



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



NanoWaP

Environmental Implications of the Application of Nanomaterials in Water Purification Technologies

(Okolišne implikacije primjene nanomaterijala u tehnologijama pročišćavanja vode)



Hrvatska zaklada za znanost

Uspostavni istraživački projekti (tehničke znanosti)

AMACIZ, 13. listopada 2014.



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



Institucija natjecateljica:
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (FKIT)

Voditelj projekta:

Doc. dr. sc. Hrvoje Kušić (FKIT)

Suradnici projekta:

Izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić (FKIT)

Daria Juretić, mag. ing. oecoing. (FKIT)

Doktorand (*otvoren natječaj*)

Poslijedoktorand (*evaluacija prijava u tijeku*)

Prof. Dionysios D. Dionysiou (University of Cincinnati, SAD)

Prof. Urška Lavrenčič Štangar (University of Nova Gorica, SLO)

Dr. Panaghiotis Karamanis (University of Pau, FRA)



Program Uspostavni istraživački projekti

- Program Uspostavni istraživački projekti HRZZ-a
 - prvi put raspisan 2007. - Uspostavne potpore
 - Osigurati ubrzavanje uspostave samostalnih istraživačkih karijera znanstvenika
 - najuspješnije vrednovani znanstvenici dobili mogućnost osnivanja istraživačkih skupina koje se bave međunarodno kompetitivnim problematikama na hrvatskim sveučilištima i javnim znanstvenim institutima
 - omogućava se znanstvenicima da tijekom trogodišnjeg financiranja uspostave svoj laboratorij i/ili istraživačku grupu
 - Ustanova mora podržati rad istraživačke skupine u nastajanju, te dokazati podršku grupi mladog istraživača i nakon završetka projekta koji financira HRZZ



Institucija natjecateljica: Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (FKIT)

- **FKIT** provodi **znanstveni, nastavni i stručni rad** u područjima **kemijskog inženjerstva, inženjerstva okoliša, inženjerstva materijala** i primijenjene kemije

MISIJA

Promicanje **kemijskog inženjerstva** i primijenjene kemije kao znanstvenih disciplina, putem povezivanja **znanosti i tehnologije s gospodarstvom**, industrijom i javnim djelatnostima, s **ciljem postizanja održivog razvoja, povećanja opće razine inovativnosti društva, akceleracije prijenosa znanja**, odnosno stvaranja i poticanja novog poduzetništva.

VIZIJA

FKIT bit će u srednjeeuropskoj regiji **mjesto „dobrih vibracija“**, žarište partnerskog i **suradničkog** okupljanja na **međunarodnoj, nacionalnoj** i lokalnoj razini, na **projektima razvoja inovativnih i unaprjeđenja postojećih** kemijskih procesa, **proizvoda, odnosno materijala, te projektima iz područja zaštite okoliša**. Završeni studenti Fakulteta bit će traženi kao izvrstan i široko obrazovan kadar kompetentan za učinkovito rješavanje problema iz svoga djelokruga. U široj javnosti, **Fakultet** će biti prepoznat kao **društveno odgovorna institucija** u području svoga **znanstvenoga, obrazovnog i stručnog djelovanja**.

Uvod: problematika projekta **Onečišćenje voda**



Anorganski spojevi
(teški metali, nitrati, fosfati, kloridi...)

Organski spojevi
(aromati i alifati)

Razvoj industrije i porast stanovništva



Otpad i otpadne vode



ugrožavanje prirodnih resursa čiste vode

Prioritetne tvari (engl. *priority substances*)



Uvod: problematika projekta **Prioritetne tvari u vodi**

“Kemijsko onečišćenje površinskih voda predstavlja opasnost za vodeni okoliš u cjelini zbog cijelog niza negativnih posljedica kao što su akutna i kronična toksičnost u vodenim organizmima, akumulacija onečišćujućih tvari u ekosustavima, gubitak staništa i bioraznolikosti te štetno djelovanje na vodene organizme i ljudsko zdravlje. Zbog toga je prvenstveno potrebno utvrditi uzroke onečišćenja, a emisije onečišćujućih tvari trebaju se rješavati na izvoru, na način koji će biti ekonomičan i učinkovit za okoliš.”

N. Bujas, J. Antolić, Đ. Medić, Hrvatske vode 21(86) (2013) 328-332.

- **Okvirna direktiva o vodama** (engl. *Water Framework Directive - WFD*)
 - krovni akt EU u području vodne politike
 - dodatak X sadrži listu **33 prioritetne tvari** ili grupe tvari koje predstavljaju značajan rizik za vodni okoliš
- **Direktiva 2013/39/EU** – nova direktiva o prioritetnim tvarima u području vodne politike
 - sadrži listu **45 prioritetnih tvari**
 - postojeće kemijske tvari iz grupa: sredstva za zaštitu bilja, sredstva za osobnu higijenu, industrijskih kemikalija, nus-produkata sagorijevanja, teški metali
 - Farmaceutici stavljeni na tzv. “*watch list*”
 - **Diklofenak, 17β-estradiol, 17α-etinilestradiol**



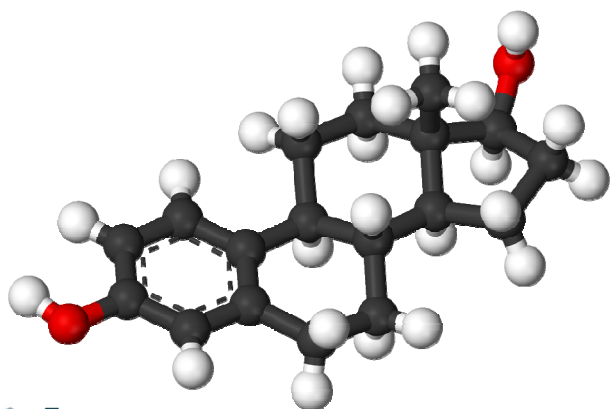
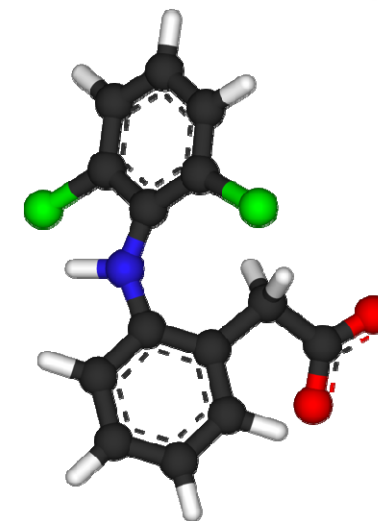
Uvod: problematika projekta **Farmaceutici**

- široka upotreba u humanoj i veterinarskoj medicini
- detektirani u prirodnim vodama (rijeke i jezera) u blizini naseljenih područja koncentracijama od ng/l pa sve do $\mu\text{g/l}$
 - iz humane medicine dopijevaju u prirodne vode prvenstveno putem kanalizacijskog sustava, a iz veterinarske medicini mogu dospjeti u okoliš na više načina (nepročišćene vode sa farmi, raspršivanje po obradivim površinama...)
- prema trendu razvoja farmaceutske industrije može se očekivati porast količine i koncentracija farmaceutski aktivnih tvari u okolišu
- **PSEUDOPOSTOJANI**

Uvod: problematika projekta Diklofenak i 17 β -estradiol

Diklofenak (DCF)

- 2-[(2,6-diklorfenil)amino]benzenoctena kiselina
- nesteroidni antireumatik sa protuupalnim, analgetičkim i antipiretičkim učinkom
- jedan od najkorištenijih lijekova
 - procijenjena godišnja potrošnja od 940 tona
- jedan od prvih farmaceutski aktivnih tvari detektiranih u vodenom okolišu
 - koncentracija DCF u efluentu uređaja za obradu komunalnih otpadnih voda kreće se od 0.1-5 $\mu\text{g/l}$



17 β -estradiol (E2)

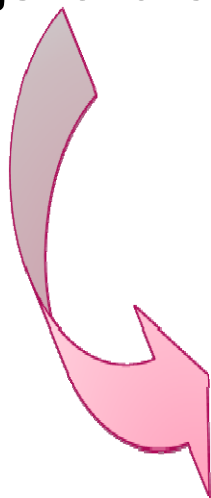
- (17 β)-estra-1,3,5(10)-triene-3,17-diol
- humani spolni hormon i steroid, glavni estrogen u žena
- kod pojave hormonskog disbalansa i za liječenje nekih drugih stanja često se koriste farmaceutski pripravci estradiola

Uvod: *problematika projekta* **Obrada voda**

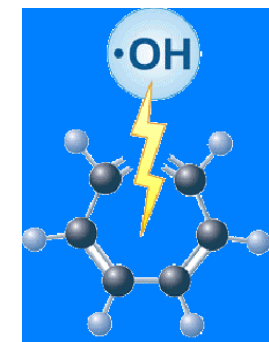
- **biološke**: anaerobna i aerobna razgradnja
- **fizikalne**: sedimentacija, adsorpcija, filtracija...

UGLAVNOM NEUČINKOVITE ZA UKLANJANJE FARMACEUTIKA

- **kemijske**: oksidacija, redukcija



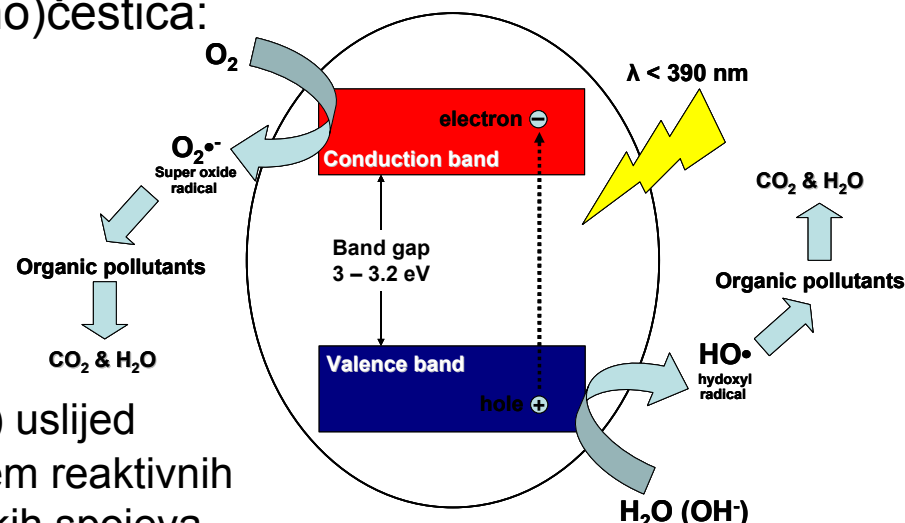
Napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*)



Uvod: problematika projekta TiO₂ fotokataliza

- pripada grupi tzv. foto-AOP-a
- učinkovita u razgradnji različitih postojanih organskih onečišćivala
- pogodna funkcionalna svojstva TiO₂ (nano)čestica:
 - kemijska i toplinska stabilnost
 - dobra mehanička svojstva
 - fotokatalitička aktivnost
 - netoksičnost
 - niska cijena

Mehanizam: stvaranje nosioca naboja (h⁺ i e⁻) uslijed pobuđivanja UV zračenjem, što rezultira stvaranjem reaktivnih radikalskih vrsta sposobnih za razgradnju organskih spojeva



Ograničenja:

- tendencija nanočestica aglomeraciji tijekom obrade
- potreba za njihovim uklanjanjem nakon obrade
- razmjerno niska aktivnost pod djelovanjem sunčevog zračenja



Ciljevi *NanoWaP* projekta

- **Glavni cilj** – razvoj održive tehnologije na principima foto-AOP-a uz korištenje nanokompozitnih fotokatalizatora za pročišćavanja voda koje sadrže farmaceutike
- 4 specifična cilja:
 1. razvoj, karakterizacija i evaluacija novog fotokatalizatora na bazi nano-TiO₂ i sintetskog zeolita modificiranog željezom (Fe-Z) imobiliziranog na nosače
 2. razvoj, karakterizacija i evaluacija novog fotokatalizatora na bazi nano-TiO₂ i SnS₂ imobiliziranog na nosače
 3. utvrđivanje učinkovitosti foto-AOP-a uz nano-TiO₂/Fe-Z i nano-TiO₂/SnS₂ fotokatalizatore
 4. procjena i minimizacija potencijalnih štetnih učinaka primjene nano-TiO₂/Fe-Z i nano-TiO₂/SnS₂ u okviru obrade vode foto-AOP-ima

NanoWaP CILJEVI

nano-TiO₂/Fe-Z

- Nanokompozitni fotokatalizator **nano-TiO₂/Fe-Z** će imati superiorna svojstva u odnosu na **nano-TiO₂** s obzirom na: **aglomeraciju** tijekom obrade, potrebu za **separacijom** nakon obrade, **oksidacijsku moć** te **aktivaciju pod sunčevim zračenjem**
 - Imobilizacija u formi tankog sloja na nosače riješiti će problem **aglomeracije** i potrebu za **separacijom**
 - filmovi debljine nekoliko stotina nm sadrže malu količinu fotokatalitički aktivnog materijala - ograničena apsorpcija UV zračenja (tj. učinkovitost procesa)
 - poboljšanje adhezije, a time i povećanje debljine tankog filma, postiže se uključivanjem silikatnog veziva u formulaciju kompozita
 - primjenom zeolitnih materijala povećava se katalitički aktivna površina
 - Primjena zeolitnih materijala modificiranih željezom omogućuje se iniciranje Fentonovog katalitičkog ciklusa u prisutnosti vodikovog peroksida (H₂O₂) te se na taj način povećava ukupna učinkovitost procesa razgradnje organskih onečišćivala, tj. **oksidacijska moć**
$$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}\cdot + \text{HO}^-$$
$$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2\cdot$$
 - Omogućiti će se stvaranje Fe-O-TiO veza, što će pružiti mogućnost TiO₂ za absorpciju svjetla na nižim energetske nivoima, tj. moći će se **aktivirati uz sunčevo zračenje**



NanoWaP CILJEVI

nano-TiO₂/SnS₂

- SnS₂ ima mali energijski pojas, otporan je na fotokoroziju, vodljiva vrpca mu je negativnija od one u TiO₂, te se njegovim korištenjem postiže brzo i učinkovito injektiranje elektrona
- Nanokompozitni fotokatalizator **nano-TiO₂/SnS₂** će imati superiorna svojstva u odnosu na **nano-TiO₂** s obzirom na: **aglomeraciju** tijekom obrade, potrebu za **separacijom** nakon obrade, **oksidacijsku moć** te **aktivaciju pod sunčevim zračenjem**
 - imobilizacija **nano-TiO₂/SnS₂** fotokatalizatora će riješiti problem **aglomeracije** i potrebu za **separacijom**
 - SnS₂, koji može apsorbirati fotone na višim valnim duljinama te biti aktiviran pod vidljivim zračenjem, će inicirati stvaranje nosioca naboja (h⁺ i e⁻) u manje aktivnom TiO₂, te omogućiti **nano-TiO₂/SnS₂ aktivaciju pod sunčevim zračenjem**
 - dodatak oksidansa (tj. H₂O₂) će povećati **oksidacijsku moć** pod djelovanjem sunčevog zračenja
 - nastajanje reaktivnih radikalskih vrsta (HO•) ne može se očekivati uslijed direktne fotolize H₂O₂ pod sunčevim zračenjem, dok će foto-generirani elektroni nastali zračenjem **nano-TiO₂/SnS₂** potaknuti reakciju
$$\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{HO}^-$$
 - koncentracija radikalskih vrsta znatno će se uvećati te će se smanjit mogućnost re-kombinacije fotogeneriranih h⁺ i e⁻ - povećanje **oksidacijske moći**

Učinkovitost foto-AOP-a

- **utvrđivanje učinkovitosti foto-AOP-a uz nano-TiO₂/Fe-Z i nano-TiO₂/SnS₂ fotokatalizatore**
 - utvrđivanje kinetike razgradnje odabranih farmaceutika
 - utvrđivanje kvalitete vode prema standardnim pokazateljima
- **postavljanje putova razgradnje odabranih farmaceutika foto-AOP-a uz nano-TiO₂/Fe-Z i nano-TiO₂/SnS₂ fotokatalizatore**
 - utvrđivanje razgradnih nusprodukata
 - usporedba sa poznatim nusproduktima dobivenim drugim AOP-ima
- **utvrđivanje utjecaja na vodeni okoliš**



Potencijalni štetni učinci foto-AOP-a

- nano-TiO₂/Fe-Z i nano-TiO₂/SnS₂ će biti primijenjeni u formi imobiliziranog tankog sloja

NE OČEKUJU SE DIREKTNI ŠTETNI UČINCI PO OKOLIŠ

- Istraživanje potencijalnih indirektnih štetnih učinaka:
 - kemijska nestabilnost nano-TiO₂/Fe-Z i nano-TiO₂/SnS₂
 - Erozija nanokompozitnih konstituanata (posebice Fe i Sn) uslijed procesnih uvjeta
 - može dovesti do smanjenja učinkovitosti procesa u slijednim ciklusima te povećanja toksičnosti obrađene vode



NanoWaP Metodologija

- predloženo istraživanje iznimno **multi- i inter-disciplinarno**
 - optimiranje procesa obrade zahtjeva znanje iz područja **kemijskog inženjerstva i inženjerstva okoliša**
 - priprema i karakterizacija fotokatalizatora zahtjeva znanje iz područja **inženjerstva materijala**
 - prikupljanje podataka o učinkovitosti obrade te utjecaju na okoliš (praćenje razgradnje farmaceutika, utvrđivanje razgradnih nusprodukata, određivanje kvalitete voda) zahtjeva znanje iz područja **kemije i toksikologije**
 - predviđanje ponašanja istraživanog sustava u ovisnosti o procesnim parametrima te razvoj simulacijskih modela zahtijevaju napredno znanje iz područja **matematičkog modeliranja**
 - predviđanje strukturalnih svojstava nanokompozita zahtjeva napredno znanje iz područja **računalne kemije**
- učinkovitost novih foto-AOP-a uz nano-TiO₂/Fe-Z i nano-TiO₂/SnS₂ fotokatalizatore biti će procijenjena na temelju **integralnog pristupa**
 - praćenje uklanjanja ciljanog farmaceutika preko uobičajenih pokazatelja kvalitete voda
 - potrošnju energije za obradu do željene granice
 - te procjenu potencijalnih štetnih učinaka po okoliš

Nanokompozitni fotokatalizatori

▪ Priprema

– nano-TiO₂/Fe-Z

- Fe-Z - Fe modificirani ZSM5 zeolit: ionska izmjena u čvrstoj fazi
- disperzija u čvrstoj fazi: TiO₂ (P25 Evonik) i Fe-Z

– nano-TiO₂/SnS₂

- Jednostupnjevita *in situ* kemijska sinteza
- Imobilizacija na staklene nosače: uz **silikatno vezivo**

▪ Karakterizacija

- Istraživanje strukture, morfologije, sastava te optičkih svojstava fotokatalizatora

- **SEM, TEM, XRD, FTIR, ICP-MS, BET, DRS**

- Istraživanje debljine, morfologije, sastava i adhezije imobiliziranog sloja fotokatalizatora

- **SEM, AFM, XPS, adhezijski testovi** (“scratch”, “cross-hatch”)



Praćenje razgradnje farmaceutika

- **Praćenje razgradnje DCF i E2**
 - HPLC i GC
- **Razgradni nusprodukti**
 - HPLC/MS/MS i GC/MS
- **Standardni pokazatelji kvalitete vode**
 - TOC, KPK, BPK5, pH i toksičnost na *Vibrio fischeri*
- **Procesni parametri**
 - pH područje primjene, tip zračenja (UV-A i simulirano sunčevo), sastav fotokatalizatora, debljina imobiliziranog sloja, koncentracija H₂O₂
- **Ekonomska učinkovitost**
 - E_{EO} (engl. *electric energy per order of magnitude*) prema IUPAC-u

- **Optimiranje**
 - **DoE** (*engl.* Design of Experiments) i **RSM** (*engl.* Response Surface Methodology)
- **Simulacija ponašanja sustava**
 - Mehanističko modeliranje
- **Predviđanje strukturnih karakteristika**
 - Alati računalne kemije i kvantno-mehaničko modeliranje (**DFT**- *engl.* Density Functional Theory)



NanoWaP Projektni tim

Glavni istraživač i voditelj

Doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

- zaposlen na FKIT-u od 2001.
- voditelj znanstvenog projekta, voditelj stručnog projekta, te suradnik na 2 međunarodna i 5 nacionalnih znanstvenih projekata
- autor 1 znanstvene knjige, 1 poglavlja u znanstvenoj knjizi, te **55** cjelovitih znanstvenih radova (**45** objavljenih u časopisima citiranim u tercijarnim publikacijama); citiranost **828**, h-indeks **17** (*Scopus*)
- dobitnik **Državne nagrade za znanost - Godišnja nagrada za znanost u području tehničkih znanosti** za 2011.
- autor 5 stručnih studija za malo i srednje poduzetništvo
- Recenzent za preko 20 međunarodnih znanstvenih časopisa (preko 90 recenzija)

kompetencije: primjena i optimiranje AOP-a u obradi voda, matematičko modeliranje sa ciljem simulacije AOP-a u obradi voda, okolišni aspekti AOP-a i organskih onečišćivala, priprava i karakterizacija (foto)katalizatora





NanoWaP Projektni tim istraživači sa FKIT-a

Izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

- zaposlena na FKIT-u od 1994.; voditeljica znanstvenog projekta, te suradnica na 2 međunarodna i 5 nacionalnih znanstvenih projekata
- autorica 1 poglavlja u znanstvenoj knjizi, te **50** cjelovitih znanstvenih radova (**38** objavljenih u časopisima citiranim u tercijarnim publikacijama); citiranost **782**, h-indeks **14** (*Scopus*)
- dobitnica *Godišnje nagrada Društva sveučilišnih nastavnika i drugih znanstvenika mladim znanstvenicima i umjetnicima u području tehničkih znanosti* za 1997/1998
- autorica 3 stručne studije za malo i srednje poduzetništvo
- Recenzentica za preko 20 međunarodnih znanstvenih časopisa (preko 70 recenzija)
- Evaluatorica brojnih međunarodnih projekata (FP7, NCBR, H2020)

kompetencije: primjena AOP-a u obradi voda, mehanizmi razgradnje organskih onečišćivala, okolišni aspekti AOP-a i organskih onečišćivala

Daria Juretić, mag.ing. oecoing.

- zaposlena na FKIT-u od 2012.; suradnica na 4 nacionalna znanstvenih projekata
- autorica **9** cjelovitih znanstvenih radova (**8** objavljenih u časopisima citiranim u u tercijarnim publikacijama)
- dobitnica *Godišnje nagrada Društva sveučilišnih nastavnika i drugih znanstvenika mladim znanstvenicima i umjetnicima u području tehničkih znanosti* za 2012.

kompetencije: primjena AOP-a u obradi voda, okolišni aspekti AOP-a i organskih onečišćivala

Poslijedoktorand

kompetencije: priprema i karakterizacija nanočestica i kompozita, primjena AOP-a u obradi voda

Doktorand





NanoWaP Projektni tim strani istraživači

prof. Dionysios D. Dionysiou

- University of Cincinnati, OH, SAD
- preko **30** međunarodnih priznanja za znanstveni i stručni rad
- voditelj preko 50 znanstvenih projekata
- preko **400** cjelovitih znanstvenih radova (**240** objavljenih u tercijarnim publikacijama); citiranost **4304**, h-indeks **47** (*Scopus*)
- urednik u nekoliko znanstvenih časopisa citiranih u tercijarnim publikacijama visokog faktora odjeka
- evaluator brojnih međunarodnih projekata (NSF, FP7, H2020)

kompetencije: primjena AOP-a u obradi voda; fotokataliza; sinteza, karakterizacija i imobilizacija nanočestica i nanokompozita; mehanizmi razgradnje organskih onečišćivala; okolišni aspekti AOP-a, organskih onečišćivala i nanočestica

prof. Urška Lavreničič Štanger

- University of Nova Gorica, SLO
- nekoliko međunarodnih i domaćih (SLO) priznanja za znanstveni i stručni rad; patenti;
- voditeljica preko 20 znanstvenih projekata
- preko **100** cjelovitih znanstvenih radova (**85** objavljenih u tercijarnim publikacijama); citiranost **1425**, h-indeks **23** (*Scopus*)
- evaluatorica brojnih međunarodnih projekata (FP7, H2020)

kompetencije: fotokataliza; sinteza, karakterizacija i imobilizacija nanočestica i nanokompozita; tanki filmovi; mehanizmi razgradnje organskih onečišćivala; okolišni aspekti AOP-a, organskih onečišćivala i nanočestica

dr. Panagiotis Karamanis

- University of Pau, FRA
- nekoliko međunarodnih i domaćih (Grčka) priznanja za znanstveni rad
- voditelj znanstvenog projekta, te suradnik na 5 znanstvenih projekata
- preko **60** cjelovitih znanstvenih radova (**41** objavljen u tercijarnim publikacijama); citiranost **566**, h-indeks **15** (*Scopus*)
- evaluator brojnih međunarodnih projekata (FP7, H2020)

kompetencije: predviđanje fizikalnih i kemijskih karakteristika i svojstava nanočestica, nanokompozita i klustera





Infrastruktura **NanoWAP** projekta

- **laboratoriji ZPIOKT-a 1911 i 1916**
 - pripadajuća oprema koja se nalazi u njima
 - HPLC, GC, UV/VIS spektrofotometar, spektrofotometar za određivanje KPK i BPK₅, Luminometar (toksičnost na *Vibrio Fisceri*), pH metar
- **oprema koja se nabavlja iz projekta**
 - Simulator sunčevog zračenja (ORIEL, USA)
 - u suradnji sa projektom **DePoNPhoto**, HRZZ (voditeljica: Prof. dr. sc. Z. Hrnjak-Murčić)
- **sva kapitalna i srednja oprema koja se nalazi na FKIT-u**
 - stvarne potrebe: **HPLC/MS/MS** (ZOK), **GC/MS** i **AES** (ZRIK), **SEM** (ZFK), **FTIR** (ZPIOKT), **ICP/MS** (ZOAK), **XRD** (ZAKTN)



Korisne informacije

NanoWaP mrežna stranica i kontakti

- **Mrežna stranica**

 - <http://www.fkit.unizg.hr/NanoWaP>

- **Kontakti**

Doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Sveučilište u Zagrebu

Marulićev trg 19

10000 Zagreb

e-mail: hkusic@fkit.hr

telefon: +385 1 4597 160

fax: + 385 1 4597 143

mobitel: + 385 99 7102 563

Hvala na pažnji!!



Pitanja?