

# Hibridni sustav s otpadnom vunom za uklanjanje onečišćivala iz vode

---

**Tomaš, Marija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:184720>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-27**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**GEOTEHNIČKI FAKULTET**

**MARIJA TOMAŠ**

**HIBRIDNI SUSTAV S OTPADNOM VUNOM ZA UKLANJANJE  
ONEČIŠĆIVALA IZ VODE**

**DIPLOMSKI RAD**

**VARAŽDIN, 2020.**

Sazivam članove ispitnog povjerenstva  
za \_\_\_\_\_ u \_\_\_\_\_ sa  
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred  
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu  
Varaždin, \_\_\_\_\_

Predsjednik  
ispitnog povjerenstva:

izr. prof. dr. sc. Igor Petronić

### Članovi povjerenstva

- 1) Doc. dr. sc. Ivana Grčić
- 2) izr. prof. dr. sc. Aleksandra Anić Vučević
- 3) Doc. dr. sc. Jelena Labarec

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**GEOTEHNIČKI FAKULTET**

**DIPLOMSKI RAD**

**HIBRIDNI SUSTAV S OTPADNOM VUNOM ZA UKLANJANJE ONEČIŠĆIVALA IZ  
VODE**

**KANDIDAT:**

**MENTOR:**

**MARIJA TOMAŠ**

**doc.dr.sc. IVANA GRČIĆ**

*M. Tomaš*

**VARAŽDIN, 2020.**



Sveučilište u Zagrebu  
Geotehnički fakultet



## ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnica: MARIJA TOMAŠ  
Matični broj: 228 - 2018./2019.  
Smjer: UPRAVLJANJE OKOLIŠEM

### NASLOV DIPLOMSKOG RADA:

HIBRIDNI SUSTAV S OTPADNOM VUNOM ZA UKLANJANJE  
ONEČIŠĆIVALA IZ VODE

Rad treba sadržati: 1. Uvod  
2. Fotokataliza  
3. Vuna kao nosač fotokatalizatora  
4. Onečišćenje voda  
5. Materijali i metode  
6. Rezultati i rasprava  
7. Zaključak  
8. Literatura

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

Zadatak zadan: 18.03.2020.

Rok predaje: 07.09.2020.

Mentor:

Doc.dr.sc. Ivana Grčić



Predsjednik Odbora za nastavu:

Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

# IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

Hibridni sustav s otpadnom vunom za uklanjanje onečišćivala iz vode

---

(naslov diplomskog rada)

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

Izjavljujem da nijedan 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, 03. 09. 2020.

Marija Tomaš  
\_\_\_\_\_  
(Ime i prezime)



\_\_\_\_\_  
(Vlastoručni potpis)

**IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI DIPLOMSKOG  
RADA S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA**

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom:

**Hibridni sustav s otpadnom vunom za uklanjanje onečišćivala iz vode**

(naslov diplomskog rada)

pregledan anti-plagijat programskim paketom PlagScan te da postotak sličnosti cjelovitog diplomskog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti diplomskog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 03. 09. 2020.

Doc.dr.sc. Ivana Grčić

(Mentor)



(Vlastoručni potpis)

## SAŽETAK

**Ime i prezime:** Marija Tomaš

**Naslov rada:** Hibridni sustav s otpadnom vunom za uklanjanje onečišćivala iz vode

Fotokataliza je jedna od novijih tehnologija za uklanjanje onečišćivala iz vode. Korištenje ultraljubičastog zračenje potiče reakcije između fotokatalizatora i onečišćivala sadržanih u vodi. Onečišćivala prisutna u vodama u vrlo niskim koncentracijama uključuju pesticide. Pesticidi su zaštitna sredstva za uklanjanje štetočina i zaštitu usjeva na poljoprivrednim površinama. Konvencionalnim metodama pesticidi zaostaju u vodi nakon pročišćavanja ili ispiranjem poljoprivrednih površina direktno ulaze u vodotoke. U ovom radu prikazano je ispitivanje različitih fotokatalitički aktivnih materijala imobiliziranih na obrađenu otpadnu vunu u hibridnom sustavu za uklanjanje pesticida u vodi. Modelno onečišćivalo u vodi je insekticid imidakloprid, a provedeni su eksperimenti i s referentnim bojilom metilenskim modrilom. Hibridni reaktor sastoji se od filcanih uzoraka otpadne vune na koje se nanosi fotokatalizator titan dioksid ili njegovi kompoziti izloženi umjetnom ili sunčevom zračenju. Kroz reaktor kontinuirano cirkulira voda u kojoj su otopljena modelna onečišćivala.

**Ključne riječi:** fotokataliza, pročišćavanje voda, otpadna vuna, mikroonečišćivala



## **ABSTRACT**

**Title:** Hybrid system with waste wollen materials for removal of water-borne pollutants

Photocatalysis is one of the new technologies for removing water-borne pollutants using ultraviolet radiation which stimulates reactions between a photocatalyst and compounds and contaminants in water. Pesticides belong to various types of pollutants present in water in small quantities. They are chemical substances used for the removal of agricultural pests. Traditional methods for water treatment are not efficient to remove them. By using conventional water treatment pesticides remain in water or they enter waterways directly through the process of rinsing agricultural areas. As a result of the infiltration into the ground, the contamination of water increases. This work describes the photocatalytic removal of a pesticide imidaclopride using various photocatalytic materials immobilized on waste wool in a hybrid system. In this paper, one of the most prominent dyes, methylene blue was used as a method to characterize the photocatalytic activity. The hybrid reactor contained titanium dioxide or his composites immobilized on waste wool balls under simulated or sunlight radiation. Water was continuously circulated through the reactor in which pollutants were dissolved.

**Key words:** photocatalysis, water treatment, waste wollen materials, micropollutants

# SADRŽAJ

<b>1</b>	<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>FOTOKATALIZA</b> .....	<b>3</b>
2.1	Heterogena fotokataliza .....	4
2.2	Fotokatalizatori .....	6
2.2.1	Fotokatalizatori aktivni u području UV zračenja.....	7
2.2.2	Fotokatalizatori aktivni u području UV i vidljivog zračenja .....	8
2.3	Modeli razgradnje .....	10
2.4	Fotokatalitički reaktor .....	12
<b>3</b>	<b>VUNA KAO NOSAČ FOTOKATALIZATORA</b> .....	<b>18</b>
3.1	Karakteristike vune .....	18
3.1.1	Građa vunenog vlakna .....	18
3.1.2	Svojstva vune.....	19
3.2	Utjecaj titan dioksida na vunena vlakna.....	24
3.3	Utjecaj vodikova peroksida na titan dioksid i vunu .....	25
<b>4</b>	<b>ONEČIŠĆENJE VODA</b> .....	<b>28</b>
4.1	Mikroonečišćivala u vodama .....	28
4.2	Modelna onečišćivala.....	30
4.2.1	Imidaklopid.....	30
4.2.2	Metilensko modriLO.....	31
<b>5</b>	<b>MATERIJALI I METODE</b> .....	<b>34</b>
5.1	Materijali .....	34
5.1.1	Priprema modelnih otopina.....	35
5.1.2	Nosač fotokatalizatora .....	35
5.1.3	Priprema fotokatalizatora.....	36
5.2	Hibridni reaktor .....	36
5.2.1	Fotokatalitička razgradnja metilenskog modrila.....	38
5.2.2	Fotokatalitička razgradnja imidakloprida .....	39
5.3	Test adsorpcije – 'jar test' .....	40
5.4	Analitičke metode .....	41
5.4.1	Spektrofotometrija .....	41
5.4.2	Visoko tekućinska kromatografija (HPLC) .....	42

5.5	Metode karakterizacije uzoraka .....	42
5.5.1	Fourierova transformacija infracrvenog spektra (FTIR) .....	42
<b>6</b>	<b>REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>43</b>
6.1	Karakterizacija uzoraka.....	43
6.1.1	FTIR spektri fotokatalizatora nakon testa adsorpcije .....	44
6.1.2	FTIR spektri fotokatalizatora nakon fotokatalize imidakloprida i metilenskog modrila .....	46
6.2	Test adsorpcije .....	49
6.3	Fotokatalitička razgradnja mikroonečišćivala.....	53
6.3.1	Fotokatalitička razgradnja imidakloprida .....	53
6.3.2	Fotokatalitička razgradnja metilenskog modrila.....	56
<b>7</b>	<b>ZAKLJUČAK.....</b>	<b>59</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>60</b>

# 1 UVOD

Kružni tok vode u prirodi i njeno postojanje na Zemlji u sva tri agregatna stanja omogućili su nastanak planeta Zemlje i razvoj svih živih bića. U današnje vrijeme voda je potrebna u svim industrijskim, komercijalnim, poljoprivrednim i kućanskim aktivnostima. Pritom nastaju otpadne vode koje se raznim postupcima pročišćavaju i zatim ispuštaju u vodotoke. Brojnim zakonskim regulativama u svrhu zaštite okoliša potrebno je održavati dobro kemijsko stanje površinskih i podzemnih voda. Tehnologije obrade otpadnih voda na pročišćivačima uklanjaju onečišćujuće tvari i zadovoljavaju postojeće zakonske okvire. Ipak, voda koja se ispušta iz uređaja za obradu otpadnih voda nije u potpunosti pročišćena. U njoj zaostaju brojne štetne tvari poput deterdženata, pesticida, ugljikovodika, spojeva sadržanih u kozmetičkim preparatima, metala, nemetala, prirodnih ili sintetskih hormona, radioaktivnih i farmaceutskih spojeva. Iako su nabrojene tvari prisutne u vodi u vrlo malim koncentracijama, vrlo lako se akumuliraju u okolišu te zbog široke upotrebe predstavljaju prijetnju za održivost kvalitete okoliša, voda i zdravlja ljudi. Zbog toga je potrebno razvijati nove tehnologije koje će takva onečišćivala uklanjati poput fotokatalize, napredne oksidacijske tehnologije za obradu vode koja koristeći ultraljubičasto zračenje ili zračenje vidljivog dijela elektromagnetskog spektra, atmosferski kisik, vodu i fotokatalizator razgrađuje onečišćivala prisutna u niskim koncentracijama.

Primjerice, pesticidi su zaštitna sredstva za uklanjanje štetočina i zaštitu usjeva. Pretežito su sintetičke toksične tvari koje se vrlo lako akumuliraju u okolišu. Zbog svoje perzistentnosti predstavljaju značajan ekološki problem, posebice zbog onečišćenja površinskih i podzemnih vodenih tokova. Uz poljoprivredu, tekstilna industrija u kojoj se koriste brojna bojila izvor je velikog opterećenja otpadnim vodama. Tekstilnom industrijom stvara se i velika količina otpada kojeg treba zbrinuti. Vuna je najzastupljenije životinjsko vlakno korišteno za tekstilne materijale, no nije sva vuna upotrebljiva kao tekstilno vlakno, stoga je potrebno razraditi i ostale mogućnosti upotrebe ostale vune kako bi se spriječio nastanak otpada. Fotokatalitičkoj razgradnji podliježu pesticidi i bojila koji apsorbiraju zračenje ultraljubičastog ili vidljivog dijela spektra kada su joj izloženi. Također, fotokataliza se može koristiti kao predtretman za obradu

otpadnih voda tekstilne industrije nakon bojenja tekstila ili kao posttretman na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda.

Cilj diplomskog rada je ispitati učinkovitost uklanjanja pesticida i bojila u vodama hibridnim fotokatalitičkim sustavom. Hibridni reaktor sastoji od filcanih uzoraka otpadne vune na kojima je imobiliziran fotokatalizator. Kroz reaktor kontinuirano cirkulira modelna otopina onečišćivala. Pri uvjetima umjetnog i prirodnog izvora sunčeva zračenja pratila se fotokatalitička degradacija insekticida imidakloprida te bojila metilenskog modrila.

## 2 FOTOKATALIZA

Napredne tehnologije za obradu voda uključuju kemijske, fizikalne ili kemijsko-fizikalne procese kojima se uklanjaju organska i anorganska onečišćenja raznih struktura i svojstava. Napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced oxidation processes* AOP) pripadaju kemijski naprednim tehnologijama u kojima se zahvaljujući oksidacijskim reakcijama uklanjaju organska i anorganska onečišćivala [1]. AOP tehnologija za obradu voda podrazumijeva zeleni, alternativni pristup uklanjanju onečišćivala iz vode gdje u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature uz prisutnu energiju (kemijsku, električnu ili energiju zračenja) nastaju reaktivni međuprodukti koji razgrađuju prisutna onečišćivala [2]. Napredni oksidacijski procesi temelje se na stvaranju snažnih oksidirajućih radikalnih vrsta koji imaju vrlo razvijenu reaktivnost prema širokom rasponu mikroonečišćivala [1]. Fentonov proces i Fentonu slični procesi, ozonoliza, elektrokemijska i mokra oksidacija, radioliza vode, sonokemijski procesi, visokonaponski električni izboj i fotokatalitički procesi ubrajaju se u održive i ekonomski prihvatljive AOP tehnologije s dokazanom učinkovitošću prilikom uklanjanja onečišćenja iz vode [2]. Napredni oksidacijski procesi dosad su implementirani na brojnim objektima za obradu površinskih, podzemnih i otpadnih voda [1].

Fotokatalitička oksidacija ili fotokataliza je AOP tehnologija za obradu voda koja koristeći sinergijsku interakciju svjetlosnog zračenja, katalizatora i oksidacijskih spojeva razgrađuje prisutna onečišćivala u vodi [3]. Razvitak ove metode započeo je 1972. godine dizajniranjem nove vrste elektrokemijskih ćelija koja se sastoji od titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) i platinasto crne (Pt-crne) elektrode koje izazivaju fotolizu vode korištenjem vidljive svjetlosne energije [1]. Za provođenje fotokatalize potrebna je energija ultraljubičastog (eng. *Ultraviolet UV*) ili vidljivog (eng. *Visible Vis*) dijela spektra, atmosferski kisik, voda i fotokatalizator. Metoda je ekološki prihvatljiva zbog upotrebe sunčeve energije kao izvora elektromagnetskog zračenja, niske potrošnje energije, odsutnosti buke te se za oksidaciju ne koriste tvari štetne za okoliš kao npr. hipoklorit, peroksid ili ozon [3]. Uz navedeno, prednosti fotokatalize su rad pri niskim temperaturama, niski troškovi, mineralizacija onečišćivala i mogućnost oksidacije niskih koncentracija onečišćivala. Pogodna je za uklanjanje dušikovih ( $\text{NO}_x$ ) i sumpornih oksida ( $\text{SO}_x$ ), hlapljivih organskih spojeva (VOC), ugljičnog monoksida (CO), ozona

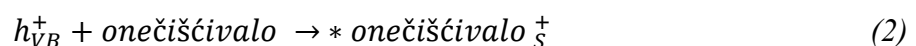
(O<sub>3</sub>), sumporovodika (H<sub>2</sub>S), amina, tiola, industrijskih i farmaceutskih spojeva, toksina, hormona, teških metala, patogenih mikroorganizama, neugodnih mirisa u fluidu [1], [3]. Fluidi su tekuće i plinovite tvari stoga je fotokatalizu moguće provoditi za pročišćavanje zraka i voda. Svoju primjenu fotokatalitička oksidacija pronašla je u postrojenjima za obradu otpada i voda, fermentacijskim procesima, kemijskoj industriji bojila i premaza, prehrambenoj industriji [1], [4]. Također, fotokataliza se može koristiti kao predtretman za obradu otpadnih voda tekstilne industrije nakon bojenja tekstila što povećava učinkovitost uklanjanja za 40% ili kao posttretman za obradu efluenta s UPOV-a [1].

## 2.1 Heterogena fotokataliza

Fotokatalitička oksidacija može biti homogena ili heterogena. U homogenoj, fotokatalizator i otopina su istoj fazi, tj. poluvodič (fotokatalizator) je otopljen u otopini dok su u heterogenoj poluvodič i otopina u različitim fazama. Stoga, fotokataliza se može provoditi u plinovitoj fazi, čistoj organskoj tekućoj fazi ili vodenoj otopini [2]. Heterogena fotokataliza je napredni oksidacijski proces u kojem površina krutog poluvodiča potiče reakcije nakon zračenja kvantom energije  $h\nu$  koji je jednak ili veći od zabranjenje zone poluvodiča [5]. Takva energija pobuđuje elektrone poluvodiča na valentnoj vrpici u vodljivu vrpicu pri čemu na valentnoj vrpici zaostaje pozitivno nabijena šupljina/rupa [2]. To omogućuje formiranje elektron-šupljina parova koji su uključeni u sve daljnje reakcije (1) [6]:



gdje je  $h_{VB}^+$  šupljina pozitivnog naboja stvorena na valentnoj vrpici, a  $e_{CB}^-$  je pobuđeni elektron u vodljivom pojasu [6]. Stvoren pozitivan naboj kreće se k površini poluvodiča gdje se prenose na adsorbirano onečišćivalo prema mehanizmu A (2) [6]:



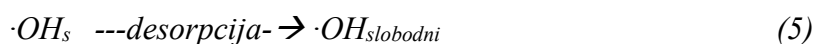
ili se prenose na adsorbirane molekule vode stvarajući hidroksilne radikale ( $\cdot\text{OH}$ ) prema mehanizmu B (3) [6]:



Mehanizmom A dogodila se izravna oksidacija gdje se onečišćivalo snažno adsorbira na površinu poluvodiča što se naziva izravnom fotokatalizom. Stoga, mehanizmom B opisuje se neizravna oksidacija pri kojoj se stvaraju hidroksilni radikali ( $\cdot OH_S$ ) koji će kasnije reagirati s onečišćivalom [6]. Iako se mehanizmom B ne događa direktna oksidacija na površini poluvodiča, to ne znači da će proces razgradnje onečišćivala biti sporiji. Dapače, često je indirektna fotokataliza brža [6]. Hidroksilni radikali mogu reagirati s onečišćivalom dok su adsorbirani na površini fotokatalizatora (4) [6]:

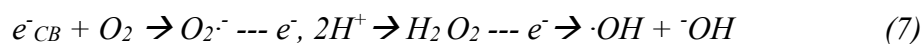


ili nakon desorpcije kada reagiraju kao slobodni hidroksilni radikali u otopini (5,6) [6]:



Mehanizam B vrijedi za onečišćivala koja će se slabo adsorbirati na površinu poluvodiča pa će oksidirani produkt nastati u tekućoj ili plinskoj fazi pri čemu se može zanemariti blokiranje aktivne površine poluvodiča.

Međutim, hidroksilni radikali stvaraju se i redukcijom pobuđenih elektrona u vodljivom pojasu ( $e_{CB}^-$ ) s oksidiranim produktom (7) [6]:



Nastali radikali  $\cdot OH$  i  $\cdot OH$  su izuzetno reaktivni (+2,8 eV), brzo i neselektivno reagiraju s organskim onečišćivalima razgrađujući ih do konačnih željenih produkata vode ( $H_2O$ ) i ugljičnog dioksida ( $CO_2$ ) koji ne predstavljaju opterećenje za okoliš [3]. Teorijski, prikazane reakcije heterogene fotokatalize mogu se opisati kroz pet koraka [2], [3]:



1. prijelaz reaktanta u tekuću fazu,
2. adsorpcija reaktanta na površinu fotokatalizatora,
3. redoks reakcije u adsorbiranoj fazi,
4. desorpcija nastalog produkta s površine fotokatalizatora,
5. otpuštanje nastalog produkta u tekuću fazu.

Za uspješnu fotokatalitičku razgradnju potrebno je zadovoljiti faktore: količina katalizatora, veličina i struktura fotokatalizatora, koncentracija onečišćivala, pH vrijednost, količina anorganskih iona, temperatura. Pri heterogenoj fotokatalizi pH može značajno utjecati na učinkovitost postupka, budući da može promijeniti površinski naboj fotokatalizatora [1]. Organski spojevi pri temperaturi od 20 do 80°C postižu najveću učinkovitost razgradnje, a zasićenje anorganskim spojevima koji se mogu adsorbirati na površini fotokatalizatora smanjuju učinkovitost [7].

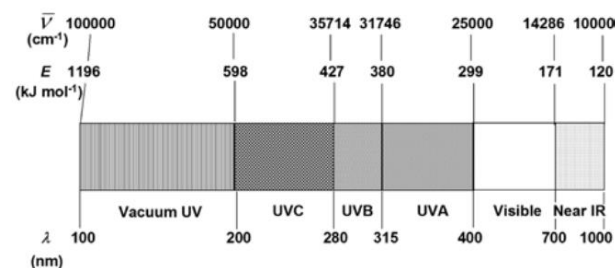
## 2.2 Fotokatalizatori

Poluvodiči koji sudjeluju u fotokatalitičkim reakcijama nazivaju se fotokatalizatori. Općenito, katalizatori su tvari koji ubrzavaju kemijske reakcije koji ulaze u međureakcije s reaktantima. Katalizator može ubrzati samo one reakcije koje se mogu odvijati i bez dodatka katalizatora i nakon kemijske reakcije mora ostati kemijski nepromijenjen. Katalizator može ubrzati neku određenu reakciju što ne znači da je katalizator neke druge kemijske reakcije. Fotokatalizator će nakon apsorpcije kvanta zračenja u pobuđenom stanju sudjelovati u kemijskim pretvorbama reaktanta pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti [2]. Povećanjem količine fotokatalizatora povećava se broj aktivnih mjesta na površini čime se razgradnja onečišćivala ubrzava. Masa fotokatalizatora u fotokatalitičkim procesima je od 0,1 do 10,0 mg ovisno o strukturi i vrsti katalizatora [2]. Poluvodički materijali moraju imati sposobnost simultanog adsorbiranja dvaju reaktanata, odgovarajuću strukturu vrpce pogodnu oksidacijskim radikalima, otpornost na koroziju, netopljivost u vodi, selektivnost, biti kemijski i biološki inertni i ekonomski isplativi [2], [3]. Fotokatalitički materijali mogu se sintetizirati korištenjem različitih metoda poput sol-gel procesa, elektrokemijske, hidrotermalne i solvotermalne sinteze. Preporuka je nanositi fotokatalitička sredstva na velike površine odgovarajućom debljinom sloja pri kojoj se sve nanosene čestice mogu osvijetliti. Tako upotrebljeni

fotokatalizatori posjeduju mnoga poželjna svojstva kao što je samočišćenje i antimikrobna aktivnost zbog čega se mogu koristiti u mnogim industrijskim i komercijalnim primjenama [1].

### 2.2.1 Fotokatalizatori aktivni u području UV zračenja

Ultraljubičasto zračenje pokriva raspon valnih duljina između rendgenskih zraka i vidljivog područja elektromagnetskog spektra, tj. od 4 do 400 nm uz raspon energije 300 do 600 kJ/mol [1], [8]. Slika 1 prikazuje elektromagnetski spektar u rasponu od 100 do 1000 nm [1]. Raspon spektralnog područja od UV interesa za obradu vode utemeljene na UV svjetlu za onečišćivače okoliša i uklanjanje patogenih mikroba je područje UV-C (200-280 nm), gdje se nalaze mnogi kemijski spojevi, DNA i vodikov peroksid koji apsorbiraju UV zračenje [1].



Slika 1 Elektromagnetski spektar zračenja u rasponu od 100 do 1000 nm [1]

Najznačajniji fotokatalizatori u UV području su oksidi prijelaznih metala, npr. titan dioksid ( $\text{TiO}_2$ ), cinkov oksid ( $\text{ZnO}$ ), cirkonijev oksid ( $\text{ZrO}_2$ ), kasiterit ( $\text{SnO}_2$ ), cerijev oksid ( $\text{CeO}_2$ ) [2].

Titan dioksid posjeduje izvrsno fotokatalitičko djelovanje koje se koristi za razgradnju velikog broja organskih i anorganskih onečišćivala. U heterogenoj fotokatalizi s titan dioksidom stvaraju se reaktivni hidroksilni i superioksidni radikali koji pokreću oksidaciju većine organskih tvari u vodi i zraku. Suspenzije  $\text{TiO}_2$  učinkovito djeluju u fotokatalizi za pročišćavanje otpadnih voda.  $\text{TiO}_2$  se smatra učinkovitim, ekonomski povoljnim i vrlo stabilnim poluvodičkim fotokatalizatorom, široko korištenim u tehnologiji obrade površinskih, podzemnih i otpadnih voda [9]. Katalizatori na bazi

titanovog dioksida imaju jedinstvena strukturna, morfološka i fotokatalitička svojstva kao što su visoka kristaličnost, velika aktivna površina, velika gustoća površine, porozna struktura, mala veličina kristala zbog čega povećavaju aktivnost fotokatalize [12], [3]. TiO<sub>2</sub> ima različite stabilne alotropske oblike s visokom aktivnošću pod UV svjetlom s mogućnošću premazivanja u tankom sloju na različitim površinama [10]. Alotropске modifikacije TiO<sub>2</sub> su anatas, rutil i brukit pri čemu je anatas najkorištenija modifikacija [2]. Međutim, na njegovu učinkovitost, odnosno aktivaciju utječe i mogućnost apsorpcije elektromagnetskog zračenja. TiO<sub>2</sub> apsorbira samo mali dio elektromagnetskog spektra do 390 nm što isključuje apsorpciju u Vis području [1]. Zbog toga je ukupna učinkovitost fotona od strane TiO<sub>2</sub> ograničena rekombinacijom elektrona-šupljina parova, pri čemu dolazi do rasipanja fotona zbog fizičkih svojstva TiO<sub>2</sub> koja ograničavaju apsorpciju fotona s UV-A ili većom energijom [5]. Uspješnost fotokatalitičkih procesa ovisi o količini, veličini i strukturi fotokatalizatora. Koncentracija TiO<sub>2</sub> pokazuje linearnu proporcionalnu ovisnost o brzini reakcije fotokatalitičkog procesa, sve dok količina TiO<sub>2</sub> ne pređe određenu razinu zasićenosti. Tada se s vremenom učinkovitost fotokatalize smanjuje na što utječe dizajn i dimenzije reaktora [1]. Na brzinu fotokatalitičkih reakcija utječe i debljina sloja nanesenog katalizatora. Vrijednost pH ima značajan utjecaj na površinska svojstva TiO<sub>2</sub>, a pogoduje mu kiseli pH [9].

### **2.2.2 Fotokatalizatori aktivni u području UV i vidljivog zračenja**

Fotokataliza izazvana UV zračenjem vrlo je učinkovita za razgradnju mnogih nečistoća u vodi, ali ona također ima ograničenja. Fotokatalizatoru titan dioksidu, vrste anatas potrebna je energija zabranjene zone od 3,2 eV što uključuje sunčevu energiju iz ultraljubičastog dijela spektra, ali ne dopušta apsorpciju vidljive svjetlosti, a čitav solarni spektar sastoji se od samo 4 do 5% UV zračenja [1]. Kako bi se proširilo područje za apsorpciju svjetlosti prema vidljivoj svjetlosti koje čini oko 45% cijelog sunčevog spektra, nemetali i plemeniti metali koriste se za sužavanje pojasa između konvencionalnog fotokatalizatora [1]. Vidljivo područje odgovara valnim duljinama od 400 do 700 nm kojem odgovara raspon energije 150 do 300 kJ/mol [8]. U prethodnim istraživanjima najviše su obrađene metode poboljšanja fotokatalizatora titan dioksida metodom dopinga. Svrha poboljšanja je postizanje proširenja apsorpcijskog spektra TiO<sub>2</sub> za zračenje kvantom energije i time povećanje vremena rekombinacije fotoinduciranih

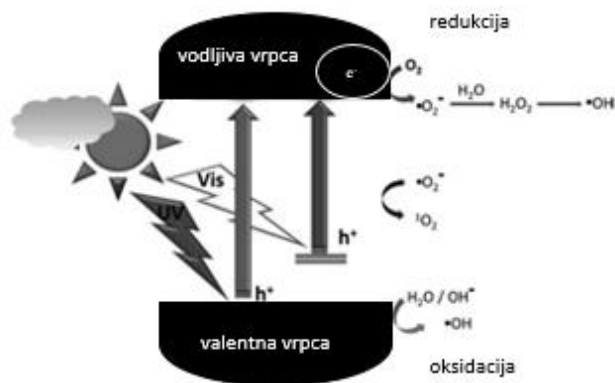
elektron-šupljina parova omogućujući aktiviranje  $\text{TiO}_2$  u vidljivom dijelu spektra [1]. Metoda dopinga uključuje primjesu  $\text{TiO}_2$  s metalnim elementima kao što su bakar, željezo i nikal ili nemetalnim elementima kao što su dušik, ugljik i vodik. Osim dopinga, senzibilizacija je još jedna moguća metoda za proširenje apsorpcijskog spektra  $\text{TiO}_2$  prema vidljivom području [11]. Fotokatalitički kompoziti se obično sastoje od dva različita poluvodička spoja koji opskrbljuju materijal s nejednakim zavojem, pogodnim za induciranje dugog vremena rekombinacije za elektron-šupljina par. Fotoinducirani elektroni mogu se akumulirati na vodljivom materijalu što će pospješiti odvajanje elektrona i šupljine, a u međuvremenu će poboljšati reakcije s više elektrona kako bi se ubrzalo potpuno raspadanje organskih onečišćivala. Nanočestice od plemenitih metala tipični su vodljivi materijali uz grafen i njegove okside te ugljikove nanocjevčice (eng. *Carbon nanotubes*, CNT) [6].

Nanokompozitni sustav ugljikovih nanocjevčica s titan dioksidom ( $\text{CNT@TiO}_2$ ) korišten je u brojnim istraživanjima s ciljem poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti u Vis spektru zračenja. Ugljikove nanocjevčice zbog velike specifične površine pogoduju stvaranju radikala koji se u prisutstvu CNT slobodno kreću po površini i time olakšava stvorenoj šupljini pozitivnog naboja na valentnoj vrpici poluvodiča ( $h\nu_B^+$ ) migraciju k površini i reakciju s onečišćivalom [5].  $\text{CNT@TiO}_2$  kompozitni materijali proizvode se različitim metodama mehaničkim miješanjem  $\text{TiO}_2$  i CNT, sol-gel sintezom  $\text{TiO}_2$  u prisutnosti CNT, elektrospinning metodom, elektroforetskim taloženjem i kemijskim prevlačenjem iz parne faze. Fizikalna svojstva kompozitnih materijala razlikuju se obzirom na metodu pripreme. Elektroforetskim taloženjem i kemijskim prevlačenjem dobiva se jednolik premaz  $\text{TiO}_2$  na CNT, ali priprema je zahtjevna, skupa, zahtjeva specijaliziranu opremu, teško je kvantificirati omjer kompozitnih spojeva. Zato se najčešće koristi sol-gel metoda u tekućem mediju. Prednosti sol-gel metoda su: visoka čistoća, dobra homogenost i glatkoća prevlake  $\text{TiO}_2$ , laka izvodljivost i mogućnost nanosa na velikim površinama. Tako pripremljen, CNT zbog svojih površinskih svojstava povećava fotokatalitičku aktivnost do 12,8 % u odnosu na  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator [5].  $\text{CNT@TiO}_2$  nanokompozit primjenjuje se za pročišćavanje kontaminirane vode i zraka heterogenom fotokatalizom. Takvim tretmanom moguće je ukloniti razna biološka, anorganska i organska onečišćivala te mikroonečišćivala iz skupine pesticida i farmaceutika.

Nanokompozitni sustav paladij na ugljiku s titanovim dioksidom ( $\text{TiO}_2@\text{Pd}/\text{C}$ ) također omogućava fotokatalitičku razgradnju korištenjem vidljivog dijela spektra. Paladij se ubraja u plemenite metale povoljnih svojstava koji mu omogućuju interakciju s oksidima na površini fotokatalizatora. Paladij je korišten kao primjesa u nanokompozitima s titan dioksidom i grafenom budući da su dobiveni nanokompoziti nisko toksični, sigurni i fotokatalitički stabilni [12]. U prethodnim istraživanjima dokazana je poboljšana fotokatalitička razgradnja metilenskog modrila pri čemu se zabranjena zona  $\text{TiO}_2$  sužavala postepenim dodavanjem paladija [13]. Ovaj kompozitni sustav postiže veću fotokatalitičku aktivnost u usporedbi sa komercijalnim  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatorima [14].

### **2.3 Modeli razgradnje**

U fotokatalitičkom procesu poluvodički metalni oksid izložen je svjetlosnoj energiji. Ako je energija koja se daje materijalu jednaka ili veća od zabranjenjene zone poluvodiča, pobuđuju se elektroni u valentnoj vrpici i premještaju se na valentnu. Tako se formiraju elektron-šupljina parovi koji putuju do površine materijala gdje mogu reagirati s adsorbiranim spojevima. Pobuđeni elektron u vodljivom pojasu reagira s atmosferskim kisikom stvarajući superoksidni radikal. Pritom, šupljina pozitivnog naboja stvorena na valentnoj vrpici oksidira vodu stvarajući hidroksilni radikal. Radikali mogu reagirati s organskim spojevima dobivajući nusprodukte koji pod produljenim izlaganjem visokoenergetskom UV zračenju mogu biti mineralizirani u ugljični dioksid, vodu i anorganske ione poput nitrata i sulfata [1]. Opisan mehanizam prikazan je slikom 2.



Slika 2 Mehanizam procesa fotokatalize

Kinetika razgradnje onečišćivala zasniva se Langmuir-Hinshelwood (L-H) modelu s pretpostavkama:

1. ograničena mjesta adsorpcije na površini,
2. provodi se jednoslojna adsorpcija,
3. nema interakcija između molekula nakon adsorpcije.

Izražava se kao: 
$$\frac{dC}{dt} = \frac{K_{ads}K_L C}{1+K_L} \quad (8)$$

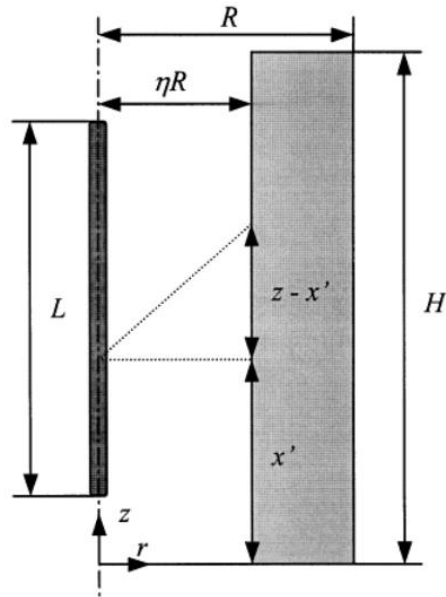
gdje je  $dC/dT$  stopa stvaranja adsorpiranih molekula,  $k_{ads}$  je prividna konstanta brzine (maksimalna stopa),  $K_L$  je Langmuirova adsorpcijska ili desorpcijska konstanta i  $C$  je koncentracija reaktanta [1]. Prema L-H modelu, brzina reakcije ovisi o površini i koncentraciji reaktanata. Brzina raste pri većim koncentracijama reaktanata i na većim površinama. Pretpostavke modela opisuju ravnotežu između adsorpcije i desorpcije. Naime, molekula može adsorbirati na neko mjesto na površini fotokatalizatora samo ako je to mjesto prazno ili je mjesto oslobođeno nakon desorpcije druge molekule. Međutim, model nema parametar koji može objasniti razgradnju neadsorbiranih onečišćenja na površini katalizatora. Također ne može objasniti utjecaj fotonskog toka na brzinu reakcije s modelom, iako Langmuirova konstanta ovisi o intenzitetu svjetlosti. Razlučiti mehanizam fotooksidacijskih procesa nije lako jer ima mnogo parametra koje treba uzeti

u obzir uključujući protok fotona, koncentraciju onečišćivala, pH otopine, količinu fotokatalizatora, specifičnu adsorpciju kontaminanata [1]. Ovisno o količini adsorbiranih onečišćivala na površini katalizatora, brzina reakcije proporcionalna je koncentraciji onečišćivala gdje za razrijeđene sustave vrijedi  $c < 10^{-3}$  M,  $Kc \ll 1$  [2]. Za koncentracije veće od  $5 \times 10^{-3}$  M,  $Kc \gg 1$  brzina reakcije dostiže svoju najveću vrijednost uslijed zasićenja površine katalizatora i ne ovisi o koncentraciji onečišćivala [2].

## 2.4 Fotokatalitički reaktor

Dizajn fotokatalitičkih reaktora igra veliku ulogu u smanjenju troškova procesa. Postoje cjevasti fotokatalitički reaktor s cirkulacijskim načinom, cijevni fotoreaktor obložen poluvodičem i šaržni fotokatalitički reaktor. Dizajn fotokatalitičkog reaktora s niskom cijenom ili zamjena skupih komponenata fotokatalitičkog reaktora može znatno umanjiti troškove. Iskorištavanje solarne energije kao izvora za proces fotokatalizne degradacije značajno povećava učinkovitost i time se uklanja potreba za korištenje umjetnog izvora ultraljubičastog svjetla u tradicionalnim fotokataliznim reaktorima. Nadalje, modifikacija fotokatalizatora s odgovarajućim dodacima omogućava aktiviranje vidljivom svjetlošću i poboljšava fotokatalitičku učinkovitost. Stoga razvoj fotokatalitičkih reaktora korištenjem sunčevog zračenja ekološki prihvatljivija, isplativija i učinkovitija varijanta. Detaljna analiza potrošnje energije i operativni troškovi te prednosti fotokatalitičkih reaktora moraju biti temeljito istraživani prije njegove komercijalizacije. Hibridni sustav za obradu voda sastoji se od kontinuiranog fotokatalitičkog sustava suspenzije i uronjenog šupljeg vlakna membranskog mikro-ultrafiltera. Takav sustav postigao je učinkovito pročišćavanje otpadne vode [1].

Proces ovisi o geometriji fotokatalitičkih reaktora. U skladu s prethodno izrađenim reaktorima koji su polučili uspješne rezultate u degradaciji pesticida fotokatalizom dan je matematički model koji se lako može koristiti za oblikovanje i dizajn fotoreaktora za učinkovitu razgradnju organskih mikroonečišćivala. Shematski prikaz geometrije prstenastog fotokatalitičkog reaktora prikazana je na slici 3 [15].



Slika 3 Geometrija prstenastog fotokatalitičkog reaktora [15]

Cilindrično simetrična geometrija omogućuje dvodimenzionalnu analizu duž  $(r, z)$  ravnine. Ovakav tip reaktora naziva se anularni s pripadajućim dimenzijama: vanjski polumjer  $R$ , unutarnji polumjer  $\eta R$  i duljina  $H$ . U aksijalnom središtu reaktora smještena je cilindrična UV žarulja duljine  $L$ . Matematičko modeliranje fotokatalitičkog reaktora uključuje najmanje četiri podmodela: model emisije zračenja, model raspršivanja i apsorpcije zračenja, model dinamike fluida (hidrodinamika) i kinetički model [15].

Emisija zračenja dobivena od cilindrične UV svjetiljke modelira se pomoću linearnog izvora Model sferne emisije (LSSE) Jacoba i Dranoffa [15]. Ovaj model smatra da je svjetiljka linijski izvor i svaka točka na liniji emitira zračenje u svakom smjeru i izotropno. Nadalje, pretpostavlja se da je zračenje koje svaka točka žarulje emitira konstantno duž aksijalne duljine svjetiljke. Svjetiljke koje daju umjetne izvore UV zračenja za fotokatalitičke reaktore velikih razmjera uglavnom su cilindričnog oblika s velikim omjerom duljine i polumjera. U prstenastom fotokatalitičkom reaktoru nalazi se svjetiljka u središtu reaktora. Nema apsorpcije zračenja, raspršenja ili emisije u prostoru između svjetiljke i unutrašnje stijenke reaktora. Intenzitet incidentnog zračenja koji ulazi u unutrašnju stijenku anularnog reaktora može se zapisati na sljedeći način (9) [15]:



$$I_{(\eta R), z^*} = \frac{S_1}{4\pi\eta R} \left\{ \arctan \left[ \frac{\beta}{2} (2\alpha z^* - \alpha + 1) \right] - \arctan \left[ \frac{\beta}{2} (2\alpha z^* - \alpha - 1) \right] \right\} \quad (9)$$

gdje je  $S_1$  emisija zračenja žarulje,  $\eta R$  unutarnji polumjer,  $\alpha$  i  $\beta$  geometrijski parametri anularnog reaktora, a  $z^*$  bezdimenzionalna aksijalna koordinata za koje vrijedi (10-12) [15]:

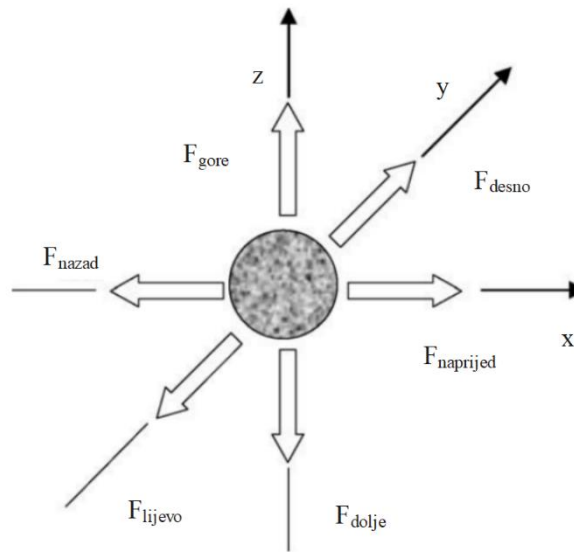
$$\alpha = \frac{H}{L} \quad (10)$$

$$\beta = \frac{L}{\eta R} \quad (11)$$

$$z^* = \frac{z}{H} \quad (12)$$

Jednadžba 9 pokazuje da protok fotona na unutarnjoj stijenci reaktora nije ujednačen duž smjera  $z$  [15]. Jednadžba razmatra samo fotone koje emitira svjetiljka, stoga ne uključuje zračenje dobiveno efektom raspršivanja koji se odvija u reakcijskom prostoru.

Model apsorpcije i raspršivanja zračenja pretpostavlja da su fotoni koji pobuđuju reakcije u fotokatalitičkim reaktorima apsorbiraju samo čvrste fotokatalitičke čestice. Kad se usporedi koeficijent apsorpcije ( $m^{-1}$ ) u raspon UVA/UVB  $TiO_2$  suspenzije pretpostavka najčešće vrijedi za mnoga onečišćivala koje apsorbiraju UV (npr. pesticidi). To je zato što je njihova koncentracija u ppm veličini ili manjoj, a koncentracija fotokatalizatora je 2 do 3 reda veličina veća [15]. Zbog toga se apsorpcija fotona pomoću onečišćivala često može zanemariti. Posljedično, može se zanemariti međuovisnost napretka reakcije i prigušenja zračenja jer apsorpcijske vrste ne podliježu promjenama koncentracije. Zbog toga intenzitet incidentnog zračenja može se odrediti neovisno o materijalnoj bilanci. Polje zračenja u reakcijskom prostoru modelira se koristeći model šest tokova prikazanog na slici 4 [15].



*Slika 4 Model šest tokova rasipanja svjetlosti sa čestica fotokatalizatora*

Prema modelu sitne čestice fotokatalizatora raspršene su jednoliko po cijelom volumenu reaktora te do izražaja uz apsorpciju upadnog zračenja dolazi i do raspršenja zračenja sa sferičnih čestica [2]. Pretpostavke ovog modela su sljedeće: fotoni su raštrkani nasumično u šest glavnih smjerova, reakcijska tekućina ne apsorbira zračenje, čestice fotokatalizatora raspoređene su jednoliko po cijelom volumenu reaktora, fotoni se raspršuju ili apsorbiraju nakon sudaranja čestica, a rasipanje slijedi put jednog od šest pravaca kartezijevih koordinata [15]. U slučaju reaktora s imobiliziranim katalizatorom, raspršenje nije značajno te se prilikom dimenzioniranja reaktora uzima u obzir apsorpcija ulaznog zračenja u sloju ili tankom filmu fotokatalizatora pri čemu je cijela njegova površina jednoliko osvjetljena [2]. Za cilindrični, neravnomjerno i ne-ortogonalno ozračen fotoreaktor potrebno je doraditi model šest tokova. Tako fotoni koje emitira UV lampa i koji dopiru do unutrašnje stijenke anularnog reaktora mogu promijeniti smjer putovanja i ući u reaktor okomito na unutarnju stijenku ili fotoni mogu putovati azimutnim smjerom. Intenzitet upadnog zračenja ( $I_0$ ) je približno konstanta za aksijalnu duljinu i debljinu stijenke reaktora te je prosječna putanja raspršenih fotona u aksijalnom smjeru prije nego što se apsorbiraju uvijek puno manja od debljine stijenke reaktora. Prema tome, intenzitet incidentnog zračenja može se smatrati intenzitetom upadnog zračenja [15].

Hidrodinamički model pretpostavlja jednoliku raspodjelu čestica fotokatalizatora unutar fluida, dok koncentracija krutih tvari nije tako visoka da uzrokuje znatne promjene u reološkim svojstvima. Stvaranje mjehurića plina je ograničeno, a utjecaj gradijenata brzine na radijalnu raspodjelu čestica zanemarivo. Pod pretpostavkom o ustaljenom, jednosmjernom, nestlačivom, kontinuiranom protoku pod potpuno razvijenim laminarnim režimom strujanja u prstenastom fotoreaktoru, raspodjela brzine za Newtonski fluid s konstantnim fizičkim svojstvima dana je jednadžbom (13) [15]:

$$v_z = \frac{2Q}{\pi R^2 \left[ (1-\eta^4) - \frac{(1-\eta^2)^2}{\ln(1/\eta)} \right]} \times \left[ 1 - (r^*)^2 + \left( \frac{1-\eta^2}{\ln(1/\eta)} \right) \ln r^* \right] \quad (13)$$

gdje je  $Q$  volumetrijska brzina protoka kroz reaktor,  $r^*$  bezdimenzionalna radijalna koordinata,  $\eta$  omjer unutarnjeg radijusa i vanjskog radijusa reaktora. Kod reaktora s neprekidnim protokom, učinkovitost fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  je povezana s hidrodinamikom i razmatranjem protoka jer su za dostupnost svjetlosti potrebni manji promjeri reaktora [1]. U fotokatalitičkim procesima s kontinuiranim protokom, radijalni difuzni tok može se zanemariti jer reakcija nikada nije prebrza [15].

Kinetika razgradnje onečišćivala zasniva se Langmuir-Hinshelwood (L-H) modelu. Generalizirana jednadžba za anularni reaktor dana je jednadžbom (14) [15]:

$$-r_j = k_t (e_{r,z}^a)^m c_j^n \quad (14)$$

gdje je  $k_T$  konstanta koja uzima u obzir sve ostale faktore koji mogu utjecati na ukupni kvantni prinos s izuzetkom koncentracije supstrata. Lokalna snaga supstrata izražena je  $c_j$ ,  $e^a$  je lokalna volumetrijska brzina apsorpcije fotona (eng. local volumetric rate of photon absorption LVRPA),  $r$  i  $z$  su koordinate,  $m$  i  $n$  bezdimenzionalne veličine redosljeda reakcije s obzirom na LVRPA ( $m$ ) i koncentraciju supstrata ( $n$ ). Jednadžba ne uključuje učinak reakcijskih intermedijara budući da većinom primjena fotokatalitičke detoksikacije uključuje lako onečišćenu vodu u kojoj djeluju međuprodukti koji se mogu zanemariti. Međutim, ako intermedijari utječu na kinetiku razaranja primarnog supstrata, ovi učinci vidjeti će se samo kada je koncentracija primarnog supstrata znatno smanjena

blizu kraja strmijeg dijela krivulje degradacije (npr. 70% konverzije). U ovoj situaciji, sadašnja kinetička jednačba vrijediti će samo za djelomičnu pretvorbu primarnog supstrata. Temeljena na L-H modelu jednačba 14 u slučaju kada je koncentracija supstrata koje treba oksidirati (npr. pesticidi) niska (ppm raspon ili ispod), jednačba brzine L-H svodi na jednačbu kinetičke brzine pseudo prvog reda kao što je uobičajeno u heterogenoj fotokatalizi za koju vrijedi (15) [2],[15]:

$$c(t) = c(0)e^{-kt} \quad (15)$$

gdje je  $c(t)$  koncentracija supstrata u vremenu  $t$ ,  $c(0)$  početna koncentracija,  $k$  konstanta brzine reakcije i  $t$  vrijeme. Kao što je općenito poznato iz kinetike heterogenih reakcija, procesi difuzije mogu imati značajan utjecaj na brzinu reakcije. Međutim, takva ograničenja difuzije obično su zanemarena prethodnim istraživanjima. Stoga se procesi difuzije moraju uzeti u obzir za dizajn sustava za ispitivanje fotoaktivnosti [16].

### **3 VUNA KAO NOSAČ FOTOKATALIZATORA**

Vuna je prirodno proteinsko keratinsko vlakno životinjskog podrijetla. Ovcu kao domaću životinju čovjek je pripitomio prije više od 10 tisuća godina u prehrambene svrhe u vidu dobivanja mlijeka i mesa te u tekstilnoj uporabi za dobivanje krzna za odjeću [17]. Otpadna vlakna vune služila su kao ležaj ili kao materijal koji se dodaje u ležajeve, pokrivala i odjeću u svrhu utopljanja. Ovčje runo je naziv za cjeloviti dlačni pokrivač ovce [18]. Vunena vlakna poznata su kao superioran tekstilni materijal zbog svoje lakoće, topline, mekoće i glatkoće [19]. U današnje vrijeme vuna je najčešće korišteni tekstilni materijal životinjskog podrijetla. Prilikom prerade vuna i otpadne vode od čišćenja mogu postati korisna sirovina ili neadekvatnim tretiranjem predstavljaju opterećenje za okoliš. Otpadna vuna je sva vuna koja se odbacuje. Otpad dobiven šišanjem ovaca predstavlja sirovu otpadnu vunu. U Republici Hrvatskoj prema Državnom zavodu za statistiku rezanjem ovaca u 2005. godini dobiveno je 724 t sirove vune [20]. Zaključeno je da su utjecaji čišćenja domaće vune na okoliš isti kao i utjecaji na okoliš dobiveni normalnim funkcioniranjem grada od 1700-2000 stanovnika [20]. Ovčje runo dobiveno šišanjem osim vunениh vlakana, sadrži i brojne druge sastojke i nečistoće. Udio ostalih sastojaka i nečistoća ovisi o pasmini ovaca, njenoj dobi, kovrčavosti vune, uvjetima uzgoja, sastavu, kvaliteti i uvjetima na pašnjacima te vremenskim uvjetima [21].

#### **3.1 Karakteristike vune**

##### **3.1.1 Grada vunenog vlakna**

Vuneno vlakno sastoji se od proteina keratina koji sadrži 24 različite aminokiseline od kojih su najzastupljenije serin, glicin, leucin, arginin, glutamin, tirozin i cistin [18]. Osim keratina koji čini oko 80% mase, vuna sadrži 17% nekeratinskih proteina, 1,5% makromolekularnih spojeva (polisaharidi i nukleinske kiseline) i 1,5% niskomolekularnih tvari (lipidi i anorganski spojevi) [21]. Važnost aminokiselina je što uz djelovanje pojedinih enzima kroz različite kemijske reakcije stvaraju i/ili vežu nove spojeve i aminokiseline [22]. Prema elementarnom kemijskom sastavu vuna sadrži oko 50% ugljika, 6,5 – 7,5 % vodika, 22 – 25% kisika, 3 do 4 % sumpora te pepeo u udjelu od 0.5

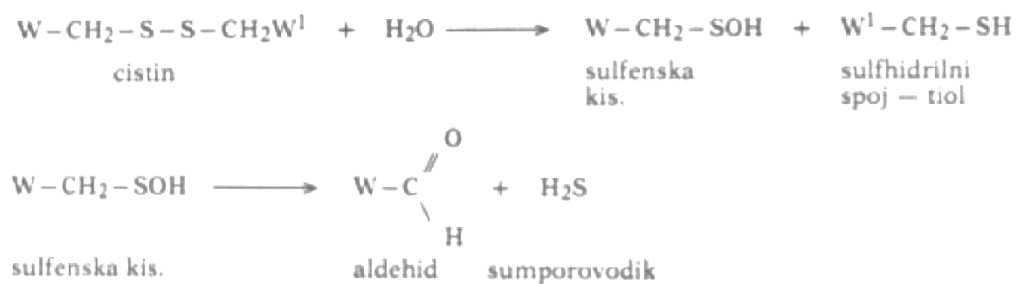
% [18]. Prema izgledu vlakna raspoznaju se tri osnovna dijela: kutikula, korteks i srž ili mendula. Kutikula predstavlja vanjski omotač koji uključuje ljuskavu površinu, glavni dio vlakna sadržan je u korteksu, a kanal koji se proteže središtem vlakna naziva se srž. Korteks izgrađuju dvije vrste stanica bazofilne orto-korteks stanice i acidofilne para-korteks bilateralno raspoređene i zastupljene u približno jednakom broju [18]. Orto-korteks stanice sadrže manje sumpora i međumolekularna povezanost je slabija, otvorenije su strukture. Posljedično, orto-kortekst stanice bolje upijaju vodu, imaju veću reaktivnost i bolje vežu bojila [18]. Srž je djelomično ispunjena amorfnom tvari koja sadrži odumrle poliedarske stanice koje su teško topljive i otporne na utjecaj kemikalija [22]. Za ovčju vunu karakteristične su nečistoće koje mogu biti prirodne (izlučine žlijezda, masti, fekalije, vosak), stečene (dobivene prilikom ispaše, pijesak, zemlja) i unesene (lijekovi, pesticidi, nečistoće unesene pranjem ili označavanjem ovaca) [17],[20].

### 3.1.2 Svojstva vune

Građa vunениh vlakana zaslužna je za njena specifična svojstva. Zbog keratina i bilateralne građe korteksa jedino je prirodno vlakno koje ima svojstvo kovrčavosti [21]. Kovrče su trajnog oblika te zbog takve postojanosti oblika vuna ima trajnu gustoću i koheziju među vlaknima [18]. To omogućuje lako modeliranje vlakana i dobra izolacijska svojstva [21]. Broj kovrča ovisi o finoći. Finoća se izražava kao srednja prosječna debljina vlakana ili masa sadržana u određenoj duljini [21]. Prema finoći razlikuje se vrlo fina vuna (promjera 15-17  $\mu\text{m}$ ), fina (18-23  $\mu\text{m}$ ), vuna srednje finoće (24-34  $\mu\text{m}$ ), gruba (promjer veći od 36  $\mu\text{m}$ ) i vrlo gruba vuna (promjer veći od 45  $\mu\text{m}$ ). Fina vuna je zagasito sjajna, a gruba vuna ima veći sjaj [18]. Ovisno o pasmini boja vune je najčešće blijedožućkasta, a može biti sive, crne i smeđe boje [18]. Također, ovisno o pasmini i podneblju u kojem je uzgajana duljina vlakana je promjenjiva. Grublja vuna imat će dulje vlakno od fine vune, ali će se slabije kovrčati. Finoća i kovrčavost utjecati će na mehanička svojstva vlakana dok će duljina vlakana utjecati na finoću, kovrčavost, čvrstoću i istezanje. Duljina vlakna je jedan od glavnih faktora odabira metode tretiranja vunениh vlakana. Industrijalizacijom i pojavom naprednih tehnoloških fizikalno-kemijskih metoda obrade kvaliteta vlakna ne opisuje se samo kroz finoću, duljinu i kovrčavost. Vuna kao tekstilno vlakno je najkompleksnije vlakno koje sudjeluje u

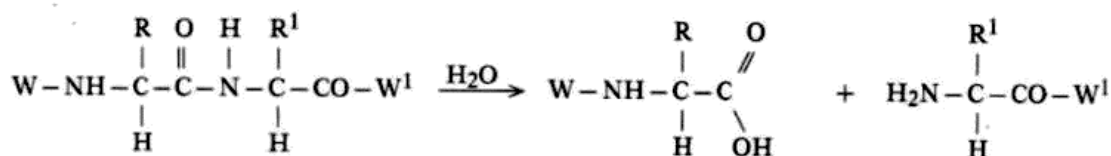
brojnim kemijskim reakcijama zbog mnogih aminokiselina sadržanih u keratinu. Reakcije na keratinima su hidroliza u vodi, reakcije oksidacije i redukcije, djelovanje halogenida, teških metala, bojila, kiselina, reakcije nastale kao posljedica bojadisanja, bijeljenja, sušenja, pranja i drugih obrada vlakana [23].

Hidroliza u vodi i sposobnost upijanja vlage na vunenim vlaknima posljedica su njene kemijske građe, prisutnosti hidrofilnih skupina i geometrije vlakana [21]. Molekule vode iz zraka se adsorbiraju na površinu vune te se dalje upijaju u unutrašnjost vlakna što vunu čini dobrim apsorbersom vlage, vode, bojila, drugih tekućina i plinova. Također prodiranje vlage u unutrašnjost vlakna vunu čini odličnim izolacijskim materijalom koji ima najveću sposobnost očuvanja topline među prirodnim vlaknima. Karakteristične hidrofilne skupine u vunenom vlaknu su -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH i -CO-O- [21]. Reakcije hidrolize odvijaju se nukleofilnom supstitucijom pri čemu se -NH skupina mijenja s -OH skupinama. Tako će se u alkalnim uvjetima hidroksid ion iz vode vezati na slobodni amid [23]. Sorpcijom vode i vlage vunena vlakna bubre pri čemu im se mijenjaju fizikalno-kemijska svojstva. Prodom vode u vlakna, voda se prvo veže za slobodne hidrofilne skupine u amorfnom području. Kada dođe do zasićenja, višak molekula vode razmiče dijelove keratina u amorfnom području pri čemu dolazi do povećanja volumena poznatog kao bubrenje [21]. U vodenom i alkalnom mediju pri temperaturi od 100°C odvijaju se reakcije u dvije faze, prva podrazumijeva raspad veze, druga nastanak nove veze [23]. U prvoj fazi dolazi do kidanja vodikovih i disulfidnih veza na cistinu. U drugoj fazi nastaju derivati tiola i sulfenskih kiselina (Slika 5). Sulfenska kiselina je vrlo reaktivna i dalje reagira s drugim funkcionalnim skupinama. Vuneno vlakno upija 13,5 - 16,5 % vlage, a zadržava 40 - 45 % vode [21]. Takva sorpcijska svojstva objašnjavaju visoku elastičnost vunenih vlakana i mogućnost podnošenja velike deformacije iako je čvrstoća vunenih vlakana vrlo mala. U mokrom stanju čvrstoća opada za 70 do 90 % [18]. Čvrstoća u korelaciji s istežljivošću i elastičnošću omogućava vunenim vlaknima neznatnu deformaciju oblika. Zagrijavanjem vrućom vodom ili parom vuneno vlakno može se razvući za 50 % svoje duljine te se vratiti u prvobitan položaj [21].



Slika 5 Reakcija hidrolize u 2 faze [23]

Vuna može vezati kiseline i alkalije zbog svog jakog puferskog djelovanja pri čemu je znatno veća otpornost vune na kiseline. Oksidacijska sredstva razaraju disulfidne veze naročito u alkalnom mediju dok se redukcijaska mogu primjenjivati za razne metode obrade vlakna [18]. Vuna je pogodna za tretiranje organskim otapalima. Hidroliza u kiselom mediju cijepa peptidne veze pri povišenoj temperaturi stvarajući karboksilne i amino skupine prema jednadžbi na slici 6:

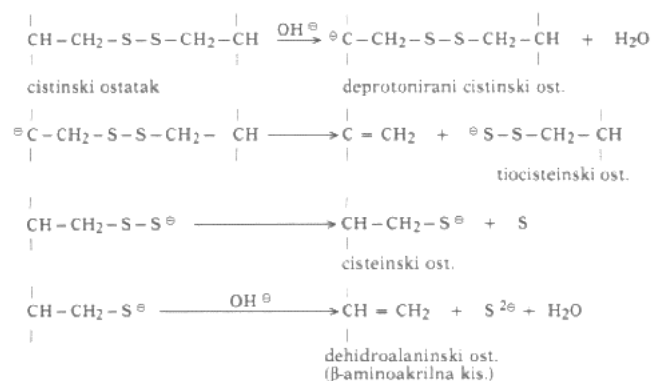


Slika 6 Hidroliza vunenih vlakana u kiselom mediju [23]

Djelovanjem protona na cistinску vezu nastaje sulfenski kation koji ulazi u reakcije elektrofilne supstitucije na atomu sumpora iz disulfidne veze. Disulfidna izmjena se usporava ukoliko sulfenski kation reagira s tiolom [23]. Na primjeru sumporne kiseline vidljiv je utjecaj temperature na cijepanje aminokiselina u vlaknu vune što rezultira oštećenjem vlakna. S tim u skladu koncentrirana sulfatna kiselina (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) kod srednjih temperatura djelomično otapa vunu [23], ali prilikom uranjanja vune u koncentriranu otopinu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vunenа vlakna nemaju oštećenja. Djelovanje H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> od velike je važnosti u postupku karbonizacije gdje se na početku reakcije peptidne veze prekidaju, a djelovanjem temperature, dužeg vremenskog trajanja i većih koncentracija H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dolazi do raspada aminokiselina pri čemu se stvara sulfaminska kiselina [23]. Iako su se pokidale osnovne aminokiseline u vlaknu nastajanjem sulfaminske kiseline povećat će se afinitet



vune prema kationskim bojilima dok će se smanjiti afinitet prema anionskim [23]. Vunena vlakna u koncentriranoj nitratnoj kiselini će se bojiti žuto, a u uvjetima povišene temperature nitratna kiselina razgrađuje keratin [23]. Hidroliza u alkalnom mediju se odvija brzo čak i kod vrlo razrijeđenih lužina cijepajući peptidne lance uz stvaranje karbonilnih i amino skupina. Tako će 5%-tna vodena otopina amonijaka cijepati peptidne veze na vunanim vlaknima [23]. Prilikom hidrolize u lužnatom mediju hidroksidni anion OH<sup>-</sup> djeluje na cistinsku vezu nakon čega nastaje tiocisteinski ostatak koji se raspada na cisteinski, dehidroanalinski ostatak i sumpor prema jednadžbi sa slike 7:



Slika 7 Hidroliza vunениh vlakana u lužnatom mediju [23]

Djelovanjem koncentrirane natrijeve i kalijeve lužine razgrađuje se keratinsko vlakno vune. Kako bi se smanjilo oštećenje vlakana prilikom reakcije s lužinama potrebno je polimerizacijom ugraditi nove poprečne veze na keratinu pri čemu se koriste viševalentni metali, formaldehidi, alkil halogenidi, glioksali, ditiosulfonati [23].

Redukcijske reakcije odvijaju se uglavnom na disulfidnim vezama vunenog vlakna s tiolima, natrij sulfitom ili bisulfitom ili vodenim otopinama sulfitne kiseline kao redukcijskim sredstvima. Iako će utjecati na razgradnju cistinskih mostova na vlaknu, mostovi se mogu ponovno regenerirati. Tako će se duljina vlakna povećati, no moguć je povratak u prvobitno stanje [23]. Oksidacijska sredstva uvijek oksidiraju cistin, ali njihova primjena je povoljna za obrade izbjeljivanja, otklanjanje nečistoća na vuni te obradu protiv pustenja. Pustenje je posljedica ispreplitanja vlakna u vodenom mediju pri čemu se vlakna čvrsto povezuju. Pustenje pospješuje mehanička obrada vlakna uključujući pranje. Pustenje ovisi o kovrčavosti vlakna, strukturi površine, unutarnjoj

strukтури, duljini, promjeru i elastičnosti [21]. Najvažnije oksidacijsko sredstvo je vodikov peroksid, a uz njega koriste se i permravlja i peroctena kiselina, kalijev permanganat, klor i njegovi spojevi [23].

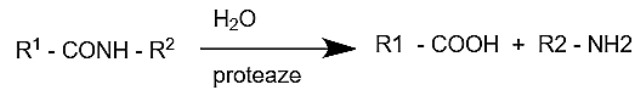
U reakcijama s halogenim elementima (klor, brom, jod) dolazi do reakcija supstitucije i razgradnje što posljedično mijenja boju vlakna (požućenje), čvrstoću i elastičnost [23]. Iako, koristeći plinoviti suhi klor neće doći do promjena i oštećenja vlakna, sposobnost primanja bojila i pustenja će ostati jednaka [23].

Teški metali kao što su kobalt, cink, bakar i željezo utječu na bojadisanje i bijeljenje vune i trajno oštećuju vlakna, ali u reakcijama s viševalentnim metalima dolazi do kemijske postojanosti i povećava se čvrstoća vlakna zbog čega se koriste u reakcijama polimerizacije [23]. Ugradnjom poprečnih veza u polimerizaciji povećat će se otpornost vunenih vlakana u reakciji s lužinama, onemogućit će se pojava pustenja, promjena boje i dimenzija, biološka razgradnja [23].

Toplina utječe na brojna svojstva vunenih vlakana. Vlakna imaju veliku sposobnost zadržavanja topline pri čemu je vrijednost specifične topline 1,4 do 1,6 kJ/kg dok je toplinska provodljivost 0,2 J/msK [18]. Termoizolacijska svojstva su posljedica kovrčavosti vlakana i ljuskave površine. Promjena boje pri izlaganju toplini nastupa pri temperaturi od 120 °C, a termički raspad vlakana pri 250 °C [18]. Izlaganjem temperaturi i sunčevom zračenju smanjuje se čvrstoća vlakana. Izlaganjem sunčevom zračenju ili lampama s ultraljubičastim zračenjem dolazi do fotodegradacije pri valnim duljinama 220 do 380 nm ovisno o duljini izloženosti, pH, temperaturi i vlazi [23]. Fotodegradacijom nastupa požućenje vlakana i povećava se alkalna topljivost.

Sve navedene kemijske reakcije mogu poslužiti u obradi vunenih vlakana kako bi se poboljšala njihova svojstva. Fizikalno-kemijskim postupcima moguće je fiksirati vuneno vlakno. Sušenjem u željenom obliku zadržava se oblik do sljedećeg močenja, trajnija oblikovanja postižu se izlaganjem vrućoj vodenoj pari ili obradom s natrijevim bisulfitom ili lužinom [18]. Izlaganjem kemijskim reagensima postiže se trajno fiksiranje pa će vlakno unatoč novim naprezanjima ostati u nepromijenjenom obliku.

Vunena vlakna osjetljiva su na mikroorganizme i insekte. U uvjetima povećane vlažnosti vuna, osobito otpadna idealan je medij za razvoj plijesni i bakterija te moljaca [18]. Enzimi proteaze koji se nalaze u brojnim sredstvima za čišćenje i pranje razgrađuju proteinsko vlakno vune prema jednadžbi (Slika 8):



*Slika 8 Razgradnja vunениh vlakana djelovanjem enzima proteaze [23]*

### 3.2 Utjecaj titan dioksida na vunena vlakna

Fotokatalizatori se primjenjuju u tekstilnoj industriji kako bi poboljšali izvorna svojstva tkanine kao što su mekoća, izdržljivost, prozračnost, hidrofobnost, antimikrobna svojstva, sklonost gorenju i dr. [24]. Sposobnost samočišćenja i antimikrobna aktivnost titanova dioksida važan su faktor za njegovu primjenu u tekstilnoj industriji. Brojna istraživanja potvrdila su njegove pozitivne učinke na tekstilnim vlaknima uključujući vunu. Posljednjih desetak godina titan dioksid pronašao je široku primjenu u tekstilnoj industriji zahvaljujući svojim svojstvima kao što su visoka fotokatalitička aktivnost, netoksičnost, fizikalno-kemijska i termička stabilnost te niski troškovi upotrebe [24][25]. Vuna je prirodno vlakno koje ima vrlo nisku fotostabilnost, najmanju među životinjskim vlaknima [25]. Izlaganjem sunčevoj svjetlosti vunena vlakna gube čvrstoću i dolazi do promjene boje. Rezultati istraživanja pokazali su da vunene tkanine tretirane  $\text{TiO}_2$  štite vlakna od promjene boje, tj. požućenja pri čemu se količina žutila smanjuje u usporedbi s neobrađenim vunenim tkaninama [24]. S time u skladu, primjena  $\text{TiO}_2$  na vunenim vlaknima zaštititi će izvorna mehanička svojstva vunениh vlakana i spriječiti će fotodegradaciju koja nastaje izlaganjem UV zrakama. Fotokatalitičke reakcije na vunenim vlaknima potaknuti će samočišćenje uklanjajući postojeće nečistoće i mrlje.  $\text{TiO}_2$  razgrađuje organske tvari pri čemu hidroksilni radikali nastali oksidacijskim reakcijama mogu razgraditi mrlje na tekstilu i tvoreći nove netoksične spojeve [24]. Poznavajući visok afinitet  $\text{TiO}_2$  prema hidroksilnim i karboksilnim skupinama, karboksilne skupine karakteristične za keratinska vunena vlakna mjesta su za koja se veže

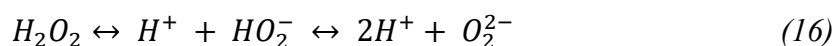
TiO<sub>2</sub> na vuni [24]. Prethodnim istraživanjima potvrđena je razgradnja metilenskog modrila, mrlja od kave, čaja i voćnih sokova tretirajući vunu s fotokatalizatorom TiO<sub>2</sub> uz UV zračenje [24],[25]. Nakon 9 sati na tretiranim uzorcima mrlje su u potpunosti uklonjene, dok su na netretiranim vidljive na površini vlakna [24]. Fotokataličkim reakcijama vunene tkakine moguće je obezbojiti i očistiti ih od prirodnih ili nanesenih mrlja. Osim uklanjanja nečistoća i mrlja, metalni ioni TiO<sub>2</sub> na površini vune reagirajući s karboksilnim skupinama u keratinu uklanjaju mirise i štetne mikroorganizme. Premaz TiO<sub>2</sub> na površini vune pod UV zračenjem osigurava čvrstoću vunenih vlakana, onemogućava skupljanje i uklanja mikroorganizme. Mikroorganizmi se razvijaju na površini vunenih vlakana i predstavljaju rizik za zdravlje ljudi, razvijaju neugodne mirise i mjenjaju boju vlakana. Antimikrobna aktivnost uočena je smanjenjem broja bakterija *Escherichie coli* i *Staphylococcus aureus* [19], [25]. TiO<sub>2</sub> reagira sa staničnom stijenkom bakterija pri čemu se inhibira normalan metabolizam mikroorganizama što dovodi do smrti bakterija. Stanična stijenka bakterije *S. aureus* je deblja od onaj *E. coli*, a TiO<sub>2</sub> nema dovoljnu snagu za razaranje deblje stanične stijenke zbog čega će TiO<sub>2</sub> imati veći antimikrobni učinak na bakterije s tankom staničnom stijenkom [19]. Hidrofilne skupine na vunenim vlaknima djelovanjem fotokatalizatora pod UV zračenjem utjecati će na sposobnost vlaženja vune, skupljanje i alkalnu topljivost. Fotokataličkim reakcijama pri kojima se stvaraju hidroksilni radikali slobodna mjesta za kisik su pristupačnija zbog čega se povećava sorpcija vode vunenih vlakana [25]. Zbog porozne strukture TiO<sub>2</sub> i količine hidroksilnih radikala povećava se hidrofilnost vune pri čemu se ujedno smanjuje hrapavost i skupljanje vlakana [25]. Oksidacijskim reakcijama s TiO<sub>2</sub> uklanjaju se unutarne disulfidne veze na vunenim vlaknima što dovodi do povećanja alkalne topljivosti [25]. Provedenim istraživanjima uočeno je da je najveća fotokatalitička aktivnost na vuni vezana za alotropsku modifikaciju titanova dioksida anatas [26].

### **3.3 Utjecaj vodikova peroksida na titan dioksid i vunu**

Vodikov peroksid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) blijedoplava tekućina blagog, oštrog, intenzivnog mirisa je slaba kiselina sa snažnim oksidacijskim svojstvima. Kao jako oksidativno sredstvo nalazi široku primjenu u mnogim kućanstvima kao dezinficijens, sredstvo za izbjeljivanje odjeće i kose, a u industriji koristi se kao izbjeljivač za tekstil i papir, kao komponenta raketnih goriva i za proizvodnju organskih kemikalija [27]. Vodikov peroksid primjenjuje

se i u sustavima za pročišćavanje voda. Prva AOP tehnologija temeljena na oksidacijskim procesima H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV zračenja provedena je za obradu vode za javnu potrošnju 1998. godine u Lake City-u za uklanjanje tetrakloretena (PCE) iz kontaminirane podzemne vode [1]. Trenutačno su brojni sustavi temeljeni na UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> AOP tehnologiji ugrađeni u sustave za pročišćavanje kontaminiranih površinskih, podzemnih ili otpadnih voda. U heterogenoj fotokatalizi s titan dioksidom uočeno je da dodavanje H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> povećava brzinu fotodegradacije, tj. razgradnju organskih spojeva uključujući pesticide [9]. Fotokatalitičkim reakcijama vodikov peroksid kao i TiO<sub>2</sub> stvoriti će hidroksilne radikale (·OH) što povećava stopu razgradnje i brzinu reakcije. No, kada brzina reakcije dostigne maksimalnu vrijednost višak peroksida inhibirat će reakciju. Prilikom uklanjanja herbicidnog zaštitnog sredstva imazamoxa heterogenom fotokatalizom s TiO<sub>2</sub> nakon 15 minuta smanjenja je koncentracija herbicida za 63%, a dodavanjem peroksida u istom vremenskom intervalu za 76% [9]. Optimalna koncentracija vodikova peroksida za ubrzavanje te fotokatalitičke reakcije je 10 mM [9].

U tekstilnoj industriji vodikov peroksid primarno se koristi za preodradu tekstila kao što je čišćenje, pranje i izbjeljivanje te obradu protiv pustenja. Tretman bijeljenja s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> najkorišteniji je proces bijeljenja prirodnih vlakana [23], [28]. Također, kao jako oksidativno sredstvo koristi se za ekstrakciju keratina, a vuna je prirodno keratinsko vlakno [29]. Reakcijski mehanizam oksidativnog bijeljenja temelji se na disocijaciji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u dva stupnja (16) [30]:



gdje u prvom stupnju disocijacije nastaje vodikov peroksid ion ( $HO_2^-$ ) koji izbljeđuje pigmente na vunenom vlaknu. Oksidativna sredstva mogu oštetiti vunena vlakna, ali će se time poboljšati sorpcijska svojstva vune. Otporna disulfidna membrana na površini vunениh vlakana čini vlakno otpornim na vodu. Tretman vodikovim peroksidom na vunениm vlaknima mijenja površinu vunениh vlakana, razgrađuje otpornu membranu čime poboljšava vlažna hidrofilna svojstva vune i kvasivost vlakana [31]. Olakšava difuziju vode kroz vlakno zbog čega uzorci tretirani s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mnogo brže upijaju vodu od neobrađene tkanine. Uzorci tretirani sa 5%-tnom vodenom otopinom H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apsorbiraju 0,7 ml kapljica vode u 5 s, dok je netretiranima potrebno 1800 s [31]. Oštećenost

površinskih vlakana obradom s  $H_2O_2$  utječe na skupljanje. Povećanjem koncentracije  $H_2O_2$  vunena vlakna su sve otpornija na deformaciju vlakna skupljanjem. Uzorci vune tretirani s 3%-tnom vodenom otopinom peroksida smanjit će deformaciju tkanine za 5% [31]. Poboljšanim sorpcijskim svojstvima visoka elastičnost vunениh vlakana i mogućnost podnošenja velike deformacije ostaju očuvane, vlakno će se fiksirati nakon obrade s  $H_2O_2$  zbog čega će ostati nepromijenjeno budućim tretmanima pranja/ ispiranja. Kao izbjeljivač, vodikov peroksid povećava indeksnu vrijednost bjeline vunениh vlakana s 46,4 na 54 [31].

## 4 ONEČIŠĆENJE VODA

Zakonom o zaštiti okoliša onečišćenje je izravno ili neizravno unošenje tvari, topline, vibracija ili buke, kao posljedica ljudske aktivnosti, u zrak, vodu ili zemlju koje može imati štetan učinak na zdravlje ljudi, biljnog i životinjskog svijeta, bioraznolikost i krajobraznu raznolikost [32]. Voda je najrasprostranjeniji i najznačajniji spoj i resurs u prirodi zbog čega je jedna od temeljnih sastavnica okoliša. Mineralni sastav vode ovisi o sastavu geoloških slojeva kroz koje voda prolazi i dubine na kojoj se nalazi, otapajući brojne minerale [33]. Svaka šteta nanosena vodama koja ima značajan negativan utjecaj na ekološko, količinsko i/ili kemijsko stanje voda i njen ekološki potencijal smatra se štetom u okolišu [32]. Zaštita okoliša uključuje aktivnosti i mjere kojima je cilj sprječavanje nastanka šteta i/ili onečišćivanja okoliša [32]. Kako bi se očuvalo postojeće stanje okoliša i njene primarne sastavnice voda potrebno je provoditi monitoring, razvijati nove tehnologije s ciljem uklanjanja potencijalno onečišćujućih tvari i unaprijediti postojeće. Na kvalitetu vode negativno utječu razni antropogeni utjecaji kroz industrijske, komercijalne, poljoprivredne i kućanske aktivnosti. Svim navedenim aktivnostima nastaju otpadne vode. Otpadne vode su sve potencijalno onečišćene sanitarne, industrijske, oborinske i druge vode [34]. U otpadnim vodama nalaze se brojni mikroorganizmi, biorazgradiv organski materijal, druge organske tvari (deterdženti, pesticidi, organska otapala), spojevi s dušikom i fosforom, teški metali, anorganske tvari (kiseline, lužine, soli) [35]. Zakonom o vodama onečišćenje podzemnih voda je izravno ili neizravno ispuštanje tvari ili energije u podzemne vode koje može ugroziti ljudsko zdravlje ili opskrbu vodom, nanjeti štetu živim organizmima i vodenom ekosustavu [34]. Ispuštanjem nepročišćenih otpadnih voda brojni spojevi štetni za okoliš ulaze u površinske tokove i/ili podzemne vode. Zaštitom okoliša potrebno je održavati dobro kemijsko stanje površinskih i podzemnih voda.

### 4.1 Mikroonečišćivala u vodama

Kako bi se zadovoljila potreba čovječanstva za vodom i očuvao ekosustav razvijene su brojne metode pročišćavanja otpadnih voda. Konvencionalne metode uključuju biološke, fizikalno-kemijske i kemijske postupke obrade. Fizikalne metode koje se primjenjuju na

uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) su filtracija, taloženje i adsorpcija [2]. U kemijske metode ubrajaju se flokulacija, koagulacija, ionska izmjena i dezinfekcija, a biološke uključuju postupke pročišćavanja koristeći biološke filtre i aktivni mulj [2]. Onečišćujuća tvar je tvar ili skupina tvari, koje zbog svojih svojstava, količine ili unošenja u okoliš, odnosno u pojedine sastavnice, mogu štetno utjecati na zdravlje ljudi, životinjski, biljni svijet te biološku i krajobraznu raznolikost [32]. Organski materijali poput deterdženata, pesticida i organskih otapala onečišćujuće su toksične tvari u otpadnim vodama koje se lako akumuliraju u prehrambenom lancu. Od organskih kemikalija koje se vjerojatno mogu naći u podzemnim vodama, pesticidi imaju zanemarivu prisutnost, ali potrebno je njihovo uklanjanje, posebno ako se voda koristi za ljudsku potrošnju. Konvencionalnim metodama uspješno se uklanjaju onečišćivala do koncentracija propisanih Zakonom o vodama. Nažalost, brojna organska onečišćivala nalazeći se u otpadnoj vodi u niskim koncentracijama ng/l ili µg/l prolaze kroz sustav UPOV-a i ispuštaju se s pročišćenom vodom u površinske tokove [7]. Takve organske ili mineralne tvari s toksičnim i bioakumulativnim svojstvima koje mogu imati štetan utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi nazivaju se mikroonečišćivala. Organska mikroonečišćivala su deterdženti, pesticidi, ugljikovodici, brojni spojevi sadržani u kozmetičkim preparatima [7]. Mikroonečišćivala su i metali, nemetali i radioaktivni elementi poput olova, urana, kadmija, antimona, žive, radona, arsena, prirodni ili sintetski hormoni i farmaceutski spojevi sadržani u antibioticima, analgeticima, antidepresivima i drugim lijekovima [2], [7].

Pesticidi su zaštitna sredstva ponajviše korištena u poljoprivredi kao sredstva za uklanjanje štetočina i zaštitu usjeva. Pretežito su sintetičke, a iznimno prirodne selektivno toksične tvari zadužene za uništavanje štetnika na biljkama ili inhibiranje njihovog razvoja. Mogući načini degradacije, razgradnje pesticida u tlu su: fotokemijski, katalitički i mikrobiološki. Fotokemijskoj razgradnji podliježu pesticidi koji apsorbiraju vidljivu ili ultraljubičastu svjetlost kada su joj izloženi. Ispiranjem poljoprivrednih površina oborinskim vodama i/ili navodnjavanjem i zalijevanjem pesticidi dospijevaju u površinske tokove ili se infiltriraju kroz tlo u podzemne vode. Fotokatalitička oksidacija ili fotokataliza je AOP tehnologija za obradu voda koja koristeći sinergijsku interakciju svjetlosnog zračenja, katalizatora i oksidacijskih spojeva razgrađuje prisutna onečišćivala u vodi.

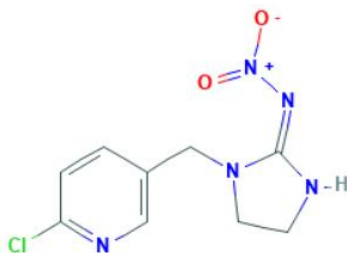


## 4.2 Modelna onečišćivala

U ovom diplomskom radu cilj je testirati razgradnju imidakloprida i metilenskog modrila kao mogućih mikroonečišćivala u vodama.

### 4.2.1 Imidaklopid

Imidaklopid (IMI)  $C_9H_{10}ClN_5O_2$  je zaštitno sredstvo iz grupe insekticida (Slika 9). Koristi se za suzbijanje ili uništenje insekata, termita i buha, zaštitu sjemena te zaštitu od uboda insekata [36]. Zbog široke upotrebe kako u poljoprivredne svrhe tako i u kućanstvu, IMI se pretežno nalazi u komunalnim otpadnim vodama. Kao i ostali pesticidi perzistentan je u okolišu i vrlo se lako akumulira u hranidbenom lancu. Kao rezultat infiltracije pesticida u zemlju, onečišćenje površinskih voda i vode za piće se povećava. Imidaklopid može djelovati kao hormonski otrov te poremetiti metaboličku ravnotežu, pridonijeti povećanju pretilosti, uzrokovati hormonalne poremećaje vezane uz reprodukciju i razvoj s dugoročnim štetnim posljedicama u odrasloj dobi [37].



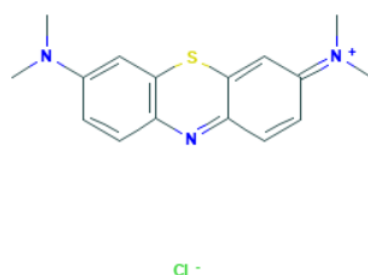
Slika 9 Strukturna formula imidakloprida [36]

Rezultati prethodnih istraživanja pokazali su da titan dioksid ima impresivnu fotokatalitičku moć u prisutnosti UV-C zračenja za uklanjanje imidakloprida u vodi. Parametri uspješnosti degradacije IMI heterogenom fotokatalizom s  $TiO_2$  su njegova početna koncentracija, pH te intenzitet zračenja [10]. Najveća učinkovitost uklanjanja imidakloprida dobivena je uz početnu koncentraciju od 20 mg/L imidakloprida, pH = 5 pri intenzitetu svjetla od  $17 \text{ W/m}^2$  nakon 180 minuta [10]. Pri visokoj koncentraciji

imidakloprida, veliki dio pesticida adsorbira se na površini  $\text{TiO}_2$  pri čemu se inhibira daljnja reakcija. Stvaranje hidroksilnog  $\bullet\text{OH}$  i superoksidnog  $\text{O}_2^{\bullet-}$  radikala na površini fotokatalizatora uvjeti su za uspješnu degradaciju onečišćivala, no njihova količina je nedostatna pri višim koncentracijama IMI. Zaključno, stopa razgradnje onečišćujućih tvari smanjuje se s obzirom na koncentracije imidakloprida. Povećanjem koncentracije IMI može doći i do zasićenja otopine što također smanjuje fotokatalitičku učinkovitost. Difuzija onečišćujućih tvari s površine katalizatora može dovesti do deaktivacije aktivnih mjesta na fotokatalizatoru i tako onemogućiti degradaciju. Nasuprot tome, pri preniskoj razini početne koncentracije IMI dogodi se manje sudara između radikalnih iona i onečišćivala. Elektrostaticka interakcija između poluvodičke površine, otapala i molekule, površine i radikala nastalih tijekom fotokatalitičke oksidacije ovisi o pH otopine. U rasponu od 8 do 5,  $\text{pH}=5$  rezultira blagim povećanjem učinkovitosti fotorazgradnje IMI [10]. U kiselim otopinama IMI ima tendenciju apsorbirati se na pozitivno nabijenu površinu  $\text{TiO}_2$ . U eksperimentalnom uvjetima, fotorazgradnja imidakloprida u kiselim otopinama ima bolju učinkovitost od alkalnih. Intenzitet svjetla jedan je od važnih parametara koji utječu na stopu fotorazgradnje. Stopa razgradnje imidakloprida raste s povećanjem intenziteta UV svjetla [10].

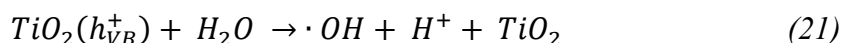
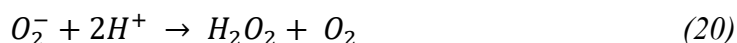
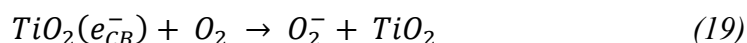
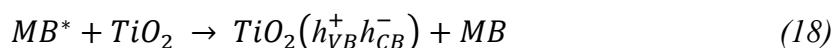
#### 4.2.2 Metilensko modrilo

Metilensko modrilo (eng. *methylene blue* MB) je organska kloridna sol, vrlo topljiva u vodi. Molekulska formula je  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$  (Slika 10). MB je tamno zeleni kristalni prah blagog mirisa. Pretežito se koristi kao boja za papir, tekstil, u kozmetičkim pripravcima te kao modalni spoj za kemijske laboratorijske postupke. Primjenu nalazi u medicini i veterini. Metilensko modrilo može se koristiti za liječenje methemglobinemije [38]. Iako se pretežno koristi u znanstvenoj zajednici kao referentno bojilo, u tekstilnoj industriji se koristi zbog izrazito jake plave boje. Boje sadržane u tekstilima predstavljaju znatno opterećenje za otpadne vode. U procesu bojenja tekstila najmanje 10% boje ispire se pranjem i dospjeva u kanalizaciju [11]. Neka od sintetičkih organskih bojila ubrajaju se u mirkoonečišćivala i ne razgrađuju se na konvencionalnim pročistačima. Fotokatalitičkim reakcijama bojila se razgrađuju u netoksične spojeve, vodu i ugljični dioksid.

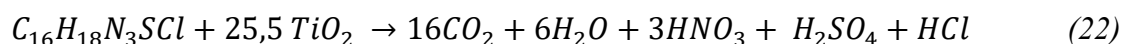


Slika 10 Strukturna formula metilenskog modrila [38]

U brojnim istraživanjima metilensko modrilo je korišteno kao referentno onečišćivalo za ispitivanje fotokatalitičke degradacije pomoću titan dioksida. Kroz fotokatalitičku degradaciju MB obično se promatra obezbojenje nastalo osvjetljivanjem UV(A) zračenjem u nekom vremenskom intervalu. Uz pomoć TiO<sub>2</sub> i zračenja, procesima oksidacije i redukcije nastaju radikali koji razgrađuju metilensko modrilo prema jednadžbama (17-21) [11]:



U prikazanim jednadžbama TiO<sub>2</sub> (h<sub>VB</sub><sup>+</sup>) je šupljina pozitivnog naboja stvorena na valentnoj vrpici, a TiO<sub>2</sub> (e<sub>CB</sub><sup>-</sup>) je pobuđeni elektron u vodljivom pojasu. Vidljivo je da su tri radikala koja mogu degradirati metilensko modrilo, a to su: O<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, i ·OH. Ipak, glavni radikal fotokatalitičke razgradnje MB je hidroksilni radikal ·OH [11]. Radikali su mobilni duž površine poluvodiča i sposobni su oksidirati organske spojeve poput MB. Valna duljina za aktiviranje iona u vodljivoj i valentnoj vrpici mora biti u rasponu od 350 do 480 nm [16]. Prema danoj jednadžbi (22) vidljivo je da će reakcija degradacije teći u dobrom smjeru ako se na 1 mol MB troši 25,5 mola TiO<sub>2</sub> [16]:



Reakcijom neće doći do obezbojenja MB ako se smanjuje pH i  $\text{TiO}_2$  ili uz povećanje koncentracija ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ), nitratnog ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfatnog ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) i kloridnog aniona ( $\text{Cl}^-$ ) koji će popuniti aktivna mjesta na površini fotokatalizatora [16]. Za degradaciju MB preporučljivo je dizajnirati reaktor u kojem se otopina može miješati jer se pospješuje stvaranje radikala na površini fotokatalizatora, ali u većini slučajeva takav zahvat bi bio ekonomski neisplativ na velikim uređajima. Limitirajući faktor za razgradnju MB fotokatalizom je temperatura. MB je osjetljiv na promjenu temperature, a održavanje konstante temperature tijekom fotokatalize sa sunčevim zračenjem u prirodi nije moguće. Temperatura iznad  $47^\circ\text{C}$  inhibirat će fotokatalitičke reakcije [11]. Smanjenje koncentracije MB tijekom reakcije pospješuje difuzijski prijenos MB na površinu fotokatalizatora. Iako je fotokatalitička degradacija MB s  $\text{TiO}_2$  izrazito uspješna metoda, otkriveno je da nanokompoziti s  $\text{TiO}_2$  povećaju početnu brzinu oksidacije MB u usporedbi s čistim uzorkom  $\text{TiO}_2$  [5]. Modifikacija  $\text{TiO}_2$  praškasti anatasa, proizvedena korištenjem anodne oksidacije i ultrazvuka, ima visoku kristalnost i poboljšana fotokatalitička svojstva za razgradnju boje metilensko modriilo. Kristalnost anatasa, veličina kristalita i specifična površina mogu poboljšati fotokatalitičku aktivnost nanomaterijala  $\text{TiO}_2$  [1].

## 5 MATERIJALI I METODE

### 5.1 Materijali

Fotokatalitički reaktor korišten za provedbu eksperimenata je stakleni hibridni reaktor prstenaste geometrije s konstantim protokom u kojem se nalaze filcani uzorci otpadne vune na kojima je nanos fotokatalizatora ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2@\text{Pd/C}$ ,  $\text{TiO}_2@\text{CNT}$ ). Kroz reaktor cirkulira vodena otopina metilenskog modrila ili imidakloprida.

U ovom diplomskom radu *Hibridni sustav s otpadnom vunom za uklanjanje onečišćivala iz vode* za modelna onečišćivala korišteni su:

- imidaklopid – IMI (SIGMA-ALDRICH, analytical standard) te
- metilensko modrilo - MB (T.T.T. d.o.o.).

Razgradnja navedenih onečišćivala testirala se sa sljedećim fotokatalizatorima:

- titan dioksid ( $\text{TiO}_2$  AEROXIDE® P25, Evonik, anatas:rutil 75:25, 50-300  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ),
- kompozit titan dioksida i paladija na ugljiku -  $\text{TiO}_2@\text{Pd/C}$  ( $\text{TiO}_2$  AEROXIDE® P25, Evonik, anatas:rutil 75:25, 50-300  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ; Pd/C, Heraeus, 5% Pd/C, 50%  $\text{H}_2\text{O}$ ) te
- kompozit titan dioksida i ugljikovih nanocjevčica -  $\text{TiO}_2@\text{CNT}$  ( $\text{TiO}_2$  AEROXIDE® P25, Evonik, anatas:rutil 75:25, 50-300  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ; multi-walled carbon nano tubes – MWCNT, vanjskog promjera 10 – 30 nm, duljina 30  $\mu\text{m}$ , Chengdu Organic Chemicals, PR Kina).

Navedeni fotokatalizatori imobilizirani su na predobrađenim filcanim uzorcima otpadne vune (pramenka, gruba vuna). Eksperimenti su provedeni u hibridnom fotokatalitičkom reaktoru s konstantim protokom.

### 5.1.1 Priprema modelnih otopina

Za potrebe eksperimenata pripremljene su radne modelne otopine IMI ( $c_0 = 10$  ppm) i MB ( $c_0 = 20$  ppm) od 1L. U hibridnom reaktoru korišten je radni volumen od 150 ml ( $V_{\text{IMI-sunce}} = 100$  ml) dok je za test adsorpcije korišteno 40 ml otopine po eksperimentu.

### 5.1.2 Nosač fotokatalizatora

Za nosač fotokatalizatora pripremljeni su filcani uzorci prethodno obrađene otpadne vune. Sirova gruba vuna predtretirana je u vodovodnoj vodi na 30 °C te se sušila do stalne mase pri atmosferskim uvjetima. Na analitičkoj vagi (Orma ALR-224, točnosti 0,0001 g) odvučeno je 0,1 g vunениh vlakana za pripremu jednog filcanog uzorka vune. Korištena je metoda suhog filcanja vune ili tehnika obrade vunениh vlakana bockanjem tankim iglicama (Slika 11).



*Slika 11 Igle za filcanje*

Tehnikom se od sirove vune dobiva čvrsti okrugli puni oblik, gust i neraskidiv filc. Vuna se može filcati zbog kovrčavosti svojih vlakana koji se mrse. Suha metoda filcanja za razliku od mokre koristi samo igle za filcanje bez dodatnih kemikalija što produljuje vrijeme izrade filca. Ručnim suhim filcanjem potrebno je oko 30 minuta za izradu kompaktnog vunenog filca mase 0,1 g. Ovom metodom utvrđena je minimalna razlika mase između odvaganih vunениh vlakana i izrađenog filcanog uzorka. Prilikom ručnog suhog filcanja iz otpadne vune uklanjaju se krute nečistoće, npr. komadići zemlje, trave,

lišća i sl. Za potrebe svih provedenih eksperimenata izrađeno je više od 350 filcanih vunениh uzoraka. Kako bi se s okruglih filcanih uzoraka uklonile preostale nečistoće, svaki je uronjen tri puta u vodenu otopinu (50 ml) vodikova peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%, Gram-Mol) koncentracije 3,8%. Vuneni filcani uzorak nakon pranja sušio se do stalne mase pri atmosferskim uvjetima.

### 5.1.3 Priprema fotokatalizatora

Fotokatalizatori su pripremljeni sol-gel metodom kako bi se pospješila imobilizacija. Fotokatalizator  $\text{TiO}_2$  pripremljen je prema prethodno opisanoj proceduri [39]. Kompozitni fotokatalizatori  $\text{TiO}_2@\text{Pd/C}$  te  $\text{TiO}_2@\text{CNT}$  također su pripremljeni sol-gel metodom na način da se u 100 ml prethodno pripremljene  $\text{TiO}_2$  sol-gel otopine umiješalo 0,4 g ugljikovih spojeva (CNT, Pd/C).

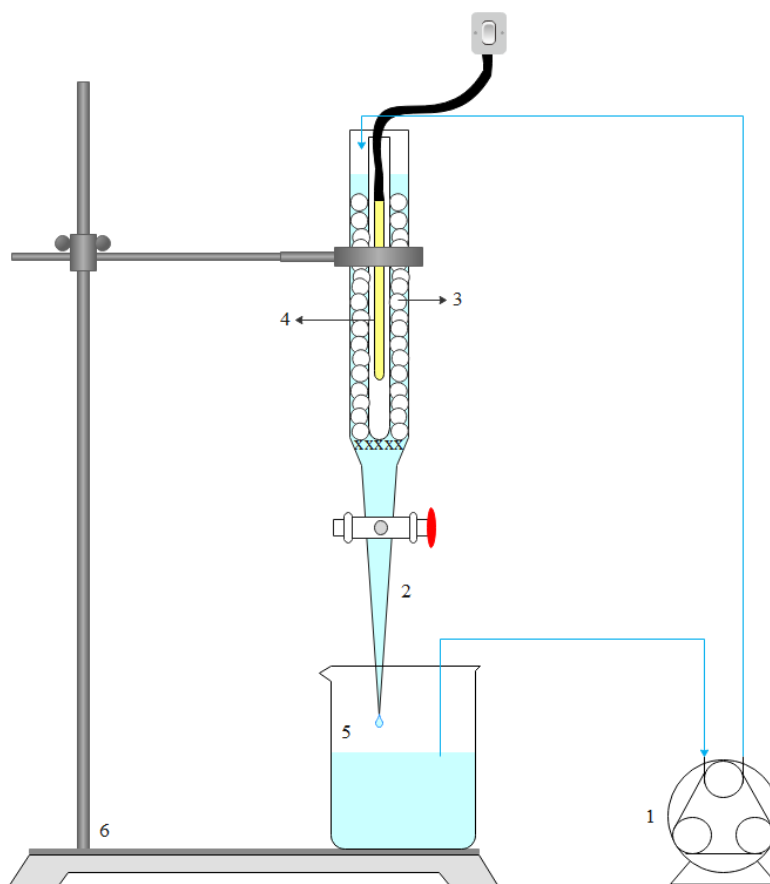
Fotokatalizatori su imobilizirani na uzorke filcane vune u 4 sloja. Sloj fotokatalizatora se nanosio na način da su filcani uzorci bili umočeni u prethodno ujednačno promiješanu otopinu fotokatalizatora. Nakon nanošenja svakog sloja, nosači fotokatalizatora sušeni su pri atmosferskim uvjetima tijekom 24 h kad se na isti način nanosio sljedeći sloj. Nakon nanošenja četvrtog sloja, uzorci su ostavljeni na sušenju pri atmosferskim uvjetima do stalne mase.

## 5.2 Hibridni reaktor

U skladu s optimalnom geometrijom pretpostavljenom opisanim matematičkim modelima i parametrima fotokatalitičke reakcije [15], konstruiran je hibridni reaktor (Slika 12). Osnovni dijelovi hibridnog reaktora su:

1. peristaltička pumpa (Peristaltic Pump Liquid Dosing Pump for Aquarium Lab Water Analytical DP-385) - za uspostavljanje laminarnog protoka;
2. protočni reaktor prstenaste geometrije – sastoji se od cilindrične cijevi (R: 1,5 cm; L: 22 cm) s otvorom (R: 0,7 cm; L: 7,5 cm) i kvarcne epruvete (R: 1 cm; L: 20 cm) u kojoj se nalazi halogena sijalica;

3. filcani uzorci vune – nosač fotokatalizatora, rapoređene duž cijevi između halogene sijalice i vanjske stijenke reaktora;
4. izvor zračenja – halogena sijalica koja emitira sunčev spektar (vidljivo zračenje > 98 %, 1000 W) ili prirodno sunčevo zračenje (intenziteti tipični za lipanj u području 45-46 °SZŠ)
5. laboratorijska čaša – spremnik radne modelne otopine i mjesto uzorkovanja;
6. stalak – osigurava stabilnost hibridnog reaktora te omogućava promjenu nagiba prema sunčevom zračenju (optimalan iznos nagiba 35°).



*Slika 12 Shematski prikaz hibridnog reaktora*

U Laboratoriju inženjerstva okoliša i dvorištu Geotehničkog fakulteta provedeni su eksperimenti fotokatalize u hibridnom reaktoru. U reaktoru je postavljena epruveta u kojoj se nalazila halogena sijalica. Između epruvete i unutrašnje stijenke cijevi poslagano je 20 filcanih uzoraka vune. Kroz reaktor uz pomoć peristaltičke pumpe jednoliko struji pripremljena radna otopina imidakloprida ili metilenskog modrila. Kako bi se usporedila



uspješnost fotokatalize, eksperimenti su provedeni s i bez primijenjenog zračenja te s filcanim uzorcima vune bez i s imobiliziranim slojem fotokatalizatora. Svaki eksperiment trajao je 60 minuta pri čemu se izvršilo 5 uzorkovanja otopine koja struji reaktorom na početku eksperimenta i svakih narednih 15 minuta. Uzorci otopine uzimaju se špricom s filterom (0,45  $\mu\text{m}$ , Chromafil) i stavljaju u označenu kivetu ili vijalu.

### 5.2.1 Fotokatalitička razgradnja metilenskog modrila

Provedeni su sljedeći eksperimenti fotokatalitičke razgradnje metilenskog modrila u hibridnom reaktoru:

1. nosač fotokatalizatora u otopini MB,
2. nosač fotokatalizatora u otopini MB izložen zračenju,
3. nosač fotokatalizatora s imobiliziranim slojem  $\text{TiO}_2$  u otopini MB,
4. nosač fotokatalizatora s imobiliziranim slojem  $\text{TiO}_2$  u otopini MB izložen zračenju,
5. nosač fotokatalizatora s imobiliziranim slojem  $\text{TiO}_2@\text{Pd/C}$  u otopini MB izložen sunčevom zračenju,
6. nosač fotokatalizatora s imobiliziranim slojem  $\text{TiO}_2@\text{CNT}$  u otopini MB izložen sunčevom zračenju.

Pri tome je utrošeno više od 120 filcanih uzoraka vune, litre otopine MB (za svaki eksperiment potrošeno je 150 ml otopine), 30 filtera i kiveta u razboblju od 13. veljače do 24. lipnja 2020. godine. Halogena sijalica u reaktoru korištena provedbom eksperimenata 2 i 4 grijala je reaktor zbog čega je oko čaše s otopinom postavljena ledena kupola. Eksperimenti 5 i 6 prikazani na slici 13, izvođeni su u dvorištu Geotehničkog fakulteta na izravnom dnevnom suncu tokom lipnja (eksperiment 5: 11:00 - 12:00 h; eksperiment 6: 12:05 – 13:05h).



*Slika 13 Priprema (a) i provođenje (b) eksperimenata fotokatalitičke razgradnje metilenskog modrila izloženog sunčevom zračenju*

### 5.2.2 Fotokatalitička razgradnja imidakloprida

Provedeni su sljedeći eksperimenti fotokatalitičke razgradnje imidakloprida u hibridnom reaktoru:

1. nosač fotokatalizatora u otopini IMI,
2. nosač fotokatalizatora u otopini IMI izložen zračenju,
3. nosač fotokatalizatora s imobiliziranim slojem  $\text{TiO}_2$  u otopini IMI,
4. nosač fotokatalizatora s imobiliziranim slojem  $\text{TiO}_2$  u otopini IMI izložen zračenju,
5. nosač fotokatalizatora s imobiliziranim slojem  $\text{TiO}_2@Pd/C$  u otopini IMI izložen sunčevom zračenju,
6. nosač fotokatalizatora s imobiliziranim slojem  $\text{TiO}_2@CNT$  u otopini IMI izložen sunčevom zračenju.

Pri tome je utrošeno više od 120 filcanih vunjenih uzoraka, litre otopine IMI, 30 filtera i vijala u razdoblju od 13. veljače do 24. lipnja 2020. godine. Halogena sijalica u reaktoru korištena provedbom eksperimenata 2 i 4 grijala je reaktor zbog čega je oko čaše s

otopinom postavljena ledena kupola. Radni volumen modelne otopine u reaktoru za svaki pojedini eksperiment 1, 2, 3 i 4 je 150 ml, a za eksperimente 5 i 6 je 100 ml. Eksperimenti 5 i 6 izvođeni su u dvorištu Geotehničkog fakulteta na izravnom popodnevnom suncu tokom lipnja (eksperiment 5: 12:20 - 13:20 h; eksperiment 6: 14:10 – 15:10 h).

### **5.3 Test adsorpcije – 'jar test'**

Filcani uzorci vune raspoređeni su u 5 čaša. U svakoj čaši nalazi se 40 ml pripremljene otopine metilenskog modrila ili imidakloprida. U prvoj čaši nalazi se 1 vuneni uzorak, u drugoj 2, u trećoj 3, u četvrtoj 4, u petoj 5 te su uronjene u otopini 60 minuta (Slika 14). Uzorkovanje se provodi na početku te nakon 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 minuta. Navedenih 9 uzorkovanja uzeto je špricom s filterom i prebačeno je u kivete ili vijale. Provedeni eksperimenti su:

1. adsorpcija na nosačima fotokatalizatora u otopini IMI,
2. adsorpcija na nosačima fotokatalizatora s imobiliziranim slojem  $\text{TiO}_2$  u otopini IMI,
3. adsorpcija na nosačima fotokatalizatora u otopini MB,
4. adsorpcija na nosačima fotokatalizatora s imobiliziranim slojem  $\text{TiO}_2$  u otopini MB,

pri čemu je utrošeno 60 filcanih vunениh uzoraka, 36 šprica s filterom, 18 vijala, 18 kiveta, 400 ml otopine MB i 400 ml otopine MB.



*Slika 14 Adsorpcija na okruglim filcanim uzorcima vune u otopini imidakloprida*

## **5.4 Analitičke metode**

### **5.4.1 Spektrofotometrija**

Koncentracija otopine metilenskog modrila određena je spektrofotometrijski u laboratoriju inženjerstva okoliša na Geotehničkom fakultetu. Na modularnom prijenosnom spektrofotometru Ocean Optics USB2000+ s deuterijevim i halogenim izvorom zračenja mjeri se apsorbancija zračenja na  $595 \pm 5$  nm (slika 15). Kvarcna kiveta (put zračenja = 10 mm) s uzorkom MB stavlja se u spektrofotometar te se na njegovom softverskom programu na računalu iščitava koncentracija uzorka.



*Slika 15 Spektrofotometar Ocean Optics.*

## 5.4.2 Visoko tekućinska kromatografija (HPLC)

Visoko tekućinska kromatografija (eng. *High Performance Liquid Chromatography* HPLC) analiza provedena je koristeći Agilent Technologies 1200 seriju HPLC sustava s automatiziranim uzorkivačem, DAD detektorom (eng. *Diode array detector*) (Agilent Technologies Inc., Palo Alto, CA, USA), binarnom pumpom i otplinjačem vakuumske membrane. Separacija se provodi na Synergy Fusion RP 80 Å koloni dimenzija 150 x 2 mm za čestice veličine 4 μm (Phenomenex, Torrance, USA). Kao otapalo za analizu koristi se vodena otopina mravlje kiseline i metanola. Otopina mravlje kiseline uvodi se u sustav postepeno u navedenim udjelima:

1. 75% u nultoj minuti
  2. 75 – 50 % do treće minute
  3. 50 – 10 % do desete minute
  4. 10 % do petnaeste minute
  5. 75 % do dvadesete minute
- pri čemu protok iznosi 0,5 mL/min uz ubrizgavanje količine uzorka od 5 μL.

## 5.5 Metode karakterizacije uzoraka

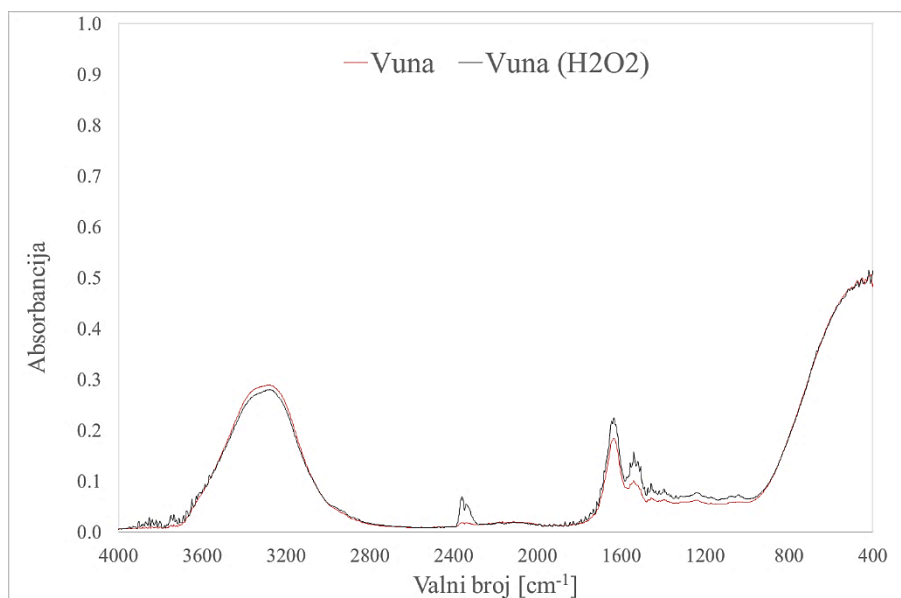
### 5.5.1 Fourierova transformacija infracrvenog spektra (FTIR)

FTIR spektar uzoraka snimljen je na FTIR spektrometru opremljenim s prigušenim modulom totalnog odraza (Tensor I, Bruker, Ettlingen, Germany) u rasponu od 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>, s rezolucijom od 1 cm<sup>-1</sup>.

## 6 REZULTATI I RASPRAVA

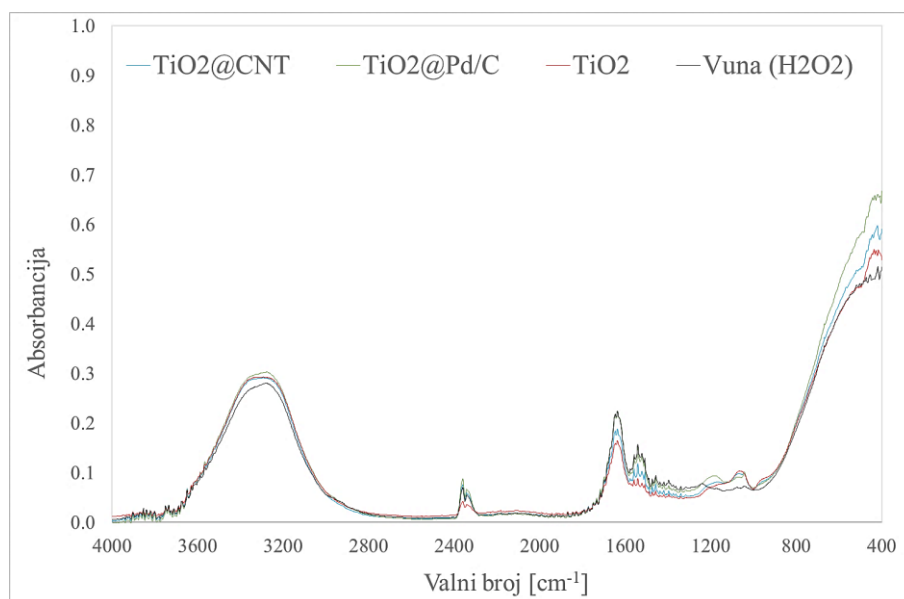
### 6.1 Karakterizacija uzoraka

Poradi utvrđivanja imobilizacije fotokatalizatora na nosač (filcni uzorci vune) snimljeni su FTIR spektri različitih uzoraka. Na slici 16 uočava se pik oko  $2400\text{ cm}^{-1}$  što odgovara valnoj vrpici ugljikova dioksida (uslijed adsorpcije na uzorak tijekom postupka pripreme uzorka za analizu). Očekivano, uočava se široka valna vrpca ( $2800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ) koja odgovara -OH funkcionalnoj skupini koja je prisutna u vunenom vlaknu.



*Slika 16 FTIR spektar vunelog vlakna (crvena linija) i vunelog vlakna tretiranog s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (crna linija)*

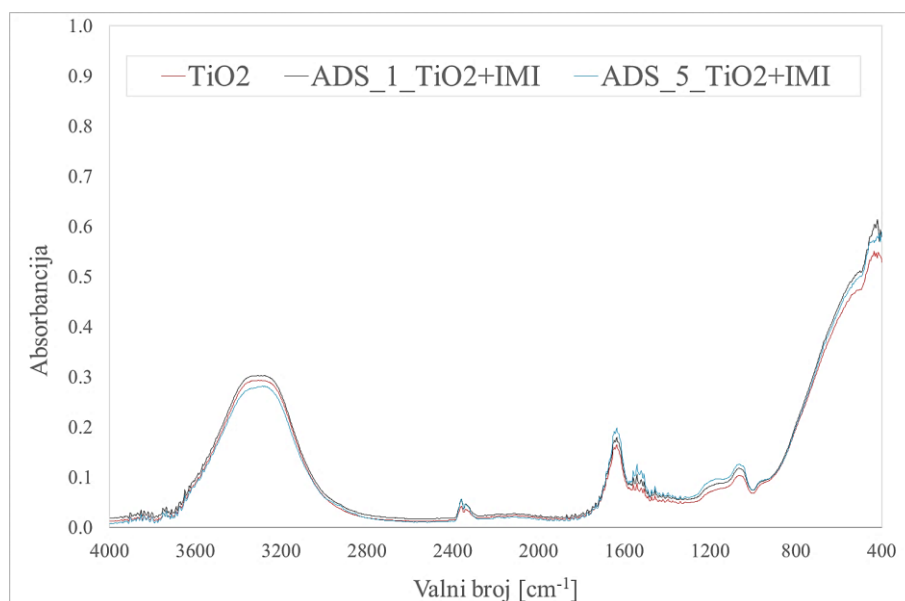
Uspoređujući FTIR spektre na slici 17, primjećuje se preklapanje valnih vrpca uzoraka s imobiliziranim fotokatalizatorima TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>@CNT i TiO<sub>2</sub>@Pd/C u odnosu na uzorak nosača fotokatalizatora (vuneni uzorak bez imobiliziranog sloja fotokatalizatora). Navedeno upućuje na to kako nije došlo do stvaranje kemijske veze između vunelog vlakna i fotokatalizatora budući da se ne primjećuje karakteristična valna vrpca titan dioksida.



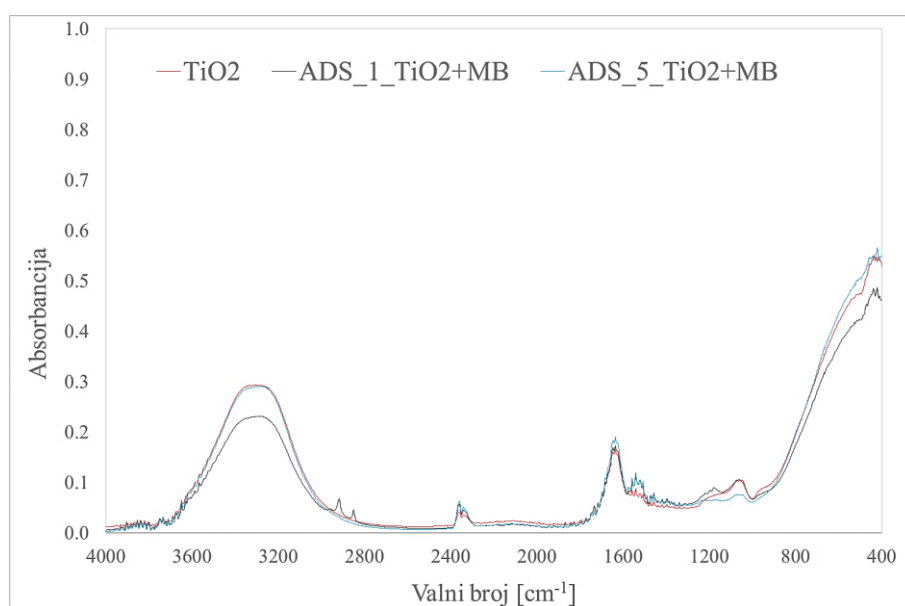
Slika 17 FTIR spektr nosača fotokatalizatora (crna linija) u usporedbi s imobiliziranim  $TiO_2$  (crvena linija),  $TiO_2@Pd/C$  (zelena linija) i  $TiO_2@CNT$  (plava linija) na nosaču katalizatora

### 6.1.1 FTIR spektri fotokatalizatora nakon testa adsorpcije

Prema FTIR spektrima provedenih testova adsorpcije imidakloprida (slika 18) i metilenskog modrila (slika 19) na imobilizirani  $TiO_2$  fotokatalizator s različitim brojem filcanih uzoraka (1 i 5) uočava se kako nije došlo do uspostavljanja kemijske veze između onečišćivala i nosača te onečišćivala i  $TiO_2$  fotokatalizatora.



*Slika 18 FTIR spektar TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora nakon testa adsorpcije imidakloprida s 1 (crna linija) 5 filcanih uzoraka (plava linija) s imobiliziranim TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorom*



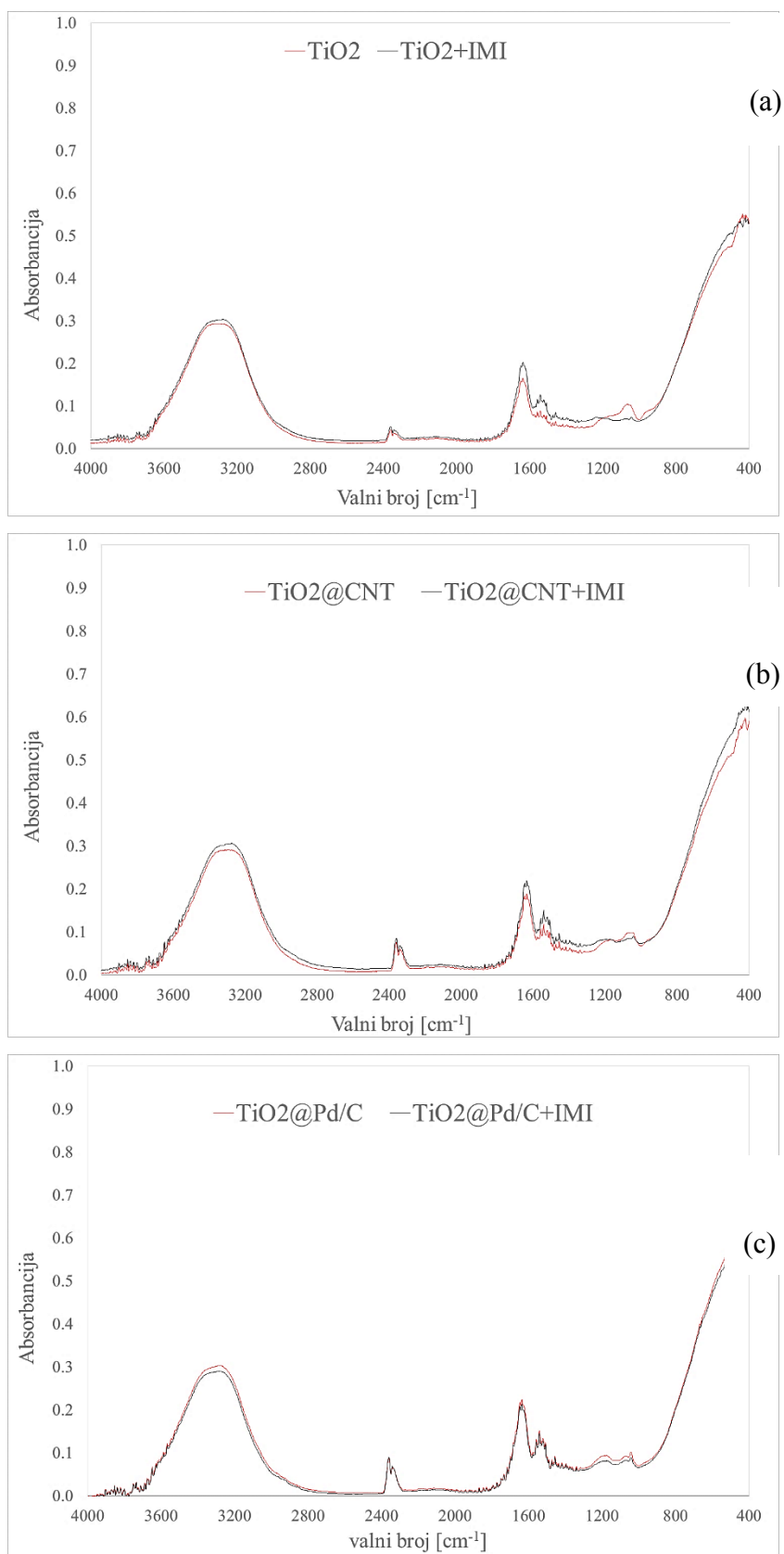
*Slika 19 FTIR spektar TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora nakon testa adsorpcije metilenskog modrila s 1 (crna linija) i 5 filcanih uzoraka (plava linija) s imobiliziranim TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorom*



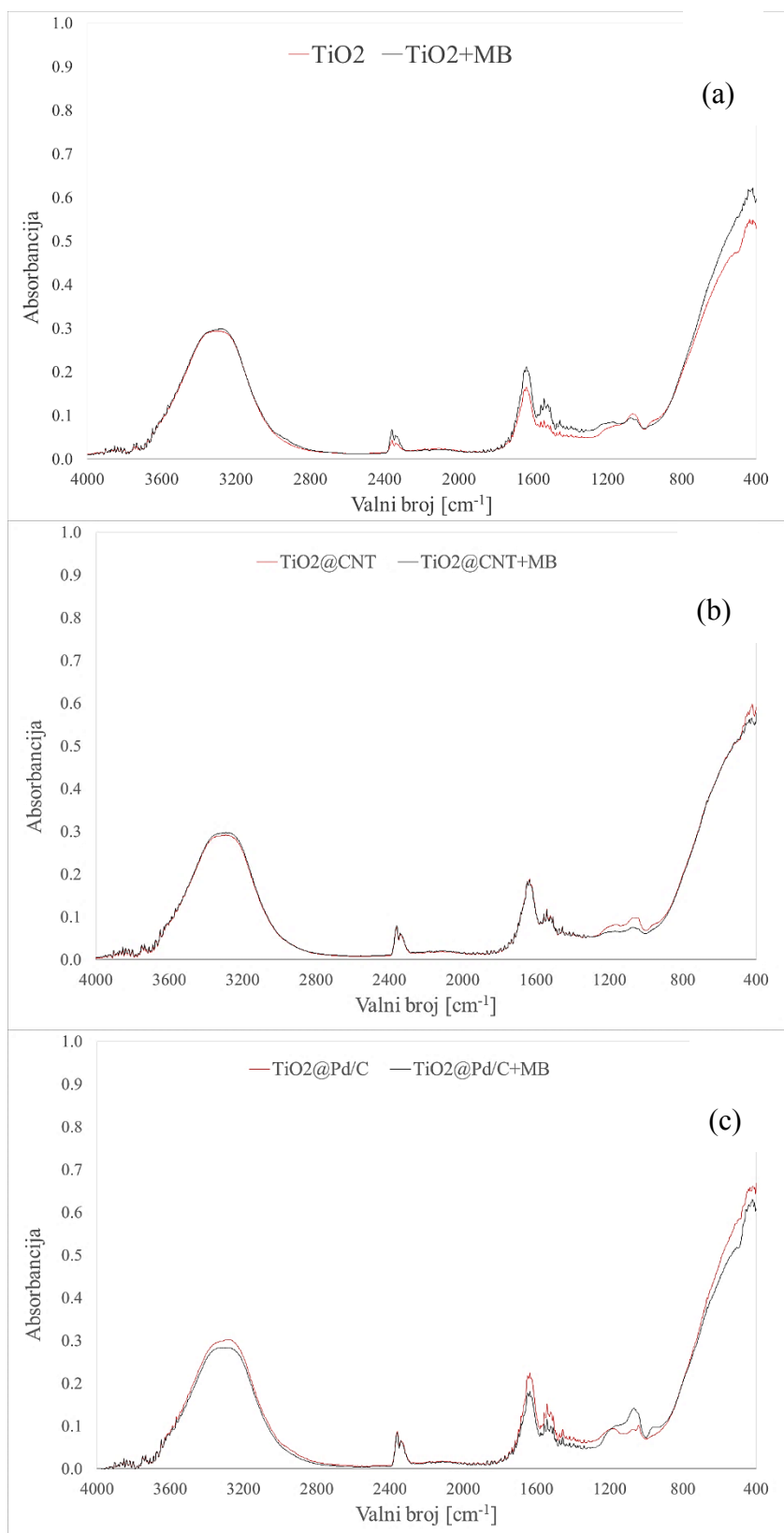
### **6.1.2 FTIR spektri fotokatalizatora nakon fotokatalize imidakloprida i metilenskog modrila**

Nakon provedenog fotokatalitičkog eksperimenta, usporedbom različitih FTIR spektara (slika 20 (a), b), (c)) uočava se preklapanje spektara što upućuje kako nije došlo do uspostavljanja kemijske veze s nosačem fotokatalizatora niti s preostalim korištenim fotokatalizatorima ( $\text{TiO}_2@\text{CNT}$  te  $\text{TiO}_2@\text{Pd/C}$ ).

Prethodno opisani fenomen primjećuje se i nakon fotokatalitičke razgradnje metilenskog modrila (slika 21 (a), b), (c)). Budući da je metilensko modrilo, bojilo, okom vidljiva promjena boje imobiliziranog fotokatalizatora nakon provedenog eksperimenta fotokatalitičke razgradnje ukazuje kako je došlo do adsorpcije bojila bez uspostavljanja kemijskih veza koje bi bile vidljive na FTIR spektrima.



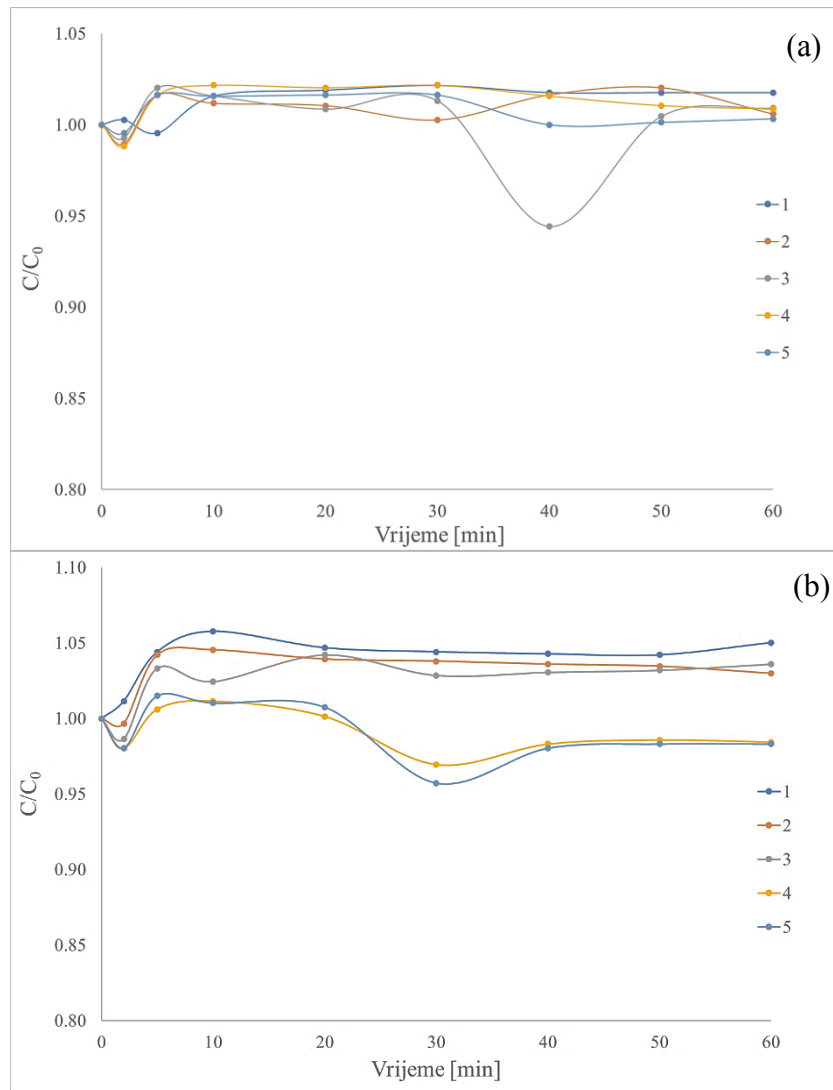
Slika 20 FTIR spektar TiO<sub>2</sub> (a), TiO<sub>2</sub>@CNT (b) TiO<sub>2</sub>@Pd/C (c) fotokatalizatora nakon fotokatalize imidakloprida



Slika 21 FTIR spektar TiO<sub>2</sub> (a), TiO<sub>2</sub>@CNT (b) TiO<sub>2</sub>@Pd/C (c) fotokatalizatora nakon fotokatalize metilenskog modrila

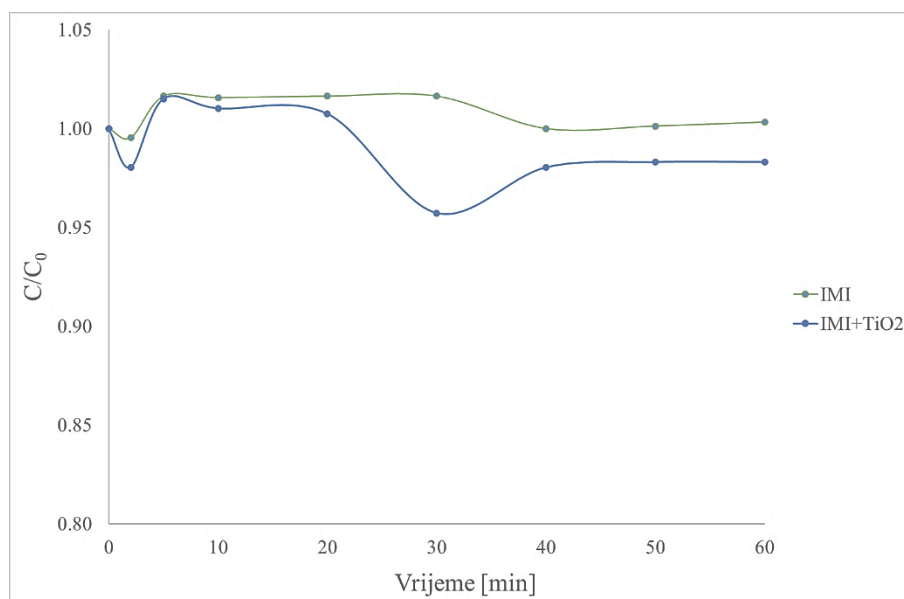
## 6.2 Test adsorpcije

Prethodni rezultati karakterizacije uzoraka ukazali su na to kako nije došlo do uspostavljanja kemijskih veza između fotokatalizatora i nosača te fotokatalizatora i onečišćivala. Ukoliko se usporede rezultati adsorpcije imidakloprida na nosač fotokatalizatora (slika 22 (a)) i rezultati adsorpcije na imobilizirani TiO<sub>2</sub> fotokatalizator (slika 22 (b)) uočavaju se male razlike, s time da je vidljivija korelacija broja uzoraka s adsorpcijom na imobilizirani TiO<sub>2</sub> fotokatalizator. No, primjećuje se i mali porast koncentracije imidakloprida u odnosu na početnu koncentraciju. Navedenom može biti razlog što je nosač fotokatalizatora, vuna, dobar sorpcijski materijal. Prema tome, uslijed adsorpcije molekula vode iz eksperimentalnog sustava dolazi do povećanja koncentracije imidakloprida.



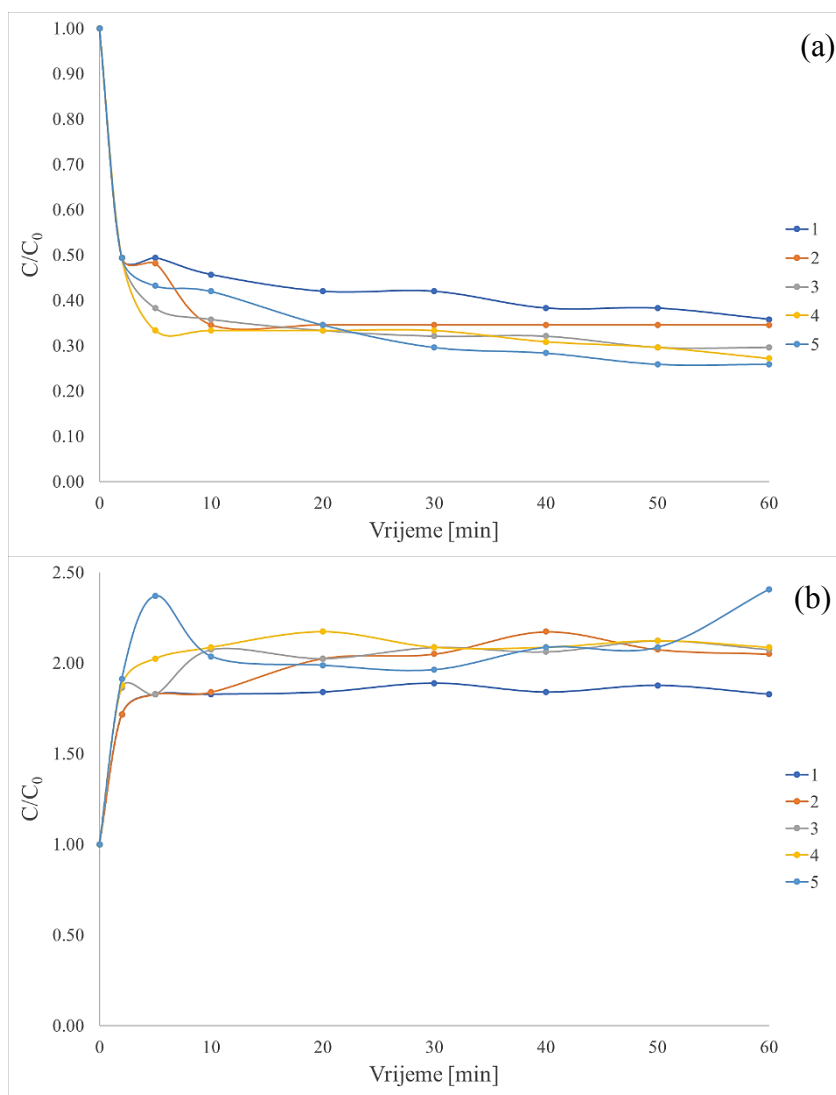
Slika 22 Rezultati testa adsorpcije imidakloprida na 1- 5 filcanih uzoraka vune (a) i 1 - 5 uzoraka  $TiO_2$  imobiliziranog fotokatalizatora (b)

Na slici 23 može se primijetiti kako je porast koncentracije u sustavu veći tijekom adsorpcijskog testa nosača fotokatalizatora (filcani uzorci vune) koji nema zapunjena adsorpcijska mjesta s fotokatalizatorom te je time omogućeno više adsorpcijskih mjesta za molekule vode.



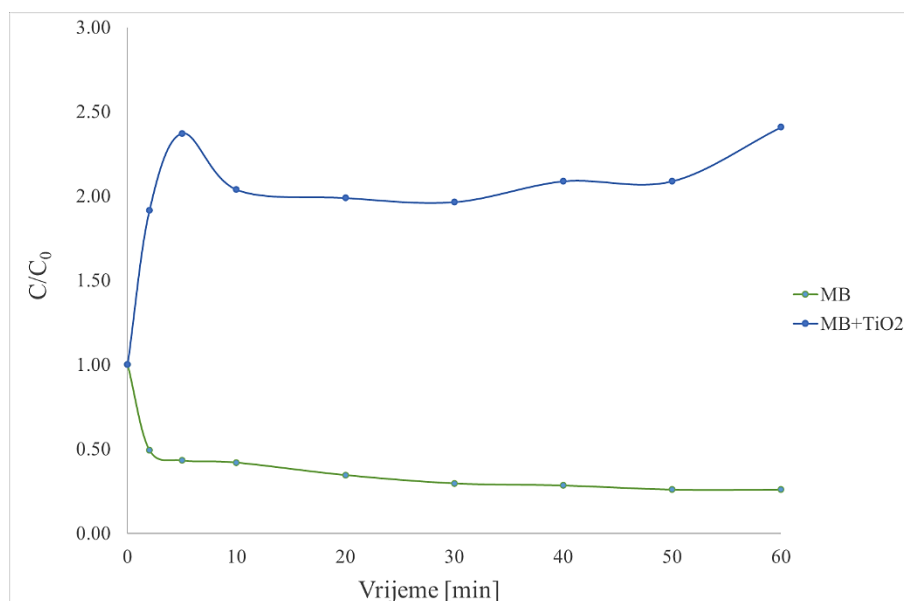
*Slika 23 Usporedba rezultata testa adsorpcije imidakloprida s 5 uzoraka filcanih uzoraka vune (IMI) i uzoraka s TiO<sub>2</sub> imobiliziranim fotokatalizatorom (IMI+TiO<sub>2</sub>)*

Glede rezultata testa adsorpcije metilenskog modrila, uočava se znatna adsorpcija bojila u prvih par minuta testa na nosač fotokatalizatora (slika 24 (a)), nakon čega dolazi do uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže. U navedenom režimu adsorpcijske ravnoteže može se uočiti korelacija između broja uzoraka i adsorpcije. Budući da je metilensko modriilo poznato bojilo u tekstilnoj industriji, navedeni trend je očekivan. U slučaju kad je na nosač imobiliziran TiO<sub>2</sub> fotokatalizator (slika 24(b)), uočava se porast koncentracije metilenskog modrila u odnosu na početnu koncentraciju u prvih par minuta nakon čega dolazi do uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže. Odnosno, prisutna je adsorpcija molekula vode.



Slika 24 Rezultati testa adsorpcije metilenskog modrila na 1- 5 filcanih uzoraka vune (a) i 1 - 5 uzoraka  $\text{TiO}_2$  imobiliziranog fotokatalizatora (b)

Na slici 25 uočava se kako je adsorpcija vode za 2 reda veličine veća od adsorpcije metilenskog modrila što se može pripisati razlici u veličini molekula pa samim time i većom dostupnošću adosorptivnih mjesta.



Slika 25 Usporedba rezultata testa adsorpcije metilenskog modrila s 5 uzoraka filcanih uzoraka vune (MB) i uzoraka s  $TiO_2$  imobiliziranim fotokatalizatorom (MB+TiO<sub>2</sub>)

## 6.3 Fotokatalitička razgradnja mikroonečišćivala

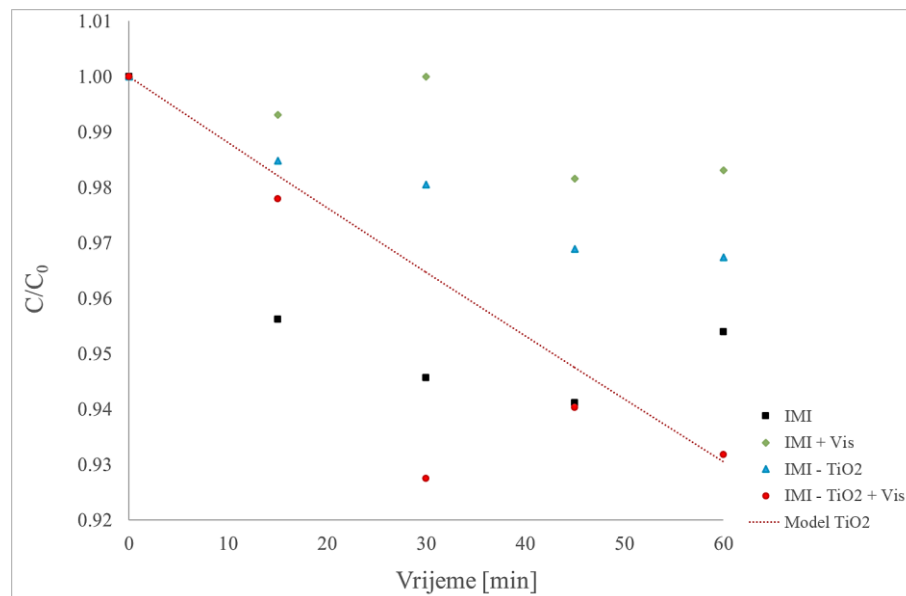
### 6.3.1 Fotokatalitička razgradnja imidakloprida

Prethodni eksperimenti karakterizacije uzoraka ukazali su na to kako nije došlo do imobilizacije fotokatalizatora. Također, test adsorpcije ukazao je na porast početne koncentracije u sustavu. U slučaju hibridnog reaktora gdje je korišteno 20 uzoraka, što nosača bez i s fotokatalizatorom, navedeni trend se ne primjećuje budući da se test adsorpcije provodio u stacionarnom režimu, dok su se eksperimenti prikazani na slici 26 provodili u protočnom režimu.

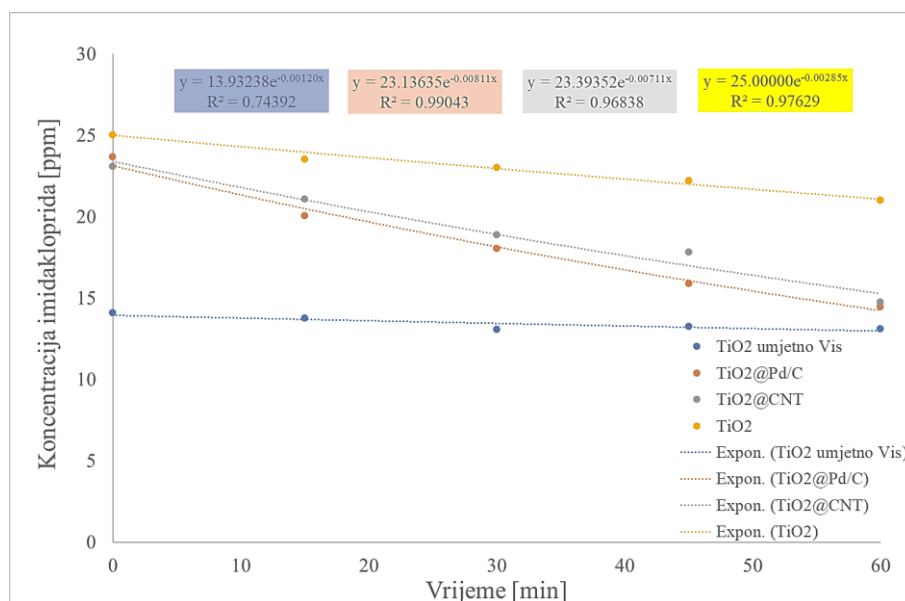
Dobra sorpcijska svojstva vune potvrđena su adsorpcijom imidakloprida na filcanim uzorcima vune tijekom prvih 20 minuta nakon čega slijedi uspostavljanje ravnoteže adsorpcije i desorpcije. Adsorpcija imidakloprida na titan dioksidu u mraku je minimalna. Spora fotokatalitička razgradnja imidakloprida u hibridnom reaktoru primjećuje se tijekom prvih 30 minuta eksperimenta nakon čega se uočava nedostatak aktivnih mjesta na površini katalizatora zbog čega se razgradnja usporava (Slika 26). Unatoč tome što prethodni rezultati ukazuju na neučinkovitu imobilizaciju fotokatalizatora, zbog prisustva fotokatalizatora u suspenziji omogućena je fotokatalitička razgradnja imidakloprida.



Konstanta brzine fotokatalitičke reakcije razgradnje imidakloprida s  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatorom, određena je prema eksponencijalnoj jednadžbi  $c(t) = c(0) \times e^{-kt}$  te iznosi  $k_{\text{TiO}_2} = 0,0012 \text{ min}^{-1}$ . Model fotokatalitičke razgradnje imidakloprida dobro slijedi eksperimentalne podatke dobivene prema kinetici pseudo-prvog reda. Vrlo mala vrijednost dobivene konstante je očekivana obzirom da se prilikom eksperimenata koristio umjetni izvor zračenja s neznatnim udjelom UV zračenja.



*Slika 26 Rezultati laboratorijskih eksperimenata s modelnim onečišćivalom imidaklopidom: IMI – adsorpcija na filcane uzorke vune, IMI+Vis – adsorpcija na filcanim uzorcima vune izloženim Vis zračenju, IMI-TiO<sub>2</sub> – adsorpcija na nosaču fotokatalizatora TiO<sub>2</sub>, IMI-TiO<sub>2</sub>+Vis – fotokatalitička razgradnja na umjetnom vidljivom zračenju i model razgradnje prema kinetici prvog reda*

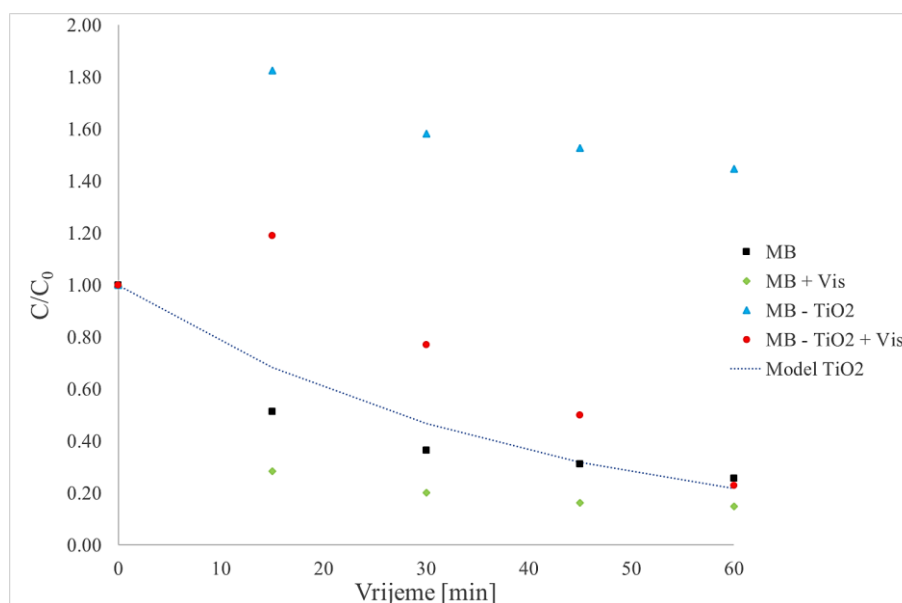


Slika 27 Fotokatalitička razgradnja i konstante brzina reakcija imidakloprida procijenjene prema eksponencijalnoj jednadžbi  $c(t) = c(0) \times e^{-kt}$  za različite fotokatalizatore: TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>@Pd/C– nanokompozitni fotokatalizator TiO<sub>2</sub> i Pd/C, TiO<sub>2</sub>@CNT– nanokompozitni fotokatalizator TiO<sub>2</sub> i CNT u eksperimentima provedenim na prirodnom sunčevom zračenju, te za TiO<sub>2</sub> na umjetnom vidljivom zračenju

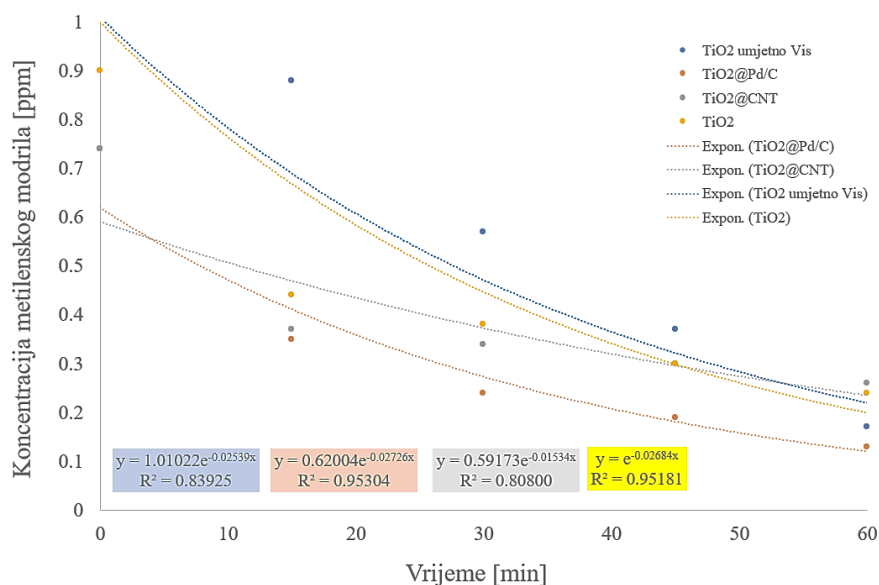
Model fotokatalitičke razgradnje imidakloprida prema kinetici pseudo-prvog reda dobro slijedi eksperimentalne podatke (slika 27). Iz dobivenih vrijednosti uočava se uspješnija fotokatalitička razgradnja primjenom prirodnog sunčevog zračenja s određenim udjelom UV zračenja ( $\approx 4,11\%$ ). Konstante brzine fotokatalitičke reakcije razgradnje imidakloprida s nanokompozitnim fotokatalizatorima prikazane su na slici 27. Dobivene konstante brzine reakcije veće su oko 6-7 puta za nanokompozitne fotokatalizatore ( $k_{\text{TiO}_2@\text{Pd/C}} = 0,0081 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{\text{TiO}_2@\text{CNT}} = 0,0071 \text{ min}^{-1}$ ) koji fotokatalitičku razgradnju provode u vidljivom i ultraljubičastom dijelu spektra zračenja u odnosu na konstantu razgradnje TiO<sub>2</sub> ( $k_{\text{TiO}_2} = 0,0012 \text{ min}^{-1}$ ) gdje je korišten umjetni izvor zračenja s neznatnim udjelom UV zračenja, te 2-3 puta veće od konstante dobivene za razgradnju imidakloprida uz TiO<sub>2</sub> na prirodnom sunčevom zračenju ( $k_{\text{TiO}_2} = 0,0029 \text{ min}^{-1}$ ). Najveća konstanta brzine za fotokatalitičku imidakloprida dobivena je za nanokompozit TiO<sub>2</sub>@Pd/C i iznosi  $0.0081 \text{ min}^{-1}$ . Osim apsorpcije vidljivog zračenja od strane ugljičnih primjesa, kod TiO<sub>2</sub>@Pd/C kompozita moguć je i utjecaj paladija kao nečistoće na površini TiO<sub>2</sub> na smanjenje zabranjene zone poluvodiča.

### 6.3.2 Fotokatalitička razgradnja metilenskog modrila

Kao što je već spomenuto, prethodnim eksperimentima karakterizacije uzoraka uočeno je kako nije došlo do imobilizacije fotokatalizatora. Također, test adsorpcije ukazao je na porast početne koncentracije metilenskog modrila što je vidljivo i u eksperimentima provedenim u hibridnom reaktoru dok je mrak te neovisno o prisutnosti ili odsutnosti izvora UV zračenja, adsorpciju bojila na vunu bez imobiliziranog  $\text{TiO}_2$ . Rezultatima laboratorijskih eksperimenata sa slike 28 vidljivo je da nakon 20 minuta u svim reakcijama dolazi do uspostavljanja ravnoteže između fotokatalitičke razgradnje ili adsorpcije i desorpcije. Kako su se reakcije odvijale na vunenim vlaknima, tekstilnim vlaknima pogodnim za adsorpciju boja, adsorpcija metilenskog modrila na vunenana vlakna brža je od fotokatalitičke razgradnje. Učinkovita fotokatalitička razgradnja metilenskog modrila u hibridnom reaktoru primjećuje se nakon 30 minuta. U prvih 15 minuta primjećen je porast koncentracije bojila zbog adsorpcije molekula vode koje su manje u odnosu na bojilo. Premda imobilizacija nije bila uspješna, došlo je do fotokatalitičke razgradnje zbog prisustva fotokatalizatora u suspenziji unutar sustava.



Slika 28 Rezultati laboratorijskih eksperimenata s modelnim onečišćivalom metilenskim modrilom: MB – adsorpcija na filcane uzorke vune, MB+Vis – adsorpcija na filcanim uzorcima vune izloženim Vis zračenju, MB-TiO<sub>2</sub> – adsorpcija na nosaču fotokatalizatora TiO<sub>2</sub>, MB-TiO<sub>2</sub>+Vis – fotokatalitička razgradnja na umjetnom vidljivom zračenju i model razgradnje prema kinetici prvog reda



Slika 29 Fotokatalitička razgradnja i konstante brzine reakcije fotokatalitičke razgradnje metilenskog modrila procijenjene prema eksponencijalnoj jednačbi  $c(t) = c(0) \times e^{-kt}$  za različite fotokatalizatore: TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>@Pd/C– nanokompozitni fotokatalizator TiO<sub>2</sub> i Pd/C, TiO<sub>2</sub>@CNT– nanokompozitni fotokatalizator TiO<sub>2</sub> i CNT u eksperimentima provedenim na prirodnom sunčevom zračenju, te za TiO<sub>2</sub> na umjetnom vidljivom zračenju

Konstante brzine fotokatalitičke reakcije razgradnje metilenskog modrila s ispitivanim fotokatalizatorima prikazane su na slici 29. Konstanta brzine fotokatalitičke reakcije razgradnje metilenskog modrila s TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorom na umjetnom vidljivom zračenju, određena je prema eksponencijalnoj jednačbi  $c(t) = c(0) \times e^{-kt}$ , iznosi  $k_{TiO_2} = 0,0254 \text{ min}^{-1}$ , dok konstanta razgradnje na prirodnom sunčevom zračenju iznosi  $k_{TiO_2} = 0,0268 \text{ min}^{-1}$ . Brzina reakcije neznatno je veća za nanokompozitni fotokatalizator TiO<sub>2</sub>@Pd/C i iznosi  $0.0273 \text{ min}^{-1}$ , dok je za nanokompozit TiO<sub>2</sub>@CNT  $0.0153 \text{ min}^{-1}$ . Razlog većoj vrijednosti konstante brzine reakcije u odnosu na IMI je i adsorpcija bojila na površini katalizatora, te doprinos povećanju apsorpcije vidljivog zračenja (između 550 i 660 nm) uslijed prisustva molekula bojila. Na taj način se ostvaruje tzv. senzibilizacija fotokatalizatora, te povećava ukupna aktivnost na vidljivom zračenju. U slučaju TiO<sub>2</sub>@CNT fotokatalizatora, CNT doprinosi izrazitom povećanju specifične aktivne površine, te se pretpostavlja da se većina organskih onečišćivala veže na aktivna mjesta na površini CNT, a manje na samom TiO<sub>2</sub>. U tom slučaju, bojilo ne doprinosi senzibilizaciji TiO<sub>2</sub> i ne stvaraju se dodatni OH radikali neophodni za razgradnju.

Model fotokatalitičke razgradnje metilenskog modrila na suncu ne slijedi najbolje eksperimentalne podatke prema kinetici pseudo-prvog reda u cijelom vremenu provedbe eksperimenta (slika 29). Iz navedenog grafa, temeljem eksperimentalnih podataka uočava se brza razgradnja u prvih 15 minuta procesa, što je posljedica fotolitičke razgradnje bojila na suncu pod utjecajem UV zračenja. Kombinacija procesa fotolize i fotokatalize dovodi do gotovo potpune razgradnje metilenskog modrila i popratnih nus-produkata tijekom dužeg vremena provedbe eksperimenta.

## 7 ZAKLJUČAK

Solarna fotokataliza kao napredan oksidacijski proces za pročišćavanje mikroonečišćivala u vodama učinkovita je metoda. S ciljem unaprijeđenja ove zelene tehnologije potrebno je kao nosač katalizatora koristiti reciklirane i oporabljene materijale. Oporabljeni materijali u usporedbi s recikliranim ne zahtijevaju prethodnu tehnološku obradu. Iz toga razloga, u ovome radu kao nosač fotokatalizatora upotrebljena je sirova otpadna vuna dobivena šišanjem ovčjeg runa. Provedenim eksperimentima može se zaključiti da je vuna zbog svojih sorpcijskih svojstava dobar adsorbens. Karakterizacijom filcanih uzoraka vune vidljivo je da fotokatalizator nije imobiliziran na vuneni nosač stoga se u daljnjim istraživanjima treba ispitati tretman nanosa fotokatalizatora na vunena vlakna te odrediti optička svojstva novih fotokatalizatora potrebna za izradu matematičkih modela prikazanih u ovom radu. Unatoč tome, fotokatalitička razgradnja u hibridnom reaktoru postignuta je u određenoj mjeri za ispitivana modelna onečišćivala. Nadalje, iz rezultata se zaključuje da vuna koja kao tekstilni materijal ima visoku učinkovitost pri bojadisanju, utječe na bržu i učinkovitiju adsorpciju metilenskog modrila na vunena vlakna od same fotokatalitičke razgradnje. Kako bi pronašla svoju primjenu u prirodi, kao posttretman nakon konvencionalnih metoda pročišćavanja otpadne vode ili za pročišćavanje vodotoka u prirodi, provedenim istraživanjima dokazala se učinkovitost fotokatalize u prirodi pri čemu su korišteni nanokompozitni fotokatalizatori koji apsorbiraju vidljivi dio sunčeva zračenja. U usporedbi s fotokatalizatorom titan dioksidom, njegovi kompoziti s ugljikovim nanočesticama i paladijem na ugljiku postigli su uspješniju fotokatalitičku razgradnju ispitivanih modelnih onečišćivala, pesticida imidakloprida i bojila metilenskog modrila. Primjenom bojila je postignut efekt senzibilizacije te je povećana učinkovitost samog  $\text{TiO}_2$  na vidljivom zračenju.

## 8 LITERATURA

- [1] K. E. O'Shea and D. D. Dionysiou, *Advanced oxidation processes for water treatment*, vol. 3, no. 15. London: IWA Publishing, 2012.
- [2] J. Marčec, P. Mrakužić, A.-M. Radovan, and M. Topić, "Fotokataliza u zaštiti voda i zraka - od eksperimenta do pilota," Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, 2019.
- [3] E. Radetić, "Fotokatalitička oksidacija tragova pesticida u zraku," Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, 2018.
- [4] European Directive, *Industrial Emissions (Integrated Pollution Prevention and Control)*. 2010.
- [5] B. Gao, G. Z. Chen, and G. Li Puma, "Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO<sub>2</sub>) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, no. 3–4, pp. 503–509, 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.01.009.
- [6] J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, G. Li Puma, and D. D. Dionysiou, Eds., *Photocatalysis Fundamentals and Perspectives*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2016.
- [7] V. Kocijan, "Razgradnja mikroonečišćivala u vodi primjenom solarne fotokatalize u tankom sloju," Geotehnički fakultet, 2018.
- [8] J. Smoljo, "Razvoj metode za fluorimetrijsko određivanje klorofila A," Sveučilište u Zagrebu Prehrambeno - biotehnoški fakultet, 2018.
- [9] M. Harir *et al.*, "Photocatalytic reactions of imazamox at TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and

- TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in water interfaces: Kinetic and photoproducts study,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 84, no. 3–4, pp. 524–532, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.05.010.
- [10] A. A. Shorgoli and M. Shokri, “Photocatalytic Degradation of Imidacloprid Pesticide in Aqueous Solution by TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Immobilized on the Glass Plate,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 6445, no. June, 2017, doi: 10.1080/00986445.2017.1337005.
- [11] J. J. Samuel, “Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light by dye sensitized titania Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light by dye sensitized titania,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, 2020.
- [12] Z. Yin *et al.*, “Photodegradation mechanism and genetic toxicity of beza fi brate by Pd / g- C 3 N 4 catalysts under simulated solar light irradiation : The role of active species,” *Chem. Eng. J.*, vol. 379, no. April 2019, p. 122294, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122294.
- [13] C. H. Nguyen, C. Fu, and R. Juang, “Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways,” *J. Clean. Prod.*, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.08.110.
- [14] H. Kim, S. Park, W. Kim, S. Kim, and J. Kim, “Titanium dioxide surface modified with both palladium and fluoride as an efficient photocatalyst for the degradation of urea,” *Sep. Purif. Technol.*, 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2018.07.058.
- [15] A. Brucato, “Modeling of an Annular Photocatalytic Reactor for Water Purification : Oxidation of Pesticides,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 13, pp. 3737–3745, 2004.
- [16] J. Tschirch, R. Dillert, D. Bahnemann, B. Proft, A. Biedermann, and B. Goer, “Photodegradation of methylene blue in water , a standard method to determine the activity of photocatalytic coatings ?,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 34, no. 4, pp.



381–392, 2008.

- [17] A. Lutkić, E. Erlač, V. Dodiković-Jurković, and I. Soljačić, “Sjera ovčje vune,” *Tekstil*, 2005.
- [18] R. Čunko and M. Andrassy, *Vlakna*. Zagreb: ZRINSKI d.d., 2005.
- [19] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, and T. Liu, “Crystallization behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010, doi: 10.1002/app.
- [20] E. Vujasinović, A. A. Vučinić, and D. Ljubas, “Scouring of domestic wool in Croatia and its impacts on the environment,” *Kem. u Ind. Chem. Chem. Eng.*, vol. 56, no. 11, pp. 569–574, 2007.
- [21] K. Fistrić, “Sorpcijska svojstva domaće vune,” Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 2017.
- [22] E. Erlač, A. Lutkić, and I. Soljačić, “Rast, sastav i grada vune.,” *Tekstil*, vol. 45, pp. 133–141, 1996.
- [23] E. Erlač and I. Soljačić, “Kemijske reakcije u procesima bijeljenja i apreture vune,” *Tekstil*, vol. 42, pp. 379–393, 1993.
- [24] M. Montazer and E. Pakdel, “Self-cleaning and color reduction in wool fabric by nano titanium dioxide,” *J. Text. Inst.*, vol. 102, no. 4, pp. 343–352, 2011, doi: 10.1080/00405001003771242.
- [25] M. Montazer and E. Pakdel, “Functionality of nano titanium dioxide on textiles with future aspects: Focus on wool,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 12, no. 4, pp. 293–303, Dec-2011, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.08.005.

- [26] H. Zhang, D. Wang, Y. Han, Q. Tang, H. Wu, and N. Mao, "High photoactivity rutile-type TiO<sub>2</sub> particles co-doped with multiple elements under visible light irradiation High photoactivity rutile-type TiO<sub>2</sub> particles co-doped with multiple elements under visible light irradiation," *Mater. Res. Express*, vol. 5, 2018.
- [27] "Hydrogen peroxide," *PubChem*, 2020. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/784>. [Accessed: 15-Jul-2020].
- [28] J. Peran, T. Pušić, and I. Soljačić, "Značenje katalaza u procesima oplemenjivanja tekstila," *Tekstil*, vol. 65, pp. 410–416, 2016.
- [29] I. Sinkiewicz, H. Staroszczyk, and A. Sliwi, "Solubilization of keratins and functional properties of their isolates and hydrolysates," *J. Food Biochem.*, no. December 2017, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1111/jfbc.12494.
- [30] T.-D. Biruš, "Utjecaj predobrade celuloznog materijala s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na vezanje ekološki povoljnijeg sredstva za smanjenje gorivosti," Sveučilište u Zagrebu Tekstilo-tehnološki fakultet, 2017.
- [31] X. Wang, X. Shen, and W. Xu, "Effect of hydrogen peroxide treatment on the properties of wool fabric," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 24, pp. 10012–10016, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.06.065.
- [32] Narodne novine, "Zakon o zaštiti okoliša," *NN/13*, 2013. [Online]. Available: <https://www.zakon.hr/z/194/Zakon-o-zaštiti-okoliša>. [Accessed: 11-Jul-2020].
- [33] M. Tomaš, "Krom kao onečišćivalo okoliša," Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, 2018.
- [34] Narodne novine, "Zakon o vodama," *NN 66/2019*, 2019. [Online]. Available: [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019\\_07\\_66\\_1285.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_07_66_1285.html). [Accessed: 11-Jul-2020].

- [35] S. Širac, "Pročišćavanje otpadnih voda," Varaždin, 2020.
- [36] "(E)-Imidacloprid," *PubChem*, 2020. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/135541675>. [Accessed: 25-Jul-2020].
- [37] A. Mikolić and I. B. Karačonji, "Imidacloprid as reproductive toxicant and endocrine disruptor: investigations in laboratory animals," *Arch. Ind. Hyg. Toxicol.*, vol. 69, pp. 103–108, 2018, doi: 10.2478/aiht-2018-69-3144.
- [38] "Methylene blue," *PubChem*, 2020. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6099>. [Accessed: 25-Jul-2020].
- [39] I. Grčić, S. Papić, and I. Brnardić, "Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Thin Films: Kinetic and Efficiency Study," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 16, no. 1, Jan. 2018, doi: 10.1515/ijcre-2016-0153.

## POPIS SLIKA

SLIKA 1 ELEKTROMAGNETSKI SPEKTAR ZRAČENJA U RASPONU OD 100 DO 1000 NM [1].....	7
SLIKA 2 MEHANIZAM PROCESA FOTOKATALIZE .....	11
SLIKA 3 GEOMETRIJA PRSTENASTOG FOTOKATALITIČKOG REAKTORA [15] .....	13
SLIKA 4 MODEL ŠEST TOKOVA RASIPANJA SVJETLOSTI SA ČESTICA FOTOKATALIZATORA .....	15
SLIKA 5 REAKCIJA HIDROLIZE U 2 FAZE [23].....	21
SLIKA 6 HIDROLIZA VUNENIH VLAKANA U KISELOM MEDIJU [23].....	21
SLIKA 7 HIDROLIZA VUNENIH VLAKANA U LUŽNATOM MEDIJU [23] .....	22
SLIKA 8 RAZGRADNJA VUNENIH VLAKANA DJELOVANJEM ENZIMA PROTEAZE [23] .....	24
SLIKA 9 STRUKTURNA FORMULA IMIDAKLOPRIDA [36] .....	30
SLIKA 10 STRUKTURNA FORMULA METILENSKOG MODRILA [38].....	32
SLIKA 11 IGLE ZA FILCANJE .....	35
SLIKA 12 SHEMATSKI PRIKAZ HIBRIDNOG REAKTORA .....	37
SLIKA 13 PRIPREMA (A) I PROVOĐENJE (B) EKSPERIMENTA FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE METILENSKOG MODRILA IZLOŽENOG SUNČEVOM ZRAČENJU .....	39
SLIKA 14 ADSORPCIJA NA OKRUGLIM FILCANIM UZORCIMA VUNE U OTOPINI IMIDAKLOPRIDA .....	41
SLIKA 15 SPEKTROFOTOMETAR OCEAN OPTICS.....	41
SLIKA 16 FTIR SPEKTAR VUNENOG VLAKNA (CRVENA LINIJA) I VUNENOG VLAKNA TRETIRANOG S H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (CRNA LINIJA) .....	43
SLIKA 17 FTIR SPEKTAR NOSAČA FOTOKATALIZATORA (CRNA LINIJA) U USPOREDBI S IMOBILIZIRANIM TiO <sub>2</sub> (CRVENA LINIJA), TiO <sub>2</sub> @Pd/C (ZELENA LINIJA) I TiO <sub>2</sub> @CNT (PLAVA LINIJA) NA NOSAČU KATALIZATORA .....	44
SLIKA 18 FTIR SPEKTAR TiO <sub>2</sub> FOTOKATALIZATORA NAKON TESTA ADSORPCIJE IMIDAKLOPRIDA S 1 (CRNA LINIJA) 5 FILCANIH UZORAKA (PLAVA LINIJA) S IMOBILIZIRANIM TiO <sub>2</sub> FOTOKATALIZATOROM .....	45
SLIKA 19 FTIR SPEKTAR TiO <sub>2</sub> FOTOKATALIZATORA NAKON TESTA ADSORPCIJE METILENSKOG MODRILA S 1 (CRNA LINIJA) I 5 FILCANIH UZORAKA (PLAVA LINIJA) S IMOBILIZIRANIM TiO <sub>2</sub> FOTOKATALIZATOROM.....	45
SLIKA 20 FTIR SPEKTAR TiO <sub>2</sub> (A), TiO <sub>2</sub> @CNT (B) TiO <sub>2</sub> @Pd/C (C) FOTOKATALIZATORA NAKON FOTOKATALIZE IMIDAKLOPRIDA .....	47
SLIKA 21 FTIR SPEKTAR TiO <sub>2</sub> (A), TiO <sub>2</sub> @CNT (B) TiO <sub>2</sub> @Pd/C (C) FOTOKATALIZATORA NAKON FOTOKATALIZE METILENSKOG MODRILA .....	48
SLIKA 22 REZULTATI TESTA ADSORPCIJE IMIDAKLOPRIDA NA 1- 5 FILCANIH UZORAKA VUNE (A) I 1 - 5 UZORAKA TiO <sub>2</sub> IMOBILIZIRANOG FOTOKATALIZATORA (B) .....	50
SLIKA 23 USPOREDBA REZULTATA TESTA ADSORPCIJE IMIDAKLOPRIDA S 5 UZORAKA FILCANIH UZORAKA VUNE (IMI) I UZORAKA S TiO <sub>2</sub> IMOBILIZIRANIM FOTOKATALIZATOROM (IMI+TiO <sub>2</sub> ) .....	51
SLIKA 24 REZULTATI TESTA ADSORPCIJE METILENSKOG MODRILA NA 1- 5 FILCANIH UZORAKA VUNE (A) I 1 - 5 UZORAKA TiO <sub>2</sub> IMOBILIZIRANOG FOTOKATALIZATORA (B) .....	52
SLIKA 25 USPOREDBA REZULTATA TESTA ADSORPCIJE METILENSKOG MODRILA S 5 UZORAKA FILCANIH UZORAKA VUNE (MB) I UZORAKA S TiO <sub>2</sub> IMOBILIZIRANIM FOTOKATALIZATOROM (MB+TiO <sub>2</sub> ).....	53

SLIKA 26 REZULTATI LABORATORIJSKIH EKSPERIMENTATA S MODELNIM ONEČIŠĆIVALOM IMIDAKLOPRIDOM: IMI – ADSORPCIJA NA FILCANE UZORKE VUNE, IMI+VIS – ADSORPCIJA NA FILCANIM UZORCIMA VUNE IZLOŽENIM VIS ZRAČENJU, IMI-TiO <sub>2</sub> – ADSORPCIJA NA NOSAČU FOTOKATALIZATORA TiO <sub>2</sub> , IMI-TiO <sub>2</sub> +VIS – FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA NA UMJETNOM VIDLJIVOM ZRAČENJU I MODEL RAZGRADNJE PREMA KINETICI PRVOG REDA .....	54
SLIKA 27 FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA I KONSTANTE BRZINA REAKCIJA IMIDAKLOPRIDA PROCIJENJENE PREMA EKSPONENCIJALNOJ JEDNADŽBI $c(t) = c(0) \times e^{-kt}$ ZA RAZLIČITE FOTOKATALIZATORE: TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> @Pd/C– NANOKOMPOZITNI FOTOKATALIZATOR TiO <sub>2</sub>   Pd/C, TiO <sub>2</sub> @CNT– NANOKOMPOZITNI FOTOKATALIZATOR TiO <sub>2</sub>   CNT U EKSPERIMENTIMA PROVEDENIM NA PRIRODNOM SUNČEVOM ZRAČENJU, TE ZA TiO <sub>2</sub> NA UMJETNOM VIDLJIVOM ZRAČENJU .....	55

## POPIS I OBJAŠNENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU

AOP	napredni oksidacijski procesi (eng. <i>Advanced oxidation processes</i> )
CeO <sub>2</sub>	cerijev oksid
c	koncentracija
c <sub>j</sub>	lokalna snaga supstrata izražena
Cl <sup>-</sup>	kloridni ion
cm	centimetar
cm <sup>-1</sup>	centimetar na minus prvu
CNT	ugljikove nanocjevčice (eng. <i>Carbon nanotubes</i> )
CNT@TiO <sub>2</sub>	nanokompozit ugljikovih nanocjevčica i titan dioksida (eng. <i>Carbon nanotubes/ titanium dioxide nanocomposite</i> )
CO	ugljični monoksid
CO <sub>2</sub>	ugljikov dioksid
c(t)	koncentracija supstrata u vremenu t
c(0)	početna koncentracija
C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	metilensko modriilo
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	imidaklopid
dC/dT	stopa stvaranja adsorpiranih molekula
DAD	detektor s nizom dioda (eng. <i>Diode array detector</i> )
DNA	deoksiribonukleinska kiselina
e <sup>a</sup>	lokalna volumetrijska brzina apsorpcije fotona
eV	elektronvolt
<i>E. coli</i>	bakterija <i>Escherichia coli</i>
e <sup>-</sup> <sub>CB</sub>	pobuđeni elektron u vodljivom pojasu
FTIR	Fourierova transformacija infracrvenog spektra (eng. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
g	gram
H	duljina reaktora
HO <sup>2-</sup>	hidrogen peroksid ion
HPLC	Visoko tekućinska kromatografija (eng. <i>High Performance Liquid Chromatography</i> )
H <sub>2</sub> O	voda

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	vodikov peroksid
H <sub>2</sub> S	sumporovodik
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	sumporna kiselina
h <sup>+</sup> <sub>VB</sub>	šupljina pozitivnog naboja na valentnoj vrpci
IMI	imidaklopid
'jar' test	test adsorpcije (eng. Jar testing)
J/msK	džul po metar sekundi kelvinu
<i>k</i>	konstanta brzine reakcije
<i>k</i> <sub>TiO<sub>2</sub></sub>	konstanta brzine reakcije za fotokatalizator titan dioksid
<i>k</i> <sub>TiO<sub>2</sub>@CNT</sub>	konstanta brzine reakcije za fotokatalizator ugljikovih nanocjevčica s titan dioksidom
<i>k</i> <sub>TiO<sub>2</sub>@Pd/C</sub>	konstanta brzine reakcije za fotokatalizator paladij na ugljiku s titan dioksidom
<i>KL</i>	Langmuirova adsorpcijska konstanta
<i>k</i> <sub>obs</sub>	prividna konstanta brzine
<i>k</i> J/kg	kilodžul po kilogramu
<i>k</i> J/mol	kilodžul po molu
L	duljina UV lampe
L-H	Langmuir-Hinshelwood model
LSSE	model sferne emisije linearnog izvora (eng. <i>Linear Source Spherical Emission</i> )
LVRPA	lokalna volumetrijska brzina apsorpcije fotona (eng. <i>Local volumetric rate of photon absorption</i> )
M	molarna koncentracija, mol po decimetru kubnom
m	bezdimezionalna veličina redosljeda reakcije s obzirom na LVRPA
MB	metilensko modriilo (eng. <i>methylene blue</i> )
mg	miligram
min <sup>-1</sup>	po minuti
ml	mililitar
mL/min	mililitar po minuti
mM	milimolarna koncentracija
mm	milimetar
m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	metar kvadratni po gramu

n	bezdimenzionalna veličina redoslijeda reakcije s obzirom na koncentraciju supstrata
ng/l	nanogram po litri
nm	nanometar
NO <sub>x</sub>	dušikovi oksidi
NO <sup>3-</sup>	nitratni ion
O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	superoksidni radikal
O <sub>3</sub>	ozon
PCE	tetrakloreten
pH	mjera kiselosti ili lužnatosti (lat. <i>potentia hydrogenii</i> )
ppm	mjerna jedinica za koncentraciju, miligram ili mililitar po mililitru kubnom (eng. <i>parts per milion</i> )
Pt-crna	platinasto crna
R	vanjski polumjer
r	radijalna koordinata
r*	bezdimenzionalna radijalna koordinata
s	sekunda
sl.	slično
SnO <sub>2</sub>	kasiterit
SO <sub>x</sub>	sumporovi oksidi
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	sulfatni ion
<i>S. aureus</i>	bakterija <i>Staphylococcus aureus</i>
S <sub>1</sub>	emisija zračenja žarulje
t	oznaka za vrijeme
t	mjerna jedinica za tonu
TiO <sub>2</sub>	titan dioksid
TiO <sub>2</sub> @CNT	nanokompozit ugljikovih nanocjevčica i titan dioksida
TiO <sub>2</sub> @Pd/C	nanokompozit paladij na ugljiku s titanovim dioksidom
UPOV	uređaj za pročišćavanje otpadnih voda
UV	ultraljubičasto zračenje (eng. <i>Ultraviolet</i> )
UV-A	ultraljubičasto dugovalno A zračenje
UV-C	ultraljubičasto kratkovalno C zračenje
UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	sustav ultraljubičastog zračenja i vodikovog peroksida



V	volumen
$V_{\text{IMI-sunce}}$	volumen otopine imidakloprida u eksperimentima provedenim na sunčevom zračenju
Vis	vidljivi dio spektra (eng. <i>Visible</i> )
VOC	hlapivi organski spojevi (eng. <i>Volatile organic compounds</i> )
z	koordinata z
z*	bezdimenzionalna aksijalna koordinata
ZnO	cinkov oksid
ZrO <sub>2</sub>	cirkonijev dioksid
Q	volumetrijska brzina protoka kroz reaktor
Wcm <sup>-2</sup>	vat po centimetru kubnom
W/m <sup>2</sup>	vat po metru kvadratnom
$\alpha$	geometrijski parametar anularnog reaktora, omjer H / L
$\beta$	geometrijski parametar anularnog reaktora, omjer L / $\eta R$
$\mu\text{g/l}$	mikrogram po litri
$\mu\text{L}$	mikrolitar
$\mu\text{m}$	mikrometar
$\eta$	omjer unutarnjeg radijusa i vanjskog radijusa reaktora
$\eta R$	unutarnji polumjer
°	stupanj, kut nagiba
°C	Celzijev stupanj
%	postotak
·OH	hidroksilni radikal
ˉOH	hidroksilna skupina
-NH <sub>2</sub>	amino skupina
-CO-O-	esterska skupina
-COOH	karboksilna skupina
(r, z)	ravnina između r i z osi