}77 \times 10^{-2}$
$\dot{Q}_2$	$4{,}97 \times 10^{-2}$
Kontrolni eksperimenti (drugi postav izvora zračenja, $\dot{Q}_2$)	k (min^{-1})
Suspendirani TiO_2	$2{,}59 \times 10^{-1}$
Direktna fotoliza	$6{,}14 \times 10^{-3}$

Najveća brzina razgradnje očekivano je postignuta u kontrolnom eksperimentu sa suspendiranim TiO_2, dok je brzina razgradnje ENRO u sustavu s imobiliziranim katalizatorima oko 5 puta niža. Dobiveni rezultati su u skladu s rezultatima prikazanim u više znanstvenih radova [33]. Nadalje, optimalan sustav za razgradnju ENRO je FPCR s drugim postavom izvora zračenja, odnosno s linearnim fluorescentnim žaruljama tipa T5 nominalne snage 80 W, što govori o izrazito značajnom utjecaju osvijetljenosti sustava. Naime, u drugom postavu izvora zračenja (prema slici 6.) parabolični reflektori maksimalno doprinose jednolikoj osvijetljenosti sustava i maksimalnoj iskorištenosti emisija sa izvora. Osim toga žarulje u drugom postavu su za 25 cm duže od T8 žarulja iz prvog postava (slika 5.) te u drugom slučaju ne postoje „mračne zone“ koje se prisutne na ulazu 1. kaskade i na izlazu sa 3. kaskade kad se koristi prvi postav panela.

Razgradnja ENRO direktnom fotolizom gotovo je 10 puta sporija od brzine fotokatalitičke razgradnje na imobiliziranom fotokatalizatoru. Iako je udio fotolize zanemariv unutar 60 minuta procesa, dio molekula ENRO podliježe fotolitičkoj razgradnji uslijed apsorpcije dijela UV zračenja. Ovakav rezultat je vrlo bitan s aspekta stvaranja razgradnih produkata, koje je potrebno odrediti prije primjene procesa u većem mjerilu, odnosno u stvarnim sustavima.

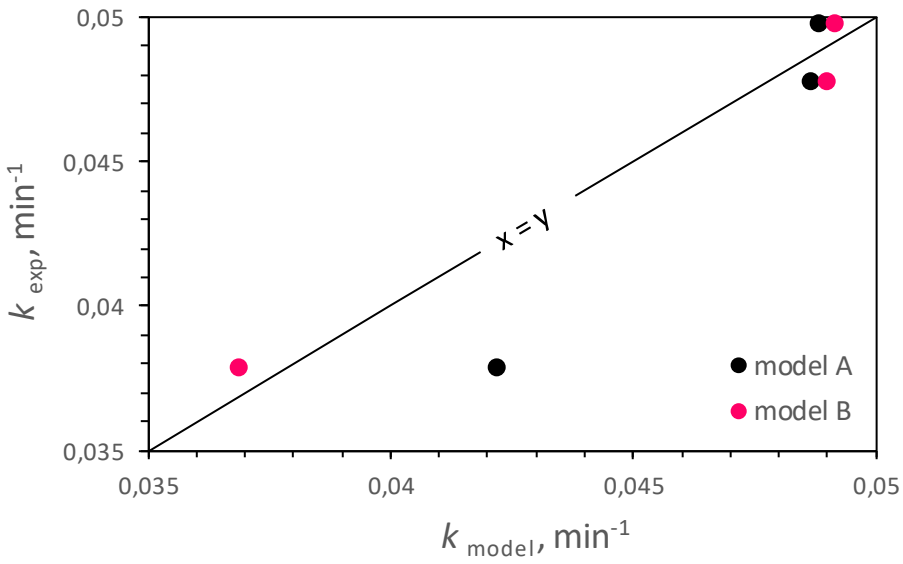
Kako bi se utvrdio utjecaj geometrije reaktora i intenziteta ulaznog zračenja na površini katalizatora prividne konstante brzina reakcije opisane su pomoću dva empirijska modela: model A (4) i model B (5).

$$k_{\text{model}} = \text{a}\,(\text{A/V}) + \text{b}\,\text{v} + \text{c}\,(I_{\text{UVA}})^{0,5} \quad (4)$$

$$k_{\text{model}} = \text{a}\,(\text{A/V}) + \text{b}\,\text{v} + \text{c}\,(I_{\text{UVA}}) \quad (5)$$

Razlika između dva modela je u pretpostavci dobre i nedovoljne osvijetljenosti sustava. Naime, u slučaju dobre osvijetljenosti sustava pokazano je da je konstanta brzine razgradnje ovisna o korijenu vrijednosti intenziteta zračenja (I_{UVA}, mW cm^{-2}), dok je kod slabe osvijetljenosti ovisnost linearna [31]. Ostali članovi empirijskih modela su isti. Prvi član je vezan uz geometriju reaktora, jednostavno prikazan kao omjer osvijetljene površine reaktora (3 x površina kaskade) i ukupnog radnog volumena (A/V, cm^{-1}). Taj član može biti koristan kod brzog predviđanja brzine reakcije prilikom uvećanja procesa. Drugi član je vezan uz hidrodinamiku, te predstavlja srednju brzinu strujanja reakcijske smjese preko kaskada (v, $\text{cm}^3\ \text{min}^{-1}$). Utvrđeni su koeficijenti empirijskog modela A: a, b i c u vrijednostima redom: $1{,}11 \times 10^{-5}$ cm min^{-1}, $3{,}30 \times 10^{-6}$ cm^{-3} i $2{,}67 \times 10^{-3}$ $\text{mW}^{-0,5}$ cm min^{-1}. Kod modela B, koeficijenti a, b su jednaki kao u modelu A, dok koeficijent c iznosi $1{,}52 \times 10^{-4}$ mW^{-1} cm^2 min^{-1}.

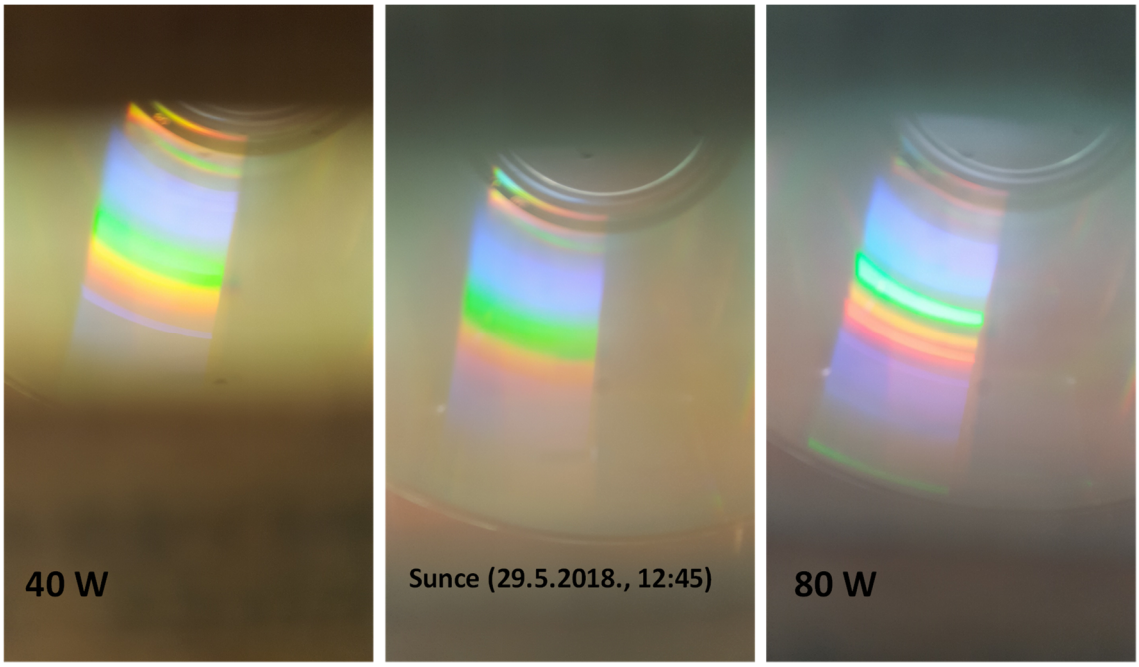
Na slici 13. je prikazan rezultat modela. Iz dobivenih rezultata vidljivo je manje odstupanje vrijednosti od pravca x = y u slučaju modela B. Navedeno opažanje upućuje na slabu osvijetljenost sustava. Ako se bolje promotre rezultati, odstupanje se odnosi isključivo na konstantu brzine reakcija dobivene korištenjem slabijeg izvora zračenja (odnosno žaruljama od 120 cm, snage 40 W).



Slika 13. Usporedba vrijednosti prividnih konstanti dobivenih modelima A i B i eksperimentalno određene brzine reakcije

Iz prethodno prikazanih spektralnih karakteristika izvora zračenja (slika 7.) vidljivo je da korištene žarulje adekvatno simuliraju sunčevo zračenje u vidljivom, te UVA i UVB dijelu spektra.

Spektralne karakteristike korištenih žarulja uspoređene su sa Sunčevim spektrom pomoću jednostavnog CD spektrometra. To je jednostavan instrument koji mjeri spektar koji čini upadna vidljiva bijela svjetlost. CD je prikladan u tu svrhu zbog postojanja vrlo dobrih rešetki za difrakciju. Naime, podaci koji se nalaze na CD-u sastoje se od sitnih utora na disku koje djeluju kao sitne prizme [32]. Bijela svjetlost iz tih ispitivanih izvora zračenja sastoji se od gotovo svake boje u spektru, tako da vidimo cijeli niz duginih boja. Iz prikazanih slika, vidljivo je slaganje spektralnih karakteristika u vidljivom dijelu spektra s naglaskom na izražene linije u slučaju žarulja od 80 W. Rezultati za žarulje od 40 W upućuju na kontinuirani spektar emisija, što je u skladu s prikazanim specifikacijama na slici 7.

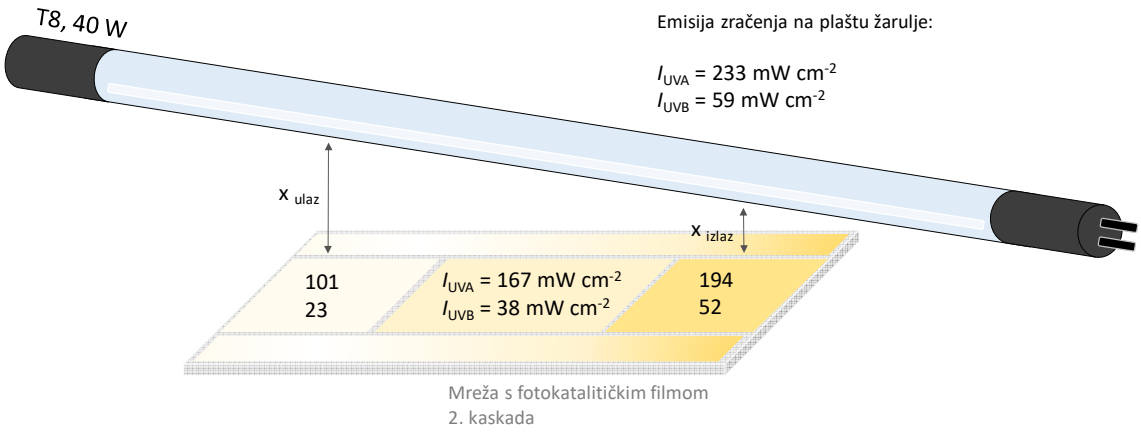


Slika 14. Usporedba spektralnih karakteristika korištenih linearnih fluorescentnih cijevi sa sunčevim zračenjem pomoću jednostavnog CD spektrometra

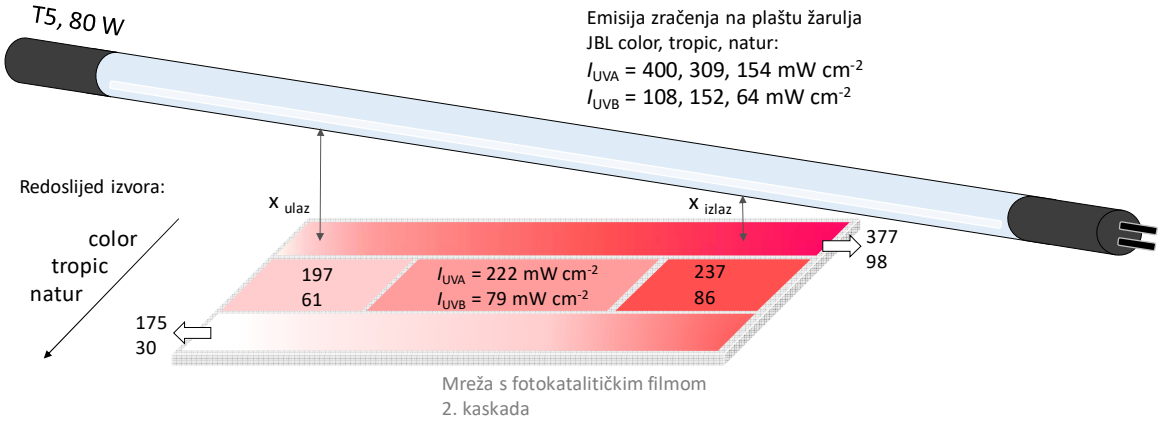
Ravnomjerna raspodjela intenziteta UVA i UVB zračenja na površini svake kaskade neophodna je za uspješnu provedbu procesa fotokatalize obzirom da je navedeni proces ponajprije površinski fenomen. U tu svrhu mjeren je intenzitet UVA i UVB zračenja na različitim mjestima unutar reakcijskog sustava.

Raspodjela intenziteta zračenja shematski je prikazana na slikama 15. i 16.

U prvom postavu panela s 3 T8 žarulje od 40 W primijećena je znatno slabija razina intenziteta UVA i UVB zračenja u emisiji s izvora. Prosječni intenziteti od 167, odnosno 38 mW cm^{-2} izmjereni u samom središtu kaskade na površini katalizatora odgovaraju prosječnom intenzitetu sunčevog zračenja izmjerenom u vremenu od 10 do 13h tijekom oblačnog dana u veljači u gradu Zagrebu. Obzirom da su dobri rezultati razgradnje ENRO postignuti čak i pri vrlo niskom intenzitetu UV zračenja, možemo zaključiti da je istraživana tehnologija prikladna za razgradnju mikroonečišćivala tijekom cijele godine na područjima oko 45° SZŠ.



Slika 15. Raspodjela izmjerenih intenziteta UVA i UVB dijela zračenja na površini fotokatalitičkog filma na drugoj kaskadi u odnosu na emisije sa izvora. Prvi postav panela (3 x 40 W).



Slika 16. Raspodjela izmjerenih intenziteta UVA i UVB dijela zračenja na površini fotokatalitičkog filma na drugoj kaskadi u odnosu na emisije sa izvora. Prvi postav izvora zračenja s 3 različite T5 žarulje (sve 80 W).

U drugom postavu izvora zračenja primijećena je znatno bolja ukupna osvijetljenost površine katalizatora, što su dokazali i rezultati mjerenja intenziteta zračenja prikazani na slici 16. Vrijednosti od 222 (79) do 377 (98) mW cm^{-2} odgovaraju prosječnom intenzitetu UVA i UVB zračenja tijekom djelomično do većinom sunčanih dana tijekom zimskih mjeseci u gradu Zagrebu. Dobiveni rezultati dokazuju da je solarna fotokataliza vrlo dobra alternativna tehnologija za primjenu u realnim sustavima. Daljnjim optimiranjem

geometrije reaktora, hidrodinamičkih karakteristika toka u reakcijskom prostoru te samim karakteristikama fotokatalitičkog filma, moguće je ostvariti potpuno uklanjanje mikroonečišćivala iz vode u vrlo kratkom vremenu, koristeći samo sunčevo zračenje.

Rezultati razgradnje BT prate sličan trend. Međutim, odabrana analitička metoda (spektrofotometrijsko određivanje koncentracije BT) onemogućila je smislenu analizu rezultata, obzirom da je već nakon adsorpcije u mraku u trajanju od 30 min, te fotokatalitičkom razgradnjom unutar 15 minuta provedbe procesa koncentracija BT pala ispod granice detekcije (3 ppm). U budućem radu, potrebno je istražiti kinetiku razgradnje BT uz korištenje prikladne metode analize.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu napravljena je razgradnja mikroonečišćivala u vodi prijemnom solarne fotokatalize u tankom sloju. Možemo zaključiti kako koncentracija mikroonečišćivala s vremenom opada. Značajni utjecaj na razgradnju ima osvijetljenost sustava. Kada je osvijetljenost sustava dobra brzina razgradnje mikroonečišćivala je konstantna, te ovisi o korijenu vrijednosti intenziteta zračenja. Kod slabe osvijetljenosti zabilježeno je da je ta ovisnost linearna. Korištene žarulje adekvatno simuliraju sunčevo zračenje u vidljivom, te UVA i UVB dijelu spektra što se vidi iz prikazanih spektralnih karakteristika izvora zračenja. Za uspješnu provedbu procesa fotokatalize značajna je ravnomjerna raspodjela intenziteta zračenja na površini svake kaskade.

Možemo zaključiti kako je solarna fotokataliza nova, alternativna, ekonomski prihvatljiva metoda obrade otpadnih voda koja može ukloniti mikroonečišćivala i to bez nastajanja sekundarnog otpada te se može provoditi potpuno neovisno uz korištenje sunčevog zračenja.

LITERATURA

[1] Goel, P. K., Water Pollution: Causes, Effects and Control, New Age International Publishers, New Delhi, 2011., str. 1-9.

[2] Encyclopeida Britannica: Water pollution, dostupno na: https://www.britannica.com/science/water-pollution , pristup 25.7.2018.

[3] Springer Link: 1-Octanol/Water Partition Coefficients of 5 Pharmaceuticals from Human Medical Care: Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, and Propyphenazone, dostupno na: https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11270-005-3539-9, pristup 25.7.2018.

[4] Degremont: What are micropollutants, dostupna na: http://www.degremont.com/en/news/special-topics/what-are-micropollutants/, pristup 27.7.2018.

[5] Micropollutants in the aquatic enviroment: Mikroverunreinigungen in der aquatischen Umwelt, dostupno na: https://www.spurenstoffe.net/?language=de, pristup 27.7.2018.

[6] Zrnčević, S., Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industije, Hrvatske vode, 2016., str. 119-136

[7] Snyder, S., Lue-Hing, C., Cotruvo, J., Drewes, J. E., Eaton, A., Pleu,s R. C., Schlenk, D., Pharmaceuticals in the Water Environment, NACWA izvještaj, 2010.

[8] Varma R. S., Jegatheesan V.,Virkutyte J., Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater, IWA Publishing, London, New York, 2010., str. 1-21

[9] Butola, I., Zorc, B., Čudesna molekula benzotriazol, Kem. Ind. 56 (3), 2007., str. 123–134

[10] Umwelt Bundesamt: 1H-benzotirazol, dostupno na: https://www.umweltbundesamt.de/1h-benzotriazol, pristup 4.8.2018.

[11] Droste, R. L., Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment, John Wiley and Sons, New York, 1997.

[12] Vrsaljko, D., Oprema u obradi voda, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2015.

[13] Tuškar, B. Pročišćavanje otpadnih voda, Zagreb, 2009.

[14] Tang, W. Z., Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes, CRC Press, Lewis Publisher, Boca Raton, USA, 2004.

[15] Obrada otpadnih voda, dostupno na:

http://www.fao.org/docrep/t0551e/t0551e05.htm, pristup 6.8.2018.

[16] Tarr (ur.), M. A. & Marcel Dekker, M.A. Tarr, Fenton and Modified Fenton Methods for Pollutant Degradation. u: Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants, Environmental and Industrial Applications,. New York, SAD, 2003.

[17] Vujević, D., Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Disertacija, 2007., str. 27–38.

[18] Spessard, G. O., Miessler, G. I., Organometallic Chemistry, Prentice Hall, New Jersey, 1997.

[19] Jović , F. & Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka. Kem. Ind. , 60(7-8), 2011., str. 387-403.

[20] Gaya, U. I., Abdullah, A. H., Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 9, 2008., str. 1- 12.

[21] Kondarides, D. I., Photocatalisys. Catalisys, 2005.

[22] Herrmann, J.-M., Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Svezak 216, pp. 85-93, 2010.

[23] Kaan, C. C. i dr., Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment – A Review. s.l.:InTech, 2012.

[24] Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A., TiO_2 photocatalysis: a historical overview and future prospects, Japanese Journal of Applied Physics 44(12), 2005., str. 4-15.

[25] Ibhadon, A. O., Fitzpatrick, P., Heterogenous photocatalysis: recent advances and applications, Catalysts, 3(1), 2013., str. 189-217.

[26] Ljubas, D., Mogućnost primjene magnetičnih fotokatalizatorau tehnologiji pripreme pitke vode. disertacija ur. Zagreb: fakultet stojarstva i brodogradnje, 2004.

[27] Enrofloxacin for cats and dogs, dostupno na:

https://www.diamondbackdrugs.com/enrofloxacin-for-cats-and-dogs/ ,pristup 18.8.2018.

[28] Researchgate: Evaluation on the Photocatalytic Degradation Activity of Reactive Blue 4 using Pure Anatase Nano-TiO_2, dostupno na:

https://www.researchgate.net/figure/Mechanism-of-photocatalysis_fig1_282948982, pristup 6.8.2018.

[29] Parsons, S. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, IWA Publishing, London, 2004

[30] Grčić, I., Papić, S., Brnardić, I., Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Films: Kinetic and Efficiency Study, 2017.

[31] Grčić, I., Puma, L.G., Six-flux absorption-scattering models for photocatalysis under wide-spectrum irradiation sources in annular and flat reactors using catalysts with different optical properties, 2017., str. 222-234.

[32] CD Spektrometar, dostupno na:

https://www.questacon.edu.au/outreach/programs/science-circus/activities/cd-spectrometer, pristup 1.8.2018.

[33] Cindric, I., Fotokataliza organskih spojeva primjenom titanova dioksida modificifanog bojilima i pigmentima. Disertacija. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije., 2018.

POPIS SLIKA

Slika 1. Shematski prikaz metoda naprednih oksidacijskih procesa 10
Slika 2. Mehanizam heterogene fotokatalize [28] 12
Slika 4. Shematski prikaz kaskadnog reaktora pločastog tipa (engl. *Flat-plate cascade reactor*, FCPR)..... 16
Slika 5. Fotokatalitički reakcijski sustav – prvi postav: (a) shematski prikaz panela sa linearnim fluorescentim žaruljama, (b) stvarni prikaz..... 17
Slika 6. Fotokatalitički reakcijski sustav – drugi postav: (a) shematski prikaz postava parova žarulja – reflektori s očekivanom raspodjelom emisija, (b) stvarni prikaz..... 18
Slika 8. Podloga za fotokatalitički film 20
Slika 10. Lijevo: Primjer rezultata CFD modela toka u pravokutnom otvorenom kanalu; Desno: karakteristične dimenzije pravokutnog otvorenog kanala (gornja slika) i tok na preljevu s kaskada (donja slika)..... 22
Slika 12. Rezultati razgradnje ENRO u FCPR-u koristeći razne izvore zračenja; (a) rezultati adsorpcije ENRO na fotokatalitički film u mraku (-30 min < t < 0 min) i razgradnja pod utjecajem simuliranog sunčevog zračenja (0 < t < 180 min); (b) kinetika razgradnje ENRO u prvih 60 min u eksperimentima solarne fotokatalize preko osvijetljenog fotokatalitičkog filma i u kontrolnim eksperimentima..... 25
Slika 13. Usporedba vrijednosti prividnih konstanti dobivenih modelima A i B i eksperimentalno određene brzine reakcije..... 28
Slika 15. Raspodjela izmjerenih intenziteta UVA i UVB dijela zračenja na površini fotokatalitičkog filma na drugoj kaskadi u odnosu na emisije sa izvora. Prvi postav panela (3 x 40 W). 30
Slika 16. Raspodjela izmjerenih intenziteta UVA i UVB dijela zračenja na površini fotokatalitičkog filma na drugoj kaskadi u odnosu na emisije sa izvora. Prvi postav izvora zračenja s 3 različite T5 žarulje (sve 80 W)..... 30

POPIS TABLICA

Tablica 1. Oksidacijski potencijali nekih konvencionalnih oksidacijskih sredstava..... 9
Tablica 2. Približne konstante brzina razgradnje ENRO u FCPR-u pri navedenim uvjetima 26

POPIS I OBJEŠNJENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU

AOT engl. Advanced Oxidation Technologies , napredne oksidacijske tehnologije

BT 1H-benzotriazol

CB Vodljiva vrpca

DNA Deoksiribonukleinska kiselina

e- Elektron

Ebg Energijom zabranjene zone

EDS Energijski disperzivni spektrometar

E_g Energija širine zabranjene zone poluvodiča

ENRO Enrofloksacin

FPCR engl. Flat-plate cascade reactor, fotokatalitički reakcijski sustav

h+ Pozitivno nabijena šupljina

hν Foton svijetlosti (kvant zračenja)

IPPC eng. Integrated Pollution Prevention and Control, Integrirano sprječavanje i kontrola onečišćenja

Kow Koncentracija u oktanolu/koncentracija u vodenoj fazi

SEM Pretražni elektronski mikroskop

TEOS Tetraetoksisilan

UV Ultraljubičasto zračenje

VB Valentna vrpca