



## OSVRTI

## Znanstveni projekt “Okolišne implikacije primjene nanomaterijala u tehnologijama pročišćavanja vode”

|| H. Kušić\*

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Zavod za polimerno inženjerstvo i  
organsku kemijsku tehnologiju  
Savska cesta 16/II  
10 000 Zagreb

### Uvod

Znanstveni projekt “Okolišne implikacije primjene nanomaterijala u tehnologijama pročišćavanja vode” (engl. “*Environmental Implications of the Application of Nanomaterials in Water Purification*”) (NanoWaP) je istraživački projekt (UIP-11-2013-7900) financiran od strane Hrvatske zaklade za znanost, kroz program “Uspostavni istraživački projekti” na razdoblje od tri godine (20. srpnja 2014. – 19. srpnja 2017.).

S obzirom na multidisciplinarnost i interdisciplinarnost predloženih istraživanja, u provedbu projekta NanoWaP uključeni su istraživači iz različitih znanstvenih područja i to iz područja inženjerstva okoliša, ponajprije iz područja pročišćavanja voda naprednim tehnologijama te iz područja inženjerstva materijala. Istraživači s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije (FKIT), Sveučilišta u Zagrebu, su: izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić, doktorandi Daria Juretić Perišić, mag. ing. oecoling. i Marin Kovačić, mag. ing. chem. ing. te glavni istraživač i voditelj projekta doc. dr. sc. Hrvoje Kušić, koji su zaduženi za pripremu, karakterizaciju te imobilizaciju novih nanokompozitnih materijala na bazi titanijevog (IV) oksida ( $\text{TiO}_2$ ) te njihovu učinkovitu implementaciju u pročišćavanju voda koje sadrže farmaceutike. U rad projekta također su uključeni i inozemni istraživači: prof. dr. sc. Dionysios D. Dionysiou (Univeristy of Cinnianti, SAD), jedan od vodećih svjetskih stručnjaka u području primjene fotokatalitičkih procesa; prof. dr. sc. Urška Lavrenčič Štangar (Univeristy of Nova Gorica, SLO), ekspert iz područja razvoja i primjene novih fotokatalitičkih materijala za pročišćavanje zraka i voda te dr. sc. Panagiotis Karamanis (Univeristy of Pau, FRA), ekspert u području modeliranja fizikalnih i kemijskih karakteristika i svojstava nanočestica, nanokompozita i klustera.

S ciljem uspješne realizacije postavljenih ciljeva projekta NanoWaP bilo je nužno nabaviti određenu specifičnu opremu. Tako je primjerice nabavljen simulator sunčevog zračenja, što je realizirano u suradnji s drugim projektom financiranim od strane HRZZ-a, “Razvoj fotokatalitičkih polimernih nanokompozita za obradu otpadnih” (DePoNPhoto, IP-11-2013-5092), voditeljice

\* Doc. dr. sc. Hrvoje Kušić  
e-pošta: hkusic@fkit.hr

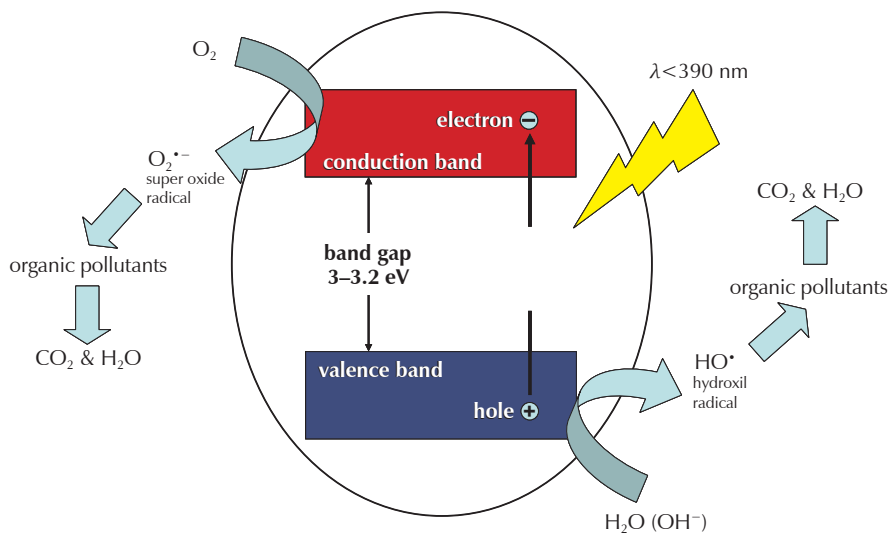


FKITMCMXIX

prof. dr. sc. Zlate Hrnjak Murgić s FKIT-a. Također, bilo je potrebno unaprijediti radni prostor te postojeću procesnu i analitičku laboratorijsku opremu, što je ostvareno uz potporu FKIT-a te djelomice vlastitim sredstvima, kao i namjenskim sredstvima odobrenim kroz projekt NanoWaP. Realizacijom ovog projekta omogućeno je i zapošljavanje jednog doktoranda i jednog postdoktoranda. Također, omogućena je i izrada dvaju doktorskih radova, dok je do sada izrađeno devet diplomskih i završnih radova. Očekuje se da će se u istraživanja na temi projekta do 2017. godine uključiti još desetak studenata u okviru svojih diplomskih i završnih radova. Na taj način je omogućeno obrazovanje većeg broja mladih znanstvenika i studenata. Također se očekuje objavljivanje većeg broja znanstvenih radova (trenutačno, tri su rada prihvaćena za objavljivanje, dok su dva u postupku recenzije), kojima će se znatno doprinijeti razvoju i modernizaciji znanosti i tehnologije u Hrvatskoj iz navedenih znanstvenih područja.

### Pregled istraživanja na projektu

Rješavanje problema onečišćenja voda jedno je od glavnih pitanja zaštite okoliša s ciljem očuvanja zdravlja ljudi i ekosustava. U novije vrijeme, u otpadnim vodama i prirodnim prijemnicima identificirane su postojane kemijske tvari iz grupe farmaceutika, koje imaju potencijalno negativan utjecaj na okoliš. S obzirom da se vrste i količine tih onečišćivala u vodenom okolišu kontinuirano povećavaju, nameće se potreba za razvojem i primjenom učinkovitih naprednih tehnologija za obradu voda. Brzorastuće područje istraživanja i razvoja nanomaterijala rezultira stvaranjem čitavog niza nanočestica s komercijalnom primjenom, a jedna od inovativnih primjena nanomaterijala je njihova upotreba u obradi voda. Fotokatalitička obrada voda koja se temelji na upotrebi nano- $\text{TiO}_2$  pruža sinergiju naprednih oksidacijskih procesa (engl. *advanced oxidation processes* – AOPs) i primjene nanočestica bez nastajanja sekundarnog otpada te kao takva ima visok potencijal da postane komercijalna tehnologija za obradu različitih tipova otpadnih voda. Primjena fotokatalitičkih procesa temelji se na pogodnim funkcionalnim svojstvima  $\text{TiO}_2$  (nano)čestica: kemijska i toplinska stabilnost, dobra mehanička svojstva, fotokatalitička aktivnost, netoksičnost te niska cijena, dok se sam mehanizam procesa temelji na stvaranju nosioca naboja, fotogeneriranih šu-



Slika 1 – Mehanizam fotokatalitičke razgradnje organskih onečišćivala

pljina ( $h^+$ ) i elektrona ( $e^-$ ) uslijed pobuđivanja UV zračenjem, što rezultira stvaranjem reaktivnih radikalskih vrsta sposobnih za razgradnju organskih spojeva (slika 1). Ipak, neki određeni nedostaci  $TiO_2$  fotokatalitičke obrade voda moraju biti minimizirani kako bi se spriječile potencijalne negativne implikacije po okoliš.

Glavni je cilj projekta *NanoWaP* razvoj održive tehnologije na bazi foto-AOP-a uz upotrebu nanokompozitnih fotokatalizatora za pročišćavanje voda koje sadrže farmaceutike, diklofenak i 17 $\beta$ -estradiol, koji su u uključeni na tzv. “watch list” nove direktive o prioritarnim tvarima u području vodne politike (2013/39/EU). S ciljem minimizacije ograničenja tehnologija koja se temelje na primjeni nano- $TiO_2$  kao što su tendencija nanočestica aglomeraciji tijekom obrade i potreba za njihovim uklanjanjem nakon obrade te razmjerno niska aktivnost pod djelovanjem sunčevog zračenja, u okviru projekta istražuje se razvoj novih nanokompozitnih materijala na bazi titanijeva(IV) oksida ( $TiO_2$ ) te njihova primjena u obradi voda koje sadrže farmaceutike. Fotokatalitička aktivnost nano- $TiO_2$  pod sunčevim zračenjem može se unaprijediti njegovim modificiranjem i to uz dopiranje nemetalima, deponiranje plemenitih metala ili njihovim dopiranjem te stvaranjem (nano)kompozita s prijelaznim metalima, ugljikovim nanocijevima, vodljivim polimerima, fotoosjetljivim bojilima ili drugim poluvodičkim materijalima. Sukladno tome, u okviru projekta *NanoWaP* primjenjuju se dvije od gore navedenih strategija: stvaranje (nano) $TiO_2$ -kompozita s prijelaznim metalima te drugim poluvodičkim materijalima. Na taj način razvijaju su novi (nano)kompozitni fotokatalizatori temeljeni na nano- $TiO_2$  i sintetskom zeolitu modificiranim željezom ( $TiO_2$ -FeZ) te kositrovim sulfidom ( $TiO_2$ - $SnS_2$ ), koji će imati superiorna svojstva u odnosu na nano- $TiO_2$  s obzirom na aglomeraciju tijekom obrade, potrebu za separacijom nakon obrade, oksidacijsku moć te aktivaciju pod sunčevim zračenjem. Tako će se imobilizacijom fotokatalitičkih materijala u formi tankog sloja na nosače riješiti problem aglomeracije i potrebu za separacijom. Budući da filmovi debljine nekoliko stotina nanometara sadrže malu količinu fotokatalitički aktivnog materijala, tj. imaju ograničena apsorpcija zračenja, primjenom zeolitnih materijala povećat će se katalitički aktivna površina, dok će se poboljšanje adhezije, a time i povećanje debljine tankog filma, postići uključivanjem silikatnog veziva u formulaciju kompozita. Uz to, primjena zeolitnih materijala modificiranih željezom omogućit će iniciranje Fentonova katalitičkog

ciklusa u prisutnosti vodikova peroksida ( $H_2O_2$ ) te se na taj način povećava ukupna učinkovitost procesa razgradnje organskih onečišćivala, tj. njihova oksidacijska moć. Također, prisutnost željeza (kroz FeZ) omogućit će stvaranje veza Fe–O–TiO, što će pružiti mogućnost  $TiO_2$  apsorpcije svjetlosti manje energije i većih valnih duljina, odnosno aktivacije uz sunčevo zračenje. Za drugi nanokompozitni fotokatalizator odabran je  $TiO_2$ - $SnS_2$ , upravo zato jer  $SnS_2$  ima mali energijski procijep, odnosno širinu zabranjene zone, otporan je na fotokoroziju, vodljiva vrpca mu je negativnija od one u  $TiO_2$  te se njegovom upotrebom postiže brzo i učinkovito injektiranje elektrona. Njegovom imobilizacijom će se kao što je već spomenuto izbjeći potreba za separacijom nakon procesa, ali i aglomeracija tijekom procesa. Uz to  $SnS_2$ , koji može apsorbirati fotone na višim valnim duljinama te biti aktiviran pod vidljivim zračenjem, inicirat će stvaranje nosioca naboja ( $h^+$  i  $e^-$ ) u manje aktivnom  $TiO_2$ , te omogućiti učinkovitiju aktivaciju  $TiO_2$ - $SnS_2$  pod sunčevim zračenjem. Dodatkom oksidansa (tj.  $H_2O_2$ ) povećat će se oksidacijska moć pod djelovanjem sunčeva zračenja. Iako se nastajanje reaktivnih radikalskih vrsta ( $HO^\bullet$ ) ne može očekivati uslijed izravne fotolize  $H_2O_2$  pod sunčevim zračenjem, fotogenerirani elektroni nastali zračenjem  $TiO_2$ - $SnS_2$  potaknut će reakciju (1):



te će se koncentracija radikalskih vrsta znatno uvećati, a ujedno će se smanjiti mogućnost rekombinacije fotogeneriranih  $h^+$  i  $e^-$ , što će kao sinergistički učinak imati povećanje oksidacijske moći samog procesa uz novi nanokompozitni fotokatalizator.

Učinkovitost tih novih procesa obrade voda uz razvijene (nano)kompozitne fotokatalizatore bit će procijenjena na temelju integralnog pristupa koji istodobno uključuje praćenje uklanjanja ciljanih farmaceutika preko uobičajenih pokazatelja kvalitete voda, potrošnju energije za obradu do željene granice kvalitete vode te procjenu potencijalnih štetnih učinaka po okoliš. Osim toga, planirana je karakterizacija razvijenih fotokatalitičkih materijala prije te nakon provedbe procesa obrade voda kako bi se dobio uvid u njihovu mehaničku i kemijsku stabilnost, što će također dodatno biti istraženo njihovom slijednom upotrebom u obradi voda.