

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

Jan Marčec, Petar Mrakužić, Ana–Maria Radovan, Mateo Topić

Solarna fotokataliza u zaštiti voda i zraka – od eksperimenta do pilota

VARAŽDIN, 2019.

Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša na Geotehničkom fakultetu u sklopu Zavoda za inženjerstvo okoliša pod vodstvom doc.dr.sc. Ivane Grčić i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2018./2019.

POPIS I OBJAŠNENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU

NOP	napredni oksidacijski procesi
OSH	„ <i>Open source hardware</i> “
UPOV	uređaji za pročišćavanje otpadnih voda
BT	1H-benzotriazol
DIA	diazepam
ENRO	enrofloksacin
VOC	Volatile organic compound (Hlapivi organski spojevi)
EM spektar	elektromagnetski spektar
PVC	polivinil klorid
MB	metilensko modrilo
SO ₂	sumporov dioksid
NH ₄ OH	amonijev hidroksid
H ₂ S	sumporovodik
NO _x	dušikovi oksidi
SO _x	sumprovi oksidi
CO	ugljikov monoksid
O ₃	ozon
ZnO	cinkov oksid
TiO ₂	titanov dioksid
CrO ₂	kromov dioksid
CdS	kadmijev sulfid
ZnS	cinkov sulfid
H ₂ O	voda

$\cdot\text{OH}$	hidroksilni radikal
CO_2	ugljičkov dioksid
O_2	kisik
CeO_2	cezijev oksid
ZrO_2	cirkonijev oksid
SnO_2	kositrov dioksid
E_g	energija zabranjene zone
IDE	Integrated Development Environment
GF	glass fiber (staklena vlakna)
ITO	indij-kositar oksid

POPIS SLIKA I TABLICA

SLIKA 3.1 PRIKAZ MOLEKULE BT [5].....	4
SLIKA 3.2 MOLEKULA DIAZEPAMA [9].....	5
SLIKA 3.3 MOLEKULA ENRO [11].....	6
SLIKA 3.4 PRIKAZ MOLEKULE AMONIJAKA [14].....	7
SLIKA 3.5 PRIKAZ MOLEKULE METANA [16].....	8
SLIKA 3.6 SHEMATSKI PRIKAZ METODA NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH PROCESA [20]	9
SLIKA 3.7 SHEMATSKI PRIKAZ FOTOKATALIZE [22].....	11
SLIKA 3.8 DIJAGRAM ENERGIJSKE VRPCE ČESTICE TiO ₂ [23]	12
SLIKA 3.9 KRISTALNE STRUKTURE ANATAS (A), RUTIL (B) I BRUKIT (C) [20]	15
SLIKA 3.10 SEM SLIKA SINTETIZIRANIH NANOŽICA TiO ₂	16
SLIKA 3.11 TiO ₂ APSORPCIJSKI SPEKTAR U USPOREDBI SA SOLARNIM SPEKTROM [20].....	18
SLIKA 3.12 SHEMATSKI PRIKAZ LANGMUIR-HINSHELWOODOVOG MEHANIZMA [20].....	20
SLIKA 3.13 RASIP SVJETLOSTI S ČESTICE KATALIZATORA PREMA MODELU ŠEST TOKOVA (ENG. SIX FLUX MODEL, SFM) [29] .	24
SLIKA 4.1 SHEMATSKI PRIKAZ SPC REAKTORA	30
SLIKA 4.2 PROVEDBA EKSPERIMENTA U SPC REAKTORU	31
SLIKA 4.3 SKICA FPCR-A.....	31
SLIKA 4.4 SHEMATSKI PRIKAZ IZVORA ZRAČENJA I PUTANJE EMITIRANIH ZRAKA U ODNOSU NA POVRŠINU KATALIZATORA.....	32
SLIKA 4.5 SHEMATSKI PRIKAZ MPWT REAKTORA	33
SLIKA 4.6 PROVEDBA EKSPERIMENTA U MPWT REAKTORU	34
SLIKA 4.7 MPWT REAKTOR ISPOD ŽARULJE.....	34
SLIKA 4.8 SHEMATSKI PRIKAZ PWT	35
SLIKA 4.9 PWT S OTOPINOM AMONIJAKA.....	36
SLIKA 4.10 PRIKAZ DRUGE ČELIJE U PWT S MJERNIM INSTRUMENTIMA	36
SLIKA 4.11 TiO ₂ - GF	38
SLIKA 4.12. PRIKAZ PLOČICE S KATALIZATOROM I MORFOLOGIJA RAZNIH KATALIZATORA SNIMANA NA SEM UREĐAJU (UVEĆANJE 40 KX)	39
SLIKA 4.13 SUSPENZIJA TiO ₂	40
SLIKA 4.14 HPLC UREĐAJ KNAUER	43
SLIKA 4.15 UREĐAJ GA 5000 U TIJEKU EKSPERIMENTA.....	44
SLIKA 5.1 KINETIKA FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE BT U SPC REAKTORU: BAZNA LINIJA – FOTOLITIČKI RASPAD BT BEZ KATALIZATORA (A), TiO ₂ -GF (B), ZNO/TiO ₂ -ITO (C), ZNO-ITO (D), TiO ₂ -Ti-1 (E), TiO ₂ -Ti-2 (F), TiO ₂ -Ti-3 (G)	47
SLIKA 5.2 POSTOJANOST ODABRANIH KATALIZATORA U 3 UZASTOPNA EKSPERIMENTA OD 60 MIN. CRVENE I PLAVE LINIJE PREDSTAVLJAJU KINETIČKI MODEL RAZGRADNJE BT NA POVRŠINI TiO ₂ -GF I TiO ₂ -Ti-3.	48
SLIKA 5.3 MORFOLOGIJA NANOCIJEVI TiO ₂ -Ti-2 PRIJE (LIJEVO) I NAKON FOTOKATALITIČKIH CIKLUSA (DESNO)	49

SLIKA 5.4 PRIKAZ DOBIVENIH KONSTANTI BRZINA RAZGRADNJE BT I MB U SPC NA RAZLIČITIM KATALIZATORIMA PRI UTVRĐENIM EKSPERIMENTALNIM UVJETIMA.....	50
SLIKA 5.5 PRIKAZ EKSPERIMENTA RAZGRADNJE MB U SUSPENZIJI TiO ₂ U FCPR-U	51
SLIKA 5.6 REZULTATI RAZGRADNJE MB U FPCR-U PREMA UTVRĐENOM PLANU (TABLICA 1)	51
SLIKA 5.7 KIVETE SA UZORCIMA MB.....	52
SLIKA 5.8 KINETIKA RAZGRADNJE BT U FPCR-U U SUSPENZIJI TiO ₂ I UZ TiO ₂ -GF	53
SLIKA 5.9 KINETIKA RAZGRADNJE DIA U FPCR-U U SUSPENZIJI TiO ₂ I UZ TiO ₂ -GF.....	53
SLIKA 5.10 KINETIKA RAZGRADNJE ENRO U FPCR-U U SUSPENZIJI TiO ₂ I UZ TiO ₂ -GF	54
SLIKA 5.11 USPOREDBA IZRAČUNATIH KONSTANTI BRZINA RAZGRADNJE ODABRANIH ONEČIŠĆIVAČA U FPCR-U PREMA MODELU KINETIKE PRVOG REDA. OMJER KONSTANTI POKAZUJE KOLIKO JE PUTA BRŽA REAKCIJA U SUSPENZIJI.	55
SLIKA 5.12 SPEKTAR 15W ŽARULJE	56
SLIKA 5.13 SPEKTRI ŽARULJA FPCR-A NA SREDINI SREDNJE KASKADE	56
SLIKA 5.14 KONCENTRACIJA AMONIJAKA NA IZLAZU IZ MPWT U RAZLIČITIM EKSPERIMENTIMA: STRUJANJE ZRAKA ONEČIŠĆENOG AMONIJAKOM KROZ PRAZAN REAKTOR U MRAKU – BAZNA LINIJA (A) I UZ UMJETNO SUNČEVO ZRAČENJE (B); STRUJANJE PREKO KATALIZATORA U MRAKU (C) I UZ ZRAČENJE – FOTOKATALIZA NA POVRŠINI KATALIZATORA (D).	58
SLIKA 5.15 KINETIKA OKSIDACIJE AMONIJAKA U MPWT PRI OPISANIM EKSPERIMENTALNIM UVJETIMA.....	59
SLIKA 5.16 KONCENTRACIJA AMONIJAKA NA IZLAZU IZ MPWT U RAZLIČITIM EKSPERIMENTIMA: STRUJANJE ZRAKA ONEČIŠĆENOG AMONIJAKOM KROZ PRAZAN REAKTOR U MRAKU – BAZNA LINIJA (A); STRUJANJE PREKO KATALIZATORA U MRAKU (B) I UZ ZRAČENJE – FOTOKATALIZA NA POVRŠINI KATALIZATORA (C), STRUJANJE PREKO KATALIZATORA U MRAKU NAKON FOTOKATALIZE (D).	60
SLIKA 5.17 OTOPIVA AMONIJAKA SA PUMPOM	61
SLIKA 5.18 KINETIKA OKSIDACIJE AMONIJAKA U PWT PRI OPISANIM EKSPERIMENTALNIM UVJETIMA: CRNI SET PODATAKA ODNOSI SE NA ISPARAVANJE AMONIJAKA IZ SLOJA VODA PRI DNU PWT-A, CRVENI SET PODATAKA – NH ₃ JE UVOĐEN U PWT KAO I U MPWT.....	61
SLIKA 5.19 OKSIDACIJA METANA U PWT-U; BAZNA LINIJA U MRAKU BEZ KATALIZATORA (A), FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA BEZ DOVODA ZRAKA (B), I UZ DOVOD ZRAKA U KOMORU (C)	63
SLIKA 5.20 REZULTATI MJERENJA SADRŽAJA CO (KRUŽIĆI) I CO ₂ (TROKUTI) NA IZLAZU IZ PWT-A; EKSPERIMENT BEZ UPUHIVANJA ZRAKA (A) I (C) UZ PROSJEČNI UDIO O ₂ OD 12,7 %, UZ DOVOD ZRAKA U KOMORU (B) I (D) I PROSJEČNI UDIO O ₂ OD 16,6 %.	64
SLIKA 5.21 BAŽDARNI DIJAGRAM SENZORA MQ137 (LIJEVO) I MQ4 (DESNO)	65
TABLICA 1 PLAN PROVEDBE EKSPERIMENTA	41

SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
2	CILJ RADA I HIPOTEZA.....	2
3	TEORIJSKI DIO	3
3.1	Općenito o onečišćenju	3
3.1.1	Onečišćenje voda	3
3.1.2	Onečišćenje zraka	6
3.2	Napredni oksidacijski procesi.....	9
3.2.1	Fotokataliza.....	10
3.2.2	Princip heterogene fotokatalize.....	11
3.3	Fotokatalizatori	14
3.3.1	Titanijev (IV) oksid	15
3.3.2	Kinetika heterogenih fotokatalitičkih reakcija.....	19
3.3.3	Ovisnost fotokatalitičkih reakcija o procesnim varijablama	21
3.3.4	Fotokatalitički reaktori (fotoreaktori).....	23
3.4	Jednostavne mjerne platforme.....	25
4	MATERIJALI I METODE	28
4.1	Onečišćivala	28
4.2	Eksperimentalni sustavi.....	29
4.2.1	Reaktori	29
4.2.2	Fotokatalitički materijali	38
4.3	Provedba eksperimenata.....	41
4.4	Analize	42
4.4.1	Konvencionalne analitičke tehnike	42
4.4.2	Senzori i mjerne tehnike na bazi Arduina.....	45
4.4.3	Ostale metode	46
5	REZULTATI I RASPRAVA.....	47
5.1	Fotokatalitička razgradnja onečišćivala u vodama	47
5.2	Pročišćavanje zraka solarnom fotokatalizom.....	57
6	ZAKLJUČAK	66
7	ZAHVALA.....	67

8	LITERATURA.....	68
9	PRILOZI.....	73
10	SAŽETAK.....	79
11	SUMMARY.....	81

1 Uvod

Konvencionalnim metodama obrade otpadnih voda nije moguće pročititi mikroonečišćivala u vodama te ona zaostaju nakon prolaska kroz uređaje za pročišćavanje otpadnih voda. Mikroonečišćivala su organske i anorganske tvari, koja se u okolišu nalaze u malim količinama, no zbog svoje postojanosti i sposobnosti bioakumulacije predstavljaju problem za okoliš. Primjeri mikroonečišćivala su teški metali, pesticidi, herbicidi i dr., a u ovom radu korištena mikroonečišćivala su organski spojevi enrofloksacin, diazepam i 1H-benzotriazol.

Zbog svoje sposobnosti raspršenja plinova, zrak je odličan medij za prenošenje onečišćivala. Porastom stanovništva počinje sve intenzivnija poljoprivreda, zbog sve veće potrebe za hranom, što za posljedicu ima korištenje umjetnih gnojiva. Upotrebom raznih vrsta gnojiva povećana je emisija amonijaka u okoliš. Nadalje, porastom stanovništva, sve je veća količina otpada. Ukoliko se taj otpad ne zbrinjava na adekvatan način, nastaje otrovan produkt metan. Stoga, potreba za pročišćavanje zraka na izvorima ovih onečišćenja, na ekološki i ekonomski prihvatljiv način je neophodna.

Jedno od mogućih rješenja za uklanjanje navedenih onečišćivala iz okoliša je fotokataliza. Ona je alternativno rješenje postojećim metodama zbog svoje učinkovitosti pročišćavanja, minimalnog utjecaja na okoliš i ekonomske isplativosti. Kako bi se procesi razgradnje mogli pratiti na samom mjestu, potrebno je dizajnirati jednostavne prenosive senzore koji će davati relevantne informacije o količini onečišćivala.

U ovom radu analizirat će se optimalni fotokatalizatori i reaktori koji bi kasnije mogli biti primijenjeni u realnom okolišu. Također, pomoću Arduino platforme, pratit će se razgradnja onečišćivala.

2 CILJ RADA I HIPOTEZA

U okviru ovog rada su postavljene dvije hipoteze:

- alternativnom tehnikom solarne fotokatalize moguće je pročistiti onečišćenu vodu i zrak usporedivom učinkovitošću;
- primjenom različitih katalizatora na bazi TiO_2 moguće je pročistiti onečišćenu vodu i zrak, neovisno o nanostrukтури površine fotokatalizatora;

te su postavljena tri cilja istraživanja:

- predložiti optimalan sustav za primjenu u većem mjerilu,
- primijeniti jednostavne mjerne platforme u svakodnevnoj inženjerskoj praksi,
- doprinijeti implementaciji alternativnih najbolje raspoloživih tehnika u pročišćavanju onečišćenih sastavnica okoliša.

3 TEORIJSKI DIO

3.1 Općenito o onečišćenju

Pojavom industrijskog razdoblja stanje u okolišu poprima neodržive značajke. Sveukupna ljudska aktivnost (industrija, graditeljstvo, promet, intenzivna poljoprivreda) remeti prirodnu ravnotežu te samim time uništava pojedine ekosustave pa izazvane štete narušavaju održivi razvoj [1]. Zakonom o zaštiti okoliša definirano je onečišćenje kao „izravno ili neizravno nanošenje, kao posljedica ljudske aktivnosti, tvari, vibracija, topline ili buke u zrak, vodu ili zemlju što može biti štetno za zdravlje ljudi ili kvalitetu okoliša, može dovesti do oštećenja materijalne imovine ili narušiti ili umanjiti vrijednost i ostale legitimne načine korištenja okoliša“ [2]. Suradnjom različitih sektora potiče se smanjenje emisije onečišćujućih tvari u okoliš i razvoj novih metoda u pročišćavanju sastavnica okoliša. „Onečišćujuća tvar je tvar ili skupina tvari, koje zbog svojih svojstava, količine i unošenja u okoliš, odnosno u pojedine sastavnice okoliša, mogu štetno utjecati na zdravlje ljudi, biljni i/ili životinjski svijet odnosno bioraznolikost i krajobraznu raznolikost“ [2].

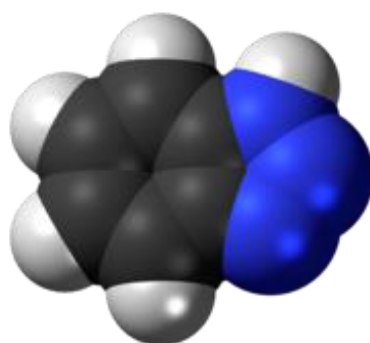
3.1.1 Onečišćenje voda

Jedan od najvrjednijih prirodnih resursa je voda koja je vremenski i prostorno ograničena. Razvojem gradova i industrije dolazi do sve veće potrebe za vodom, ali i do sve većeg ugrožavanja vodnih resursa. U vodu dospijevaju različita onečišćenja koja ugrožavaju ekosustav i ljudsko zdravlje. Ta onečišćenja su najčešća posljedica ljudskih djelatnosti. Onečišćenja su anorganskog i organskog podrijetla. S obzirom da su skoro sve aktivnosti živih bića vezane uz vodu potrebno ju je zaštititi na najbolji mogući način. Dugi niz godina otpadne vode ispuštale su se u prirodne prijemnike i smatralo se da će se razrjeđenjem otpadnih voda u velikim količinama prirodnog prijemnika problem riješiti samopročišćavanjem. No, nakon nekog vremena, uočile su se posljedice takvog zbrinjavanja otpadnih voda i došlo je do poremećaja prirodne ravnoteže

ekosustava. Nakon takvih poremećaja, postavilo se pitanje kako smanjiti štetu i počelo je razvijanje tehnologija obrade otpadnih voda [3]. Za pročišćavanje otpadnih voda na raspolaganju su biološki, fizikalno kemijski i kemijski postupci obrade. U fizikalne metode spadaju taloženje, filtracija (ultrafiltracija i membranska filtracija) i adsorpcija. U biološke spadaju pročišćavanje pomoću aktivnog mulja i bioloških filtra. Kemijske metode su flokulacija, koagulacija, dezinfekcija i ionska izmjena [1]. Ove metode obrade nisu idealne, uz prednosti postoje i ograničenja njihovih primjena [4].

Iako su metode pročišćavanja otpadnih voda dobro razvijene, postoje onečišćivala koja prolaze kroz UPOV i završavaju u prirodnim tokovima. Ta onečišćivala prolaze infiltracijom kroz tlo i na kraju završavaju u vodonosnicima iz kojih se crpi voda za piće. Vodi za piće potrebno je osigurati zahtijevanu kvalitetu, a kako bi se to postiglo na najbolji način, potrebno je razviti nove i poboljšati stare tehnologije kao što su filtracija, adsorpcija, oksidacija, dezinfekcija [1].

Kao reprezentativno onečišćivalo korišten je 1H-benzotriazol. 1H-benzotriazol (u daljnjem tekstu BT) je heterociklički aromatski spoj koji sadrži tri atoma dušika, kemijske formule $C_6H_5N_3$ koja je prikazana na sljedećoj slici (Slika 3.1).



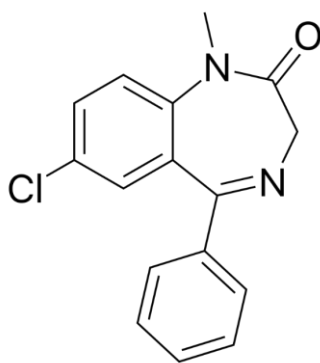
Slika 3.1 Prikaz molekule BT [5]

BT je topiv u vodi i nije lako razgradiv zbog čega se kod obrade otpadnih voda ne ukloni potpuno i dolazi do prirodnih prijarnika. U vodonosnicima je slabo obilježen [6].

Koristi se u velikim količinama, preko 9000 tona širom svijeta [7]. Služi kao korozivna zaštita metala, za zaštitu krova ili u šipkama za čišćenje perilica posuđa ili rublja, nalazi se u uljima za podmazivanje i mazivima te medicinskim sredstvima.

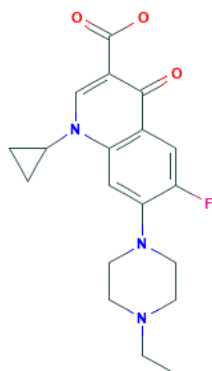
BT spada u skupinu mikroonečišćivala. To su organske i anorganske tvari u malim koncentracijama čija toksična i bioakumulativna svojstva mogu imati negativan efekt na okoliš i organizme. Mikroonečišćivala su prisutna u proizvodima koja su u čovjekovoj svakodnevnoj upotrebi (lijekovi, kozmetika, insekticidi, itd.). Dije se na metale (metaloide) i radioaktivne elemente (olovo, kadmij, arsen, živa, uran), organska mikroonečišćivala (pesticidi, ugljikovodici, otapala, deterdženti, kozmetika), hormone (prirodni i umjetni) i na farmaceutike (betablokatori, antidepresivi, analgetici, antibiotici). Najčešće korištene tehnologije obrade otpadnih voda nisu u mogućnosti ukloniti mikroonečišćivala te u svom izvornom stanju dospijevaju u prirodne prijemnike [8]. BT je moguće razgraditi pomoću naprednih oksidacijskih procesa [7].

Sljedeće onečišćivalo korišteno u eksperimentu bio je diazepam. Spada u skupinu benzodiazepina, molekulske formule $C_{16}H_{13}ClN_2O$ (Slika 3.2) [9]. Koristi se za liječenje anksioznosti, nesanicu, mišićnog spazma te nekih vrsta epilepsije [10]. Iako su koncentracije diazepama u rijekama i pročišćenim vodama s UPOV-a niske i iznose 2,13 ng/L, velika je prijetnja vodenim ekosustavima zbog bioakumulacije [9].



Slika 3.2 Molekula diazepama [9]

Enrofloksacin (Slika 3.3) je farmaceutik koji se koristi u veterini kao antibiotik. Spada u mikroonečišćivača [11].



Slika 3.3 Molekula ENRO [11]

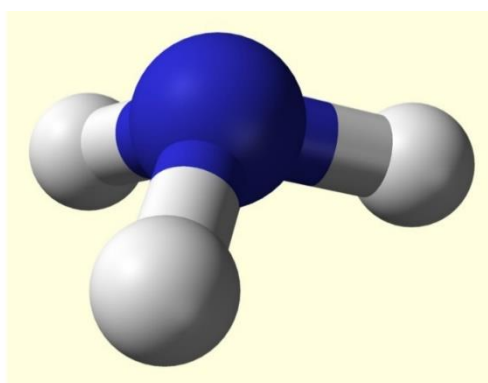
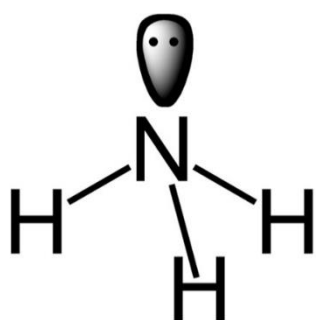
3.1.2 Onečišćenje zraka

Još jedna od posljedica današnjeg načina života je onečišćenje zraka koje se definira kao „prisutnost jednog ili više onečišćivača u atmosferi, u toliko visokoj koncentraciji, toliko dugo i u takvim okolnostima da štetno ili opasno djeluju na udobnost, zdravlje i dobrobit ljudi ili na okoliš i izazivaju neželjene posljedice u okolišu“ [12]. Iako prirodnim izvorima (vulkani, požari, itd.) razna onečišćivača dospijevaju u atmosferu, ipak su ljudske djelatnosti najdominantniji izvor onečišćenja zraka. Nesrećama u industriji ili jednostavno emisijom iz elektrana ili tvornica, različita organska i anorganska onečišćivača predstavljaju opasnost za okoliš i zdravlje živih bića [13]. Onečišćivača se mogu podijeliti u četiri skupine:

- glavna plinovita onečišćivača – sumporovi oksidi (SO_x), dušikovi oksidi (NO_x), ugljični monoksid (CO), hlapivi organski spojevi (VOC) i amonijak (NH_3);
- čestice – lebdeće čestice promjera manjeg od $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) i čestice promjera manjeg od $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$);
- teški metali – kadmij, olovo, živa, krom, bakar,
- postojani organski spojevi – policiklički aromatski ugljikovodici, heksaklorocikloheksani, heksaklorobenzeni, dioksini i furani.

Kako bi se osigurala zahtijevana kvaliteta zraka, potrebno je zaustaviti emitirana onečišćivala na izvoru ili pročistiti zrak, a to je moguće pomoću taložnika, ciklona, filtera, skrubera i adsorpcije [1].

Plinovita onečišćivala korištena u eksperimentima su amonijak i metan. Amonijak je spoj dušika i vodika kemijske formule NH_3 koja je prikazana na slici (Slika 3.4). Pri normalnoj temperaturi i tlaku amonijak je plin, neugodnog i oštrog mirisa. Ima gustoću manju od gustoće zraka i topiv je u vodi [14].



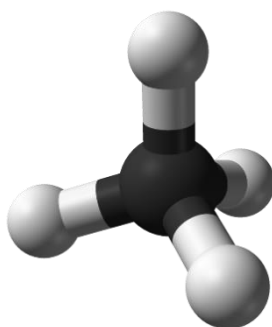
Slika 3.4 Prikaz molekule amonijaka [14]

Koristi se kao sirovina pri proizvodnji umjetnih gnojiva, eksploziva, plastičnih masa, bojila i lijekova, a nekad se koristio kao sredstvo za rashlađivanje. Nastaje u rafinerijama nafte u velikim količinama kao nusprodukt. Povećanju koncentracije amonijaka u zraku najviše pridonosi aerobna i anaerobna razgradnja fekalne tvari animalnog podrijetla [15].

Iako je amonijak dio ciklusa kruženja dušika, u prevelikim količinama ima štetno djelovanje. Amonijak u atmosferi neutralizira sumpornu i dušičnu kiselinu čime smanjuje kiselost, ali u isto vrijeme oksidira SO_2 s ozonom do sulfata [1]. U vlažnoj atmosferi stupa u reakcije pri kojima nastaju dušična i dušikasta kiselina što doprinosi nastanku kiselih kiša i eutrofikaciji [15]. Može se taložiti u tlu adsorbirajući na glinu i organske čestice gdje reagira s karbonilnim ili drugim kiselinskim grupama. Amonijak koji je prisutan u atmosferi često nije opasan po zdravlje ljudi. Međutim, u velikim količinama (industrijske nesreće) dolazi do trenutne reakcije s vlažnom sluznicom gornjeg dišnog sustava pri čemu nastaje

NH_4OH koji izaziva kemijske opekotine. Također, pri većim koncentracijama može nadražiti oči i grlo [1].

Metan je spoj ugljika i vodika kemijske formule CH_4 koja je prikazana na slici (Slika 3.5).



Slika 3.5 Prikaz molekule metana [16]

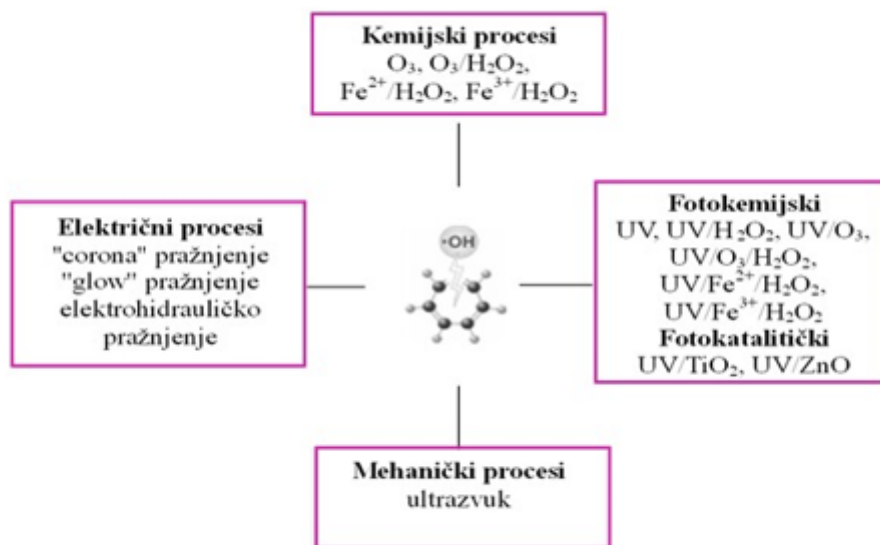
Metan je najjednostavnija i najlakša molekula ugljikovodika, bez boje, mirisa, okusa, neotrovan, ali opasan plin. Zapaljiv je i eksplozivan u koncentraciji od 5 do 15% u smjesi sa zrakom [17], pri čemu nastaje voda i ugljikov dioksid. Lakši je od zraka i samo djelomično topiv u vodi [18].

Metan u zrak dopijeva iz prirodnih i antropogenih izvora. U atmosferu dolazi ispuštanjem iz močvara, vulkana, sedimenta u oceanima i termitnjaka od strane metanogenih mikroorganizama (anaerobni uvjeti). Također, sastavni je dio prirodnog plina. Ukoliko se nastavi trend globalnog zagrijavanja, dio permafrosta bi mogao osloboditi velike količine metana. Ljudska aktivnost doprinosi povećanju metana u atmosferi tri do četiri puta više nego što je to ispuštanjem iz prirodnih izvora. Antropogeni izvori su: rižina polja, spaljivanje šuma i drugih materijala pri niskoj temperaturi, odlagališta komunalnog i industrijskog krutog otpada, propuštanje cjevovoda prirodnog plina, rudnici ugljena i velika populacija domaćih preživača [1]. Metan doprinosi efektu staklenika [18].

Glavni mehanizam uklanjanja metana je oksidacija s $\cdot\text{OH}$ radikalima do vode i ugljikovog dioksida [1].

3.2 Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced oxidation processes*) predstavljaju alternativni pristup pročišćavanju onečišćenih voda i zraka [19]. Spadaju u održive tehnologije koje nemaju štetan utjecaj na okoliš i ekonomski su prihvatljive. Pomoću energije, bilo kemijske, električne ili energije zračenja (pri uvjetima atmosferskog tlaka i temperature) nastaju vrlo reaktivni međuproducti koji neselektivno razgrađuju organske i anorganske molekule onečišćivala do jednostavnijih, lakše razgradivih komponenata. Većina NOP-a zasniva se na stvaranju hidroksilnog radikala ($\cdot\text{OH}$), čiji poluživot iznosi 10^{-9} sekunde. Ovisno o tipu onečišćenja postoje različiti NOP (Slika 3.6), a u ovom radu detaljnije su prikazani fotokatalitički procesi [20]. Neki od NOP-a su Fentonov proces i Fentonu slični procesi, ozonoliza, elektrokemijska oksidacija, „mokra“ oksidacija, radioliza vode, sonokemijski procesi, visokonaponski električni izboj i fotokatalitički procesi kao što je prikazano na slici (Slika 3.6).



Slika 3.6 Shematski prikaz metoda naprednih oksidacijskih procesa [20]

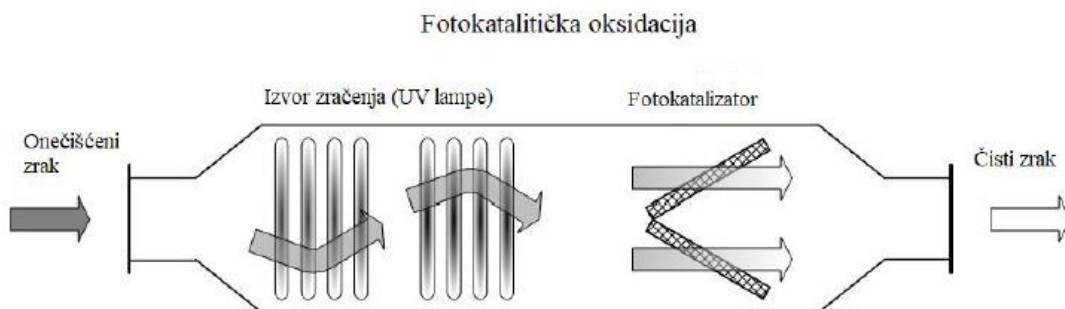
3.2.1 Fotokataliza

Kada se govori o katalizi, potrebno je razlikovati dvije vrste – homogenu i heterogenu. U homogenoj katalizi, katalizator i otopina su u istoj fazi, tj. katalizator se otapa u otopini. Za razliku od homogene, u heterogenoj katalizi otopina i katalizator su u različitim fazama. Heterogena fotokataliza spada u napredne oksidacijske procese. Osnovni princip rada na kojem se temelji jest stvaranje para elektron/šupljina zbog adsorpcije energije kvanta zračenja većeg ili jednakog energiji zabranjene zone [21]. Kako je za pokretanje fotokatalitičkog procesa potrebno zračenje u ultraljubičastom djelu spektra, kojeg se u laboratoriju simulira s UV žaruljama, isti se može primijeniti u prirodnom okruženju pod sunčevim zračenjem. Prednosti fotokatalitičke oksidacije su [22]:

- odsutnost buke,
- niska potrošnja energije,
- rad pri niskim temperaturama,
- nisu potrebne druge opasne tvari za oksidaciju (primjerice ozon ili peroksid),
- pogodno za oksidaciju niskih koncentracija onečišćivala.

Fotokatalizom je moguće ukloniti sljedeća onečišćivala: VOC, neugodne mirise, H₂S, NH₃, amine i tiole (merkaptane), NO_x, SO_x, CO, O₃, mikroorganizme, teške metale u tragovima. Nadalje, moguće je pročišćavanje vode i zraka u sektoru industrije: postrojenjima za obradu otpada, fermentacijskim procesima, prilikom nanošenja premaza te u prehrambenoj industriji [22]. Pročišćavanje onečišćivala u vodenim medijima više je istraženo u odnosu na plinovitu fazu. No, posljednjih godina mijenja se interes istraživača i uvodi se sve više patenata s tematikom fotokatalize zraka.

Onečišćivala istraživana u ovom radu prolaze kroz fotokatalitički reaktor, gdje se pod određenom energijom zračenja (npr. UV zračenjem) i uz pomoć katalizatora, u vlažnoj sredini, oksidiraju do manje štetnih komponenti, što je prikazano na slici (Slika 3.7).



Slika 3.7 Shematski prikaz fotokatalize [22]

3.2.2 Princip heterogene fotokatalize

Princip rada heterogene fotokatalize se temelji na Teoriji vrpce (eng. *The valence bond theory*). Kao katalizator koriste se poluvodički materijali (ZnO , TiO_2 , CrO_2 , CdS , ZnS), koji osvijetljen kvantom zračenja ($h\nu$) energije veće ili jednake energiji njegove zabranjene zone ($h\nu \geq E_g$) pobuđuje elektrone (e^-) iz valentne u vodljivu vrpcu. Na taj način u valentnoj vrpći zaostaje pozitivno nabijena šupljina (h^+) [23].

Elektroni pobuđeni u vodljivu vrpcu i nastale šupljine mogu se kretati difuzijom kroz kristal, a pri tome može doći do nekoliko procesa [24]:

- elektroni mogu biti prebačeni na površinu poluvodiča i tamo reducirati akceptore elektrona koji su apsorbirani na površini,
- pozitivno nabijene šupljine mogu oksidirati donore elektrona,
- rekombinacija elektron-šupljina para unutar ili na površini poluvodiča.

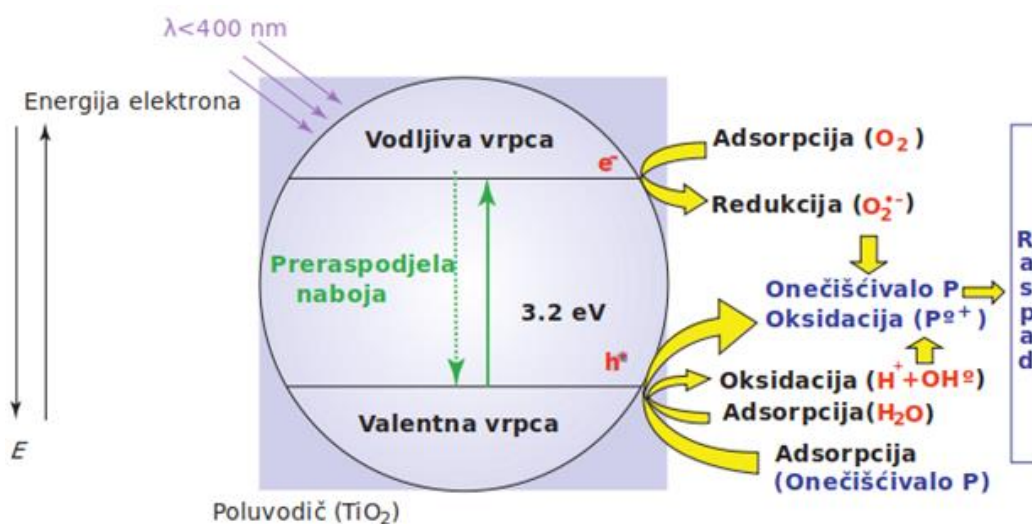
Kad se elektroni i šupljine nađu na površini poluvodiča dolazi do redoks reakcija u kojima dolazi do razgradnje onečišćivala ili razdvajanja vode, a ove dvije reakcije ovise o energiji zabranjene zone u odnosu na redoks potencijal apsorbera. Valentna vrpca poluvodiča mora biti ispod donorskog nivoa potencijala, odnosno dovoljno pozitivna za oksidacijske reakcije. Vodljiva vrpca mora biti iznad akceptorskog nivoa potencijala, odnosno dovoljno negativna za redukcijske reakcije. Šupljine oksidiraju hidroksilne grupe koji su apsorbirane na

površini pri čemu nastaju hidroksilni radikali ($\cdot\text{OH}$) koji imaju veliki oksidativni potencijal (+2,8 eV) i oksidiraju organske spojeve [24].

Fotokataliza se može provoditi u više medija: plinovita faza, čista organska tekuća faza ili vodena otopina. Sveukupni oksidacijski proces može se podijeliti u pet koraka [23], [25]:

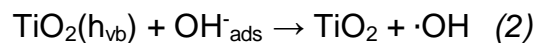
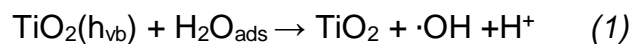
1. prijelaz reaktanta u tekuću fazu,
2. adsorpcija reaktanta na površinu katalizatora,
3. reakcija u adsorbiranoj fazi,
 - a) apsorpcija fotona od strane katalizatora,
 - b) stvaranje fotoinduciranih parova e^-/h^+ ,
 - c) reakcije prijenosa elektrona,
4. desorpcija nastalog produkta s površine fotokatalizatora,
5. otpuštanje nastalog produkta u tekuću fazu.

Ovisno o tipu katalizatora i reakcijskim uvjetima oksidacije, vrijednosti potencijala h^+ valentne vrpce i e^- iz vodljive vrpce kreću se u rasponu od +1,0 do +3,5 eV odnosno od +0,5 do -1,5 eV [20].

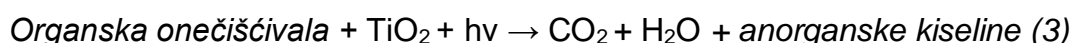


Slika 3.8 Dijagram energijske vrpce čestice TiO_2 [23]

Jedan od najviše korištenih fotokatalizatora je TiO_2 . Dijagram energijske vrpce čestice poluvodičkog materijala TiO_2 prikazan je na slici (Slika 3.8). Između valentne i vodljive vrpce nalazi se zabranjena zona, odnosno energijski procjep karakterističan za navedeni materijal. Kako bi došlo do prije objašnjenih reakcija, potrebno je dovesti foton energije veće ili jednake energiji energijskog procjeka na površinu TiO_2 , nakon čega dolazi do pobuđivanja elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu i zaostajanja pozitivno nabijene šupljine. Nastali elektroni i šupljine igraju glavnu ulogu u fotokatalitičkim procesima. Elektroni u vodljivoj vrpci i šupljine u valentnoj vrpci mogu se rekombinirati na površini ili unutar volumena TiO_2 čestice, emisijom topline, čime se smanjuje efikasnost fotokatalitičkog procesa. Elektroni i šupljine koji ostaju zarobljeni mogu reagirati s donorima ili akceptorima koji su apsorbirani na površini čestice, a moguće su i naknadne redoks reakcije [24]. Odnosno, ukoliko se TiO_2 kao katalizator nalazi u mediju u kojem nema hvatača (*eng. scavengersa*), unutar nekoliko sekundi nastali parovi elektron-šupljina rekombinirat će se u obliku topline bez ikakvog kemijskog efekta. Ako se TiO_2 kao katalizator nalazi u vodenom mediju, također će doći do razdvajanja parova elektron-šupljina, ali će svojim nabojem pokrenuti redoks reakcije na površini fotokatalizatora gdje mogu sudjelovati s adsorbiranim molekulama (H_2O , $\cdot\text{OH}$, otopljeni O_2 i organski spojevi). Kako se katalizator nalazi u vodenom mediju, molekule vode su dominantne količinom u otopini. Stoga se redoks reakcije odvijaju s njima, a rezultat je nastajanje visoko reaktivnih radikala $\cdot\text{OH}$ što je prikazano u navedenim reakcijama [20]:



Radikali su dalje sposobni oksidirati organska onečišćivala, stoga se glavni koraci fotodegradacije mogu sumirati u [24]:



Radikalske reakcije se mogu odvijati u unutrašnjosti otopine (difuzija slobodnih radikala s površine fotokatalizatora) i na površini fotokatalizatora ili u par

monoslojeva oko njegove površine s obzirom da su nastali radikali vrlo reaktivne čestice [20].

3.3 Fotokatalizatori

Katalizatori su tvari koje ubrzavaju kemijsku reakciju, a sama pojava naziva se kataliza. Neke od glavnih karakteristika katalizatora su:

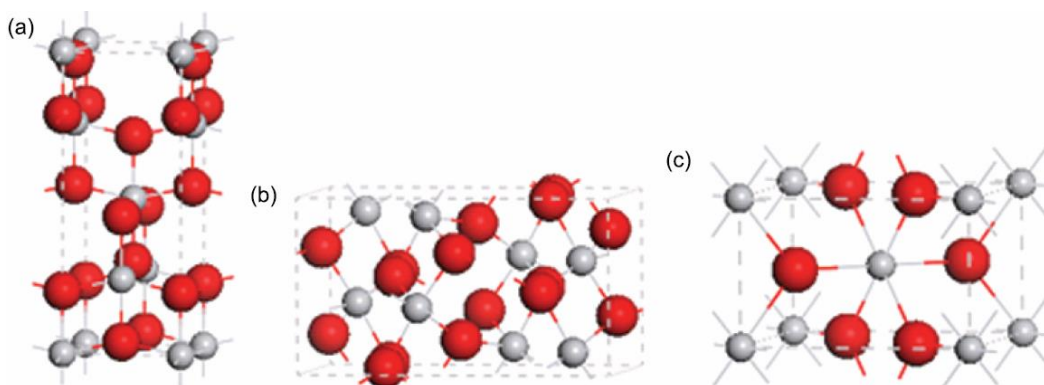
- neka tvar je katalizator za određenu kemijsku reakciju i ne mora katalizirati neku drugu kemijsku reakciju,
- katalizator može ubrzati samo onu reakciju koja je inače moguća,
- kad završi reakcija, katalizator ostaje kemijski nepromijenjen,
- vrlo male količine katalizatora mogu ubrzavati kemijsku reakciju gotovo beskonačno dugo,
- katalizator ubrzava kemijsku reakciju jer stupa u međureakciju s reaktantima.

Pod pojmom fotokatalizator podrazumijeva se tvar, koja nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti te se regenerira nakon svakog ciklusa [26]. Obično se mogu koristiti oksidi i sulfidi prijelaznih metala (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , itd.) [23].

Potrebno je zadovoljiti neke osnovne uvjete kako bi se poluvodički materijal mogao upotrijebiti kao fotokatalizator: mora biti kemijski i biološki inertan, netopiv u vodi, mora imati što je moguće niži energetski procijep, pogodan za aktivaciju što je moguće jeftinijim i standardnijim izvorima zračenja; otporan na koroziju i mora biti pristupačan cijenom [20].

3.3.1 Titanijev (IV) oksid

Titanijev (IV) oksid ima svojstva karakteristična svojstvima idealnog fotokatalizatora zbog čega je istražen u najvećoj mjeri [20]. TiO_2 se pojavljuje u nekoliko alotropskih modifikacija: anatas, rutil i brukit koji su prikazani na slici (Slika 3.9). Do sada je najviše fotokatalitičkih eksperimenata provedeno s TiO_2 u obliku anatasu [23].



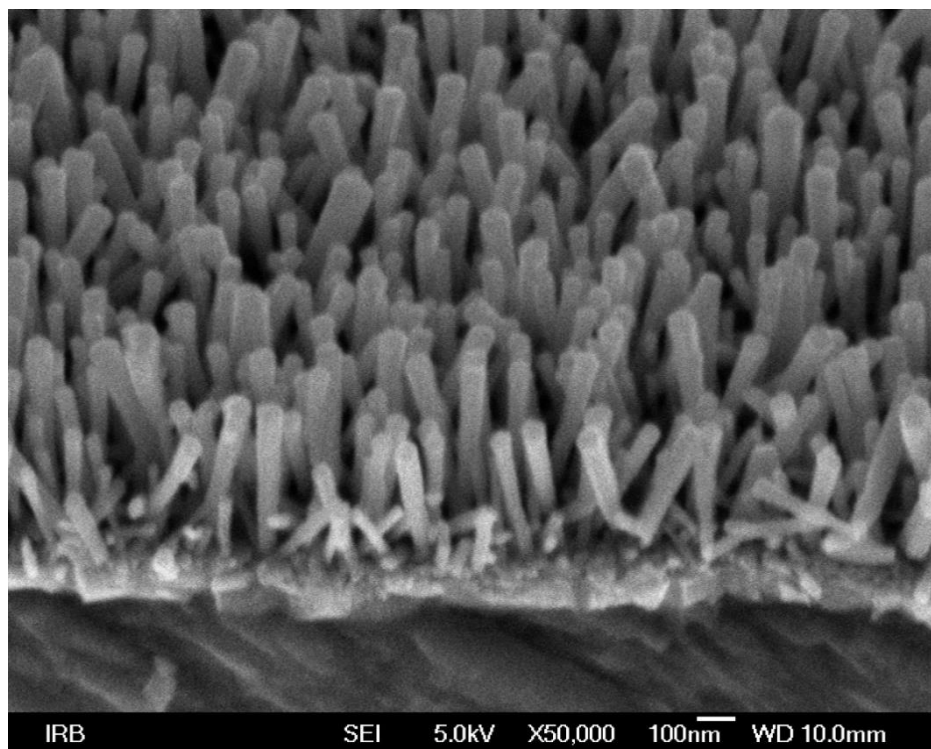
Slika 3.9 Kristalne strukture anatas (a), rutil (b) i brukit (c) [20]

Anatas i brukit zagrijavanjem ireverzibilno prelaze u rutil: anatas prelazi u rutil na temperaturi od 915°C , a brukit na temperaturi od 1000°C . Anatas i rutil imaju tetragonsku kristalnu strukturu, ali različite prostorne grupe. Brukit ima rompsku strukturu [24].

TiO_2 se upotrebljavao kao bijeli pigment u bojama i polimerima, a u kasnim sedamdesetim godinama prošlog stoljeća otkriveno je fotokatalitično cijepanje vode pod utjecajem UV zračenja i došlo je do nove ere materijala baziranih na TiO_2 . Jedno od glavnih pitanja je na koji način modificirati TiO_2 i dobiti najefikasniji katalizator [24].

Godine 1991., japanski fizičar lijima [24] je otkrio novu klasu strukturno organiziranih materijala nanometarskih veličina, ugljične nanocjevčice. Zatim su uslijedile sinteze nanocjevčica iz raznih materijala pa tako i iz TiO_2 (Slika 3.10). Nanostrukturirani materijali imaju unutrašnju ili površinsku strukturu na nanoskali

(veličina čestica između 1 i 100 nm) i njihova se fizikalno – kemijska svojstva mogu značajno promijeniti u odnosu na identične volumne materijale čime se otvara stvaranje materijala s poboljšanim željenim svojstvima. Ovi materijali dostupni su u velikom rasponu različitih oblika: sfere, poliedri, cilindrične cjevčice i vlakna, nasumične i uređene pore u čvrstim tvarima. U početku se većina nanostrukturiranih TiO_2 sintetizirala sol-gel metodama, a zatim se prešlo na ostale metode kao što su hidrotermalna, elektrokemijska anodna oksidacija (anodizacija) Ti-supstrata i elektroforetska depozicija [24]. Fotokatalizatori korišteni u ovom radu dobiveni su elektrokemijskom anodnom oksidacijom Ti-supstrata. Kristalna struktura TiO_2 filma, koji je dobiven anodizacijom Ti folije, je amorfna ili kristalna ovisno o uvjetima sinteze (primijenjen potencijal, vrijeme anodizacije, sastav elektrolita). Na temperaturi iznad 300°C TiO_2 djelomično prelazi u anatas kristalnu formu, a iznad 450°C u mješovitu kristalnu strukturu anatasa i rutila [24].



Slika 3.10 SEM slika sintetiziranih nanožica TiO_2

Nanostrukture imaju znatan udio površinskih atoma u odnosu na volumni udio atoma te je veličina koja je vrlo bitna kod takvih materijala specifična površina [24].

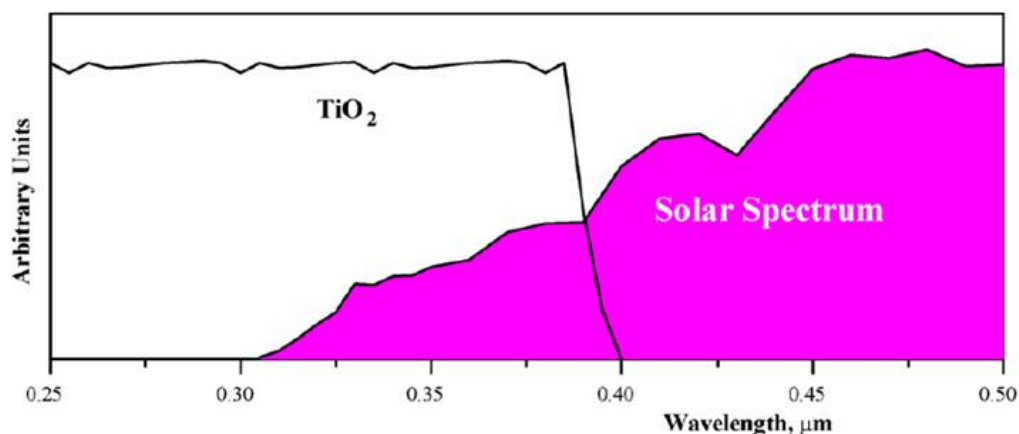
Navedena dva oblika (anatas i rutil) imaju slične rešetke, no i neke razlike. Jedna od razlika je u energiji procjepa koji za anatas iznosi 3,2 eV, a za rutil 3,0 eV. Titanatne nanostrukture imaju energijski procjep koji iznosi 3,8 eV. Prema tome, TiO_2 i titanatne nanostrukture (cjevčice) imaju vrlo širok energijski procjep od 3 do 3,8 eV što ukazuje da su aktivni materijali samo u UV području sunčevog zračenja. Nadalje, dokazano je da energijski procjep ne ovisi o dimenzijama nanocjevčica [24].

Nanocjevčice dobivene anodizacijom građene su od amornog TiO_2 . Grijanjem na temperaturi od oko 500°C nekoliko sati prelaze u anatas ili anatas/rutil fazu. Temperatura od 400°C daje maksimalni utjecaj anatas faze i specifične površine na fotoaktivnost [24]. Iako je anatas termodinamički manje stabilan od rutila, njegova kristalna rešetka je kinetički favorizirana na nižim temperaturama ($<600^\circ\text{C}$) [23].

Titanatne nanocjevčice dobivene anodizacijom mogu se lako modificirati u druge nanostrukture kao što su sferične čestice, nanoštapići ili nanotrake [24].

Nanostrukturirani TiO_2 sve se više istražuje zbog svojih svojstava i potencijalne upotrebe u solarnim ćelijama, elektronici, senzoricima, kao mezoporozni materijal za izmjenu iona i u fotokatalizi. Titanatne nanocjevčice imaju mogućnost kombiniranja velikog omjera dužine i širine te imaju veliku specifičnu površinu što ih čini interesantnima za dodatna istraživanja [24].

Kao što je već navedeno, TiO_2 apsorbira samo bliski UV dio EM spektra zračenja (od 300 do 900 nm) što se može vidjeti iz slike (Slika 3.11).



Slika 3.11 TiO_2 apsorpcijski spektar u usporedbi sa solarnim spektrom [20]

Iako postoje mnogobrojne prednosti naspram drugih fotokatalizatora, TiO_2 je ograničen na mogućnost korištenja sunčeva zračenja zbog energije zabranjene zone od 3,2 eV (anatazni oblik) [20]. Potrebno je modificirati i senzibilirati ovaj fotokatalizator kako bi imao mogućnost apsorpcije vidljivog dijela EM zračenja ($\lambda = 380\text{-}780\text{ nm}$).

TiO_2 se može primijeniti u obliku suspenzije u optimalnoj koncentraciji ili može biti imobiliziran za neki nosač. Primjena suspenzije je efikasnija jer površina katalizatora koja je dostupna za apsorpciju zračenja veća nego kod imobiliziranog oblika što dovodi do veće brzine razgradnje onečišćivala. Problem nastaje kada su u pitanju nanočestice zbog čega korištenje suspenzije nije moguće – teško je odvojiti nanočestice iz vode nakon provedenog procesa čime se nameću visoki troškovi za filtriranje. Također, nanočestice TiO_2 su opasne za okoliš. Kako bi se riješio problem uz što veću efikasnost fotokatalizatora, razvijaju se sustavi za imobilizaciju nano TiO_2 na različite vrste nosača. Najvažnija svojstva koja nosač mora imati su [24]:

- kemijska inertnost,
- što veća specifična površina,
- transparentnost na UV zračenje.

Glavna prednost korištenja imobiliziranog TiO_2 je njegova primjena u kontinuiranoj obradi onečišćenih voda. Imobilizacija nano TiO_2 mora jamčiti

dugoročnu stabilnost, odnosno potrebno je spriječiti ispiranje TiO_2 čestica i omogućiti regeneraciju čestica u slučaju deaktivacije [20].

Materijali koji se upotrebljavaju kao nosači su staklo, anorganski materijali (zeolit, perlit, keramika, kamen, cement), različite vrste metala i metalnih oksida i različiti polimerni materijali (PVC mreže, optička vlakna) [20].

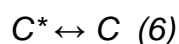
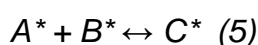
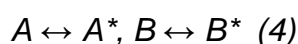
Neki od uvjeta koje mora ispunjavati katalizator su [27]:

- 1) struktura vrpce fotokatalizatora mora odgovarati formaciji oksidacijskih radikala,
- 2) fotokatalizator mora biti selektivan (mora degradirati ciljano onečišćivalo) kako ne bi došlo do onečišćenja samog katalizatora,
- 3) dugi vijek trajanja (spriječeni dodatni troškovi),
- 4) kod pročišćavanja zraka poželjna je nepokretljivost jer je to kontinuirani proces koji se provodi opetovano.

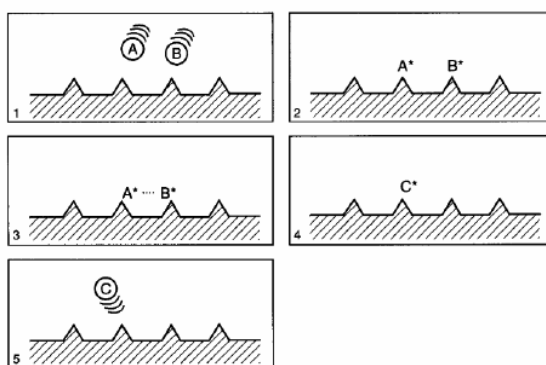
3.3.2 Kinetika heterogenih fotokatalitičkih reakcija

Postoje dvije teorije pomoću kojih je moguće objasniti reakcijske mehanizme u heterogenoj fotokatalitičkoj reakciji: Eley-Rideal teorija i Langmuir-Hinshelwood teorija.

Prema Langmuir-Hinshelwoodovom tipu mehanizma, molekule oba reaktanta adsorbiraju na različitim susjednim slobodnim centrima na površini katalizatora prema izrazu (4). Zatim dolazi do reakcije na površini između susjednih kemisorbiranih molekula uz nastajanje produkta C koji je adsorbiran na površinu prema izrazu (5). U konačnici se produkt desorbira s površine prema izrazu (6).



Navedene reakcije prikazane su na slici (Slika 3.12).



Slika 3.12 Shematski prikaz Langmuir-Hinshelwoodovog mehanizma [20]

Brzina takve reakcije proporcionalna je pokrivenosti površine fotokatalizatora molekulama reaktanata (organskih supstrata) te je opisana izrazom (7):

$$r = k\theta_A\theta_B \quad (7)$$

gdje je k konstanta brzine reakcije.

Langmuirova adsorpcijska teorija polazi od dvije pretpostavke:

- 1) na neko mjesto može adsorbirati molekula tek kada je to mjesto prazno ili kad se neki atom ili molekula s tog mjesta desorbira. Uspostavlja se ravnoteža između adsorpcije i desorpcije;
- 2) kada je pokrivenost površine potpuna, uspostavlja se ravnoteža u monomolekulnom sloju.

Langmuir-Hinshelwoodov model dobro opisuje reakcije u plinovitoj fazi. Kako bi se mogao koristiti za reakcije u tekućoj fazi, potrebno ga je modificirati. Uspostavom konstantne koncentracije i konstantnim intenzitetom zračenja ispunjavaju se uvjeti da koncentracija $\cdot\text{OH}$ radikala koji nastaju na površini poluvodičkog materijala mora biti konstantna i da $\cdot\text{OH}$ radikali moraju biti primarni oksidansi.

Preduvjet za odvijanje postupaka fotokatalitičke oksidacije tvari u vodenoj otopini je adsorpcija tvari na površinu fotokatalizatora. Za vrijeme napredovanja adsorpcijskog procesa, adsorbirane čestice se pokušavaju vratiti s površine adsorbenta u otopinu te se uspostavlja dinamičko stanje ravnoteže (adsorpcijska ravnoteža). U ravnotežnom stanju se više ne primjećuje promjena u koncentraciji otopljene tvari na čvrstoj površini adsorbenta, kao ni u otopini [20].

3.3.3 Ovisnost fotokatalitičkih reakcija o procesnim varijablama

Kinetika heterogene fotokatalize ovisi o: masi fotokatalizatora, pH otopine, valnoj duljini, intenzitetu zračenja, početnoj koncentraciji reaktanta, temperaturi, veličini čestica i dr. [20].

Porastom mase fotokatalizatora proporcionalno se povećava brzina fotokatalitičkih reakcija bez obzira da li je fotokatalizator imobiliziran na nosač ili u obliku suspenzije. Povećavanjem mase katalizatora raste broj aktivnih mjesta na površini poluvodičkog materijala čime se ubrzava razgradnja. Ukoliko se prekorači određena vrijednost mase katalizatora, odnosno poveća koncentracija katalizatora, može doći do rasipanja svjetlosti od strane čestica. Posljedica rasipanja je smanjenje broja nastanka e^-/h^+ parova. Također, pri visokim koncentracijama može doći do agregacije čestica fotokatalizatora što dovodi do smanjenja aktivne površine. Prema tome, ukoliko je katalizator nanesen kao imobilizirani sloj na čvrstu podlogu, postoji optimalna debljina sloja kod koje je moguće osvijetliti sve nanesene čestice. Prema literaturi, utvrđeno je da masa fotokatalizatora ovisi o vrsti primijenjenog katalizatora, kristalnoj strukturi katalizatora i o uvjetima u kojima se provodi istraživanje. Mase se kreću između 0,1 i 10,0 mg [20].

U literaturi je navedeno da pH utječe na elektrostatičke interakcije između površine fotokatalizatora i otopine, stupanj agregacije čestica fotokatalizatora, na supstrat i na količinu nastalih radikala [20]. U eksperimentalnom radu mjerenja su obavljena pri neutralnom pH.

Brzina fotokatalitičke reakcije ovisi o apsorpciji valne duljine zračenja na površini katalizatora. Brzina razgradnje raste s porastom intenziteta zračenja. Priroda i vrsta zračenja nemaju utjecaj. To jest, valna duljina odnosno kvant zračenja ($h\nu$) mora biti dovoljna za svjetlosnu pobudu, $h\nu > E_g$. Također, potrebno je utvrditi adsorbiraju li reaktanti zračenje valne duljine koja je potrebna za svjetlosnu pobudu [20].

Prema navedenim reakcijama (1) do (3) vidi se da navedeni sustav proporcionalno ovisi o količini adsorbirane tvari na površini katalizatora, odnosno brzina reakcije proporcionalna je koncentraciji supstrata za razrijeđene sustave ($c < 10^{-3}$ M, $K_c \ll 1$) što odgovara reakciji pseudo-prvog reda. Za koncentracije veće od 5×10^{-3} M, $K_c \gg 1$ brzina reakcije dostiže svoju najveću vrijednost uslijed zasićenja površine katalizatora i ne ovisi o koncentraciji supstrata te se reakcija pojednostavljuje do izraza za konstantu brzine reakcije nultog reda [20].

Kako je izvor energije za heterogenu fotokatalizu svjetlost, grijanje reakcijskih sustava nije potrebno i reakcije se provode pri sobnoj temperaturi. Toplinska energija pri sobnoj temperaturi je vrlo mala (pri 25°C iznosi 0,026 eV) što znači da temperatura nema značajan utjecaj na brzinu reakcije jer gotovo ne pridonosi aktivaciji fotokatalizatora s obzirom da oni posjeduju visok energetska procjep. Ovisnost temperature i brzine kemijske reakcije može se opisati Arrheniusovom jednadžbom (8):

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (8)$$

gdje je E_a energija aktivacije.

Niske vrijednosti energije aktivacije karakteristične su za interval od 20 do 80 °C. Pri niskim temperaturama (ispod 0 °C) energija aktivacije poprima pozitivne vrijednosti jer se snižavanjem temperature uvjetuje spontana egzotermna adsorpcija na površini fotokatalizatora i poboljšava adsorpcija konačnog reakcijskog produkta, dok njegova desorpcija dovodi do usporavanja brzine

kemijske reakcije. Povišenje temperature iznad 80 °C energija aktivacije poprima negativne vrijednosti jer se adsorpcija reaktanata na fotokatalizator smanjuje. Također se smanjuje i topljivost kisika potrebnog za potpunu mineralizaciju spojeva [28].

Na fizička i kemijska svojstva katalizatora utječe veličina čestica, odnosno efikasnost fotokatalitičkih reakcija povezana je s veličinom čestica zbog čega je interes istraživača fokusiran na čestice nano dimenzija. Manje čestice imaju veću specifičnu površinu zbog čega brže nastaju e^-/h^+ parovi koji se mogu slobodno kretati po površini fotokatalizatora. To dovodi do smanjenja rekombinacije i poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti. No, potrebno je naglasiti da postoji tzv. kritična veličina čestica fotokatalizatora ispod koje rekombinacija parova elektron-šupljina postaje dominantan proces što kao posljedicu ima smanjenje života nosioca naboja [20].

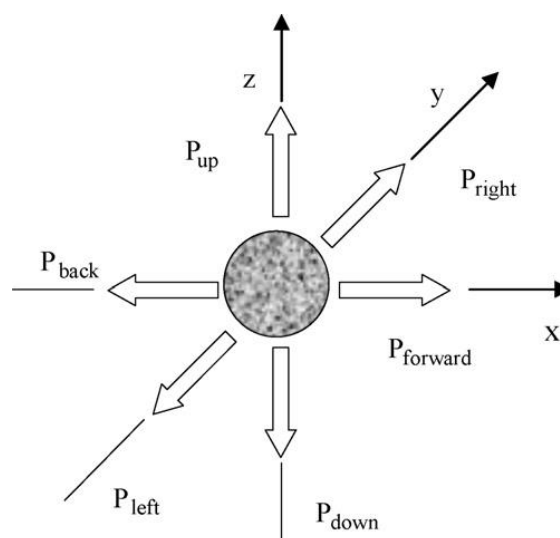
3.3.4 Fotokatalitički reaktori (fotoreaktori)

Na uspješnost fotokatalize utječe i izvedba fotoreaktora. Reaktor mora ostvariti učinkoviti prijenos onečišćivala iz fluida na površinu katalizatora i jednaku raspodjelu osvjjetljenja po cijeloj površini katalizatora. Potrebno je postići sljedeće: kompaktnu veličinu, veliku propusnost, niski pad tlaka, optimalnu iskoristivost prisutnog zračenja, jednostavno održavanje i očuvanje fotokatalizatora [27]. Dizajn i geometrija svakog fotoreaktora dobro su osmišljeni i osiguravaju specifične karakteristike i određeno područje primjene. Modeliranje fotoreaktora težak je posao zbog utjecaja svjetlosnog zračenja i velikog broja kemijskih reakcija koje se odvijaju i ono se provodi u koracima i zahtjeva poznavanje hidrodinamike (brzina, vrijeme zadržavanja, smjer fluida) i tehničkih značajki izvora zračenja (intenzitet i snaga žarulja) [27].

Postoje različite izvedbe fotokatalitičkih reaktora, a odabir odgovarajućeg tipa ovisi o eksperimentalnim uvjetima i području primjene. Slični sustavi se koriste prilikom pročišćavanja voda i zraka, budući da se mehanizam same fotokatalitičke oksidacije ne razlikuje značajno obzir na medij u kojem se provodi.

Reaktori koji se koriste za pročišćavanje voda i zraka mogu se podijeliti na različite načine, npr. s obzirom na geometriju, načinu rada te prema smještaju fotokatalizatora u samom reaktoru, režimu strujanja vode, odnosno protoku plina u odnosu na smještaj katalizatora. S obzirom na geometriju uobičajeni tipovi fotoreaktora opisani u znanstvenim publikacijama i u patentima su cijevni (osvijetljeni izvana), anularni (osvijetljeni umjetnim izvorom zračenja smještenim u unutarnju cijev, dok je reakcijski prostor presjeka kružnog vijenca) i pločasti. S obzirom na način rada dijele se na šaržne reaktore i protočne tipove reaktora. Ovisno o vrsti fotokatalizatora i njegovog smještaja unutar reaktora postoji čitav niz različitih izvedbi reaktora, poput reaktora sa suspendiranim katalizatorom, s nepokretnim/imobiliziranim ili fluidiziranim slojem te druge nekonvencionalne izvedbe [26].

Fotokataliza je prvenstveno površinski fenomen te je potrebno osigurati veliku površinu fotokatalizatora na putu direktnog zračenja visokog intenziteta. Najučinkovitije izvedbe fotokatalitičkih reaktora su one u kojima se proces provodi u suspenziji (voda) i u fluidiziranom sloju (zrak). U takvim sustavima sitne čestice fotokatalizatora raspršene su jednoliko po cijelom volumenu reaktora te do izražaja osim apsorpcije upadnog zračenja dolazi i raspršenje zračenja sa sferičnih čestica (Slika 3.13) [29], [30].



Slika 3.13 Rasip svjetlosti s čestice katalizatora prema Modelu šest tokova (eng. six flux model, SFM) [29]

Raspršenje zračenja u izrazito homogenim suspenzijama (nanočestica katalizatora - nanosuspenzije) jednako je raspršenju zračenja karakterističnom za koloidne otopine, tzv. Tyndallov efekt). U takvom sustavu reakcijska smjesa je gotovo „osvijetljena iznutra“ jer raspršeno zračenje ima dovoljan intenzitet za pobudu susjednih čestica fotokatalizatora. U slučaju reaktora s imobiliziranim katalizatorom, raspršenje nije značajno, već se prilikom dimenzioniranja reaktora u obzir uzima samo apsorpcija ulaznog zračenja u sloju ili tankom filmu katalizatora. U takvim je reaktorima cijela površina katalizatora jednoliko osvijetljena, dok se u suspenziji količina korisnih fotona smanjuje unutar reakcijskog prostora udaljavanjem od izvora zračenja [31].

Reaktori s imobiliziranim fotokatalizatorom i reaktori u kojima se proces provodi u suspenziji/fluidiziranom sloju razlikuju se i u prijenosu mase tj. količine tvari onečišćivala. Obzirom na jasnu dvojnost granica faza i manju ukupnu kontaktnu površinu fluid-katalizatora u slučaju imobiliziranih katalizatora, postižu se niže brzine razgradnje onečišćivala u reaktorima s imobiliziranim katalizatorima. Unatoč tome, takvi su sustavi jednostavniji za primjenu u većem mjerilu. Provedba procesa u suspenziji zahtjeva naknadno odvajanje fotokatalizatora što je u slučaju nanosuspenzija izrazito zahtjevno, dok je savršenu fluidizaciju nanočestica katalizatora u struji onečišćenog zraka teško postići. Upravo je zato bitno osmisliti pilot sustave za pročišćavanje voda i zraka s imobiliziranim katalizatorom visoke učinkovitosti [31] [30].

3.4 Jednostavne mjerne platforme

Svaki moderan laboratorij posjeduje neku vrstu preciznih uređaja za mjerenje različitih parametara. Izrada takvih uređaja je zahtjevna, velikih su dimenzija te zauzimaju mjesto u laboratoriju koje ne smije biti pod utjecajem različitih faktora. Za mjerenja na terenu potrebni su uređaji koji su prenosivi, jednostavni za rukovanje i daju brze rezultate, a oni spadaju u skupinu OSH uređaja (*eng. open source hardware*) [32]. OSH je naziv za strojeve i uređaje čiji je dizajn javno dostupan za daljnju izmjenu, izradu, distribuciju, korištenje i prodaju temeljeno na dizajnu izvornog hardware-a. OSH koristi lako dostupne materijale, sadržaje i

alate koji omogućuju što lakšu izradu i upotrebu, a istodobno daju slobodu korištenja tehnologije po želji i potiču dijeljenje znanja kroz izmjenu dizajna [33]. *Software* je *open source* i raste kroz doprinose njenih korisnika.

U prošlom desetljeću OSH je poprimio veliku popularnost zahvaljujući internetu koji je omogućio lako dijeljenje dizajna, komercijalnom uspjehu *open source softwarea* koji je dao javnu dostupnost te smanjenju troškova proizvodnih alata koji su omogućili ekonomsku isplativost [34]. Svoju primjenu nalazi u raznim područjima kao što su računalni sistemi i komponente, telekomunikacije, robotika, medicina i biotehnologija, kućna automatizacija, autoindustrija, znanstvena istraživanja i edukacija.

Arduino, kao komponenta OSH, elektronička je prototipna platforma namijenjena kreiranju elektroničkih projekata. Sastoji se od hardware dijela koji je zapravo fizički elektronički programibilni strujni krug (poznat kao i mikrokontroler) i software dijela koji se naziva IDE (*eng. Integrated Development Environment*). IDE se pokreće na računalu iz kojeg se programira i pokreće sama pločica. Pločica je nastala u Italiji 2005. godine, a svoju popularnost je stekla prvenstveno zbog jednostavnosti. Programiranje pločica ne zahtijeva dodatan dio *hardwarea* kao za ostale mikrokontrolerske sustave, nego je dovoljan USB kabel koji se može povezati sa svakim računalnom, bez obzira na operacijski sustav. Arduino se može programirati iz Windowsa, Mac-a, Linuxa, Androida itd. Programiranje pločice se obavlja u prilagođenoj verziji C++ programskog jezika. Tijekom godina Arduino je bio središte tisuća projekata, od svakodnevnih stvari do kompleksnih znanstvenih instrumenata. Profesori i studenti koriste ga za izradu jeftinih znanstvenih instrumenata, za dokazivanje kemijskih i fizikalnih načela ili jednostavno za učenje robotike i programiranja [35].

Pomoću Arduina moguće je očitavati podatke sa senzora, informacije poslane pritiskom gumba koji rezultiraju paljenjem motora, LED lampica i slično. Ulazni i izlazni podaci kontrolirani su putem instrukcija poslanih preko mikrokontrolera, a obrađeni su programskim jezikom [36].

Croduino je inačica Arduina. Važno je napomenuti da je Croduino u potpunosti Arduino kompatibilna pločica, što znači da sve što radi s Arduinom, radi i s Croduinom [37].

4 MATERIJALI I METODE

Predmet ovog rada je primjena različitih fotokatalizatora u malim eksperimentalnim reaktorima i većim sustavima (piloti) optimalne geometrije reaktora u smislu raspodjele intenziteta upadnog zračenja, režima strujanja fluida i vremenima zadržavanja za pročišćavanje voda i zraka.

U provedenim pokusima nastojalo se pronaći optimalan katalizator za pročišćavanje vode i zraka solarnom fotokatalizom te potvrditi hipotezu o učinkovitom pročišćavanju odabranih onečišćivala u reaktorima optimalne geometrije.

4.1 Onečišćivala

Kao reprezentativna onečišćivala u vodama uzeti su:

- 1H-benzotriazol (BT) (99%, ACROS ORGANICS),
- bojilo metilensko modriilo (MB) (T.T.T. d.o.o.),
- farmaceutici diazepam (DIA) i enrofloksacin (ENRO) (p.a., Sigma).

U pokusima s onečišćenim zrakom reprezentativna onečišćivala su amonijak (NH_3) i metan (CH_4) koja su upuhivana u sustav pomoću zračne pumpe.

Pomoću metilenskog modrila nastojalo se usporediti efikasnost katalizatora prisutnog u različitim fazama, budući da je MB referentno onečišćivalo za procjenu učinkovitosti katalizatora u brojnim znanstvenim publikacijama.

Prije eksperimenata pripremljene su sljedeće otopine:

- i. 50 mg BT otopljeno je u 1 L destilirane vode te razrijeđeno na početnu koncentracija od 5 ppm ($C_{BT,0}$);
- ii. 10 mg DIA otopljeno je u 2 L destilirane vode i na taj način je dobivena koncentracija od 5 ppm ($C_{DIA,0}$);
- iii. 1 mg ENRO otopljen je u 1 L destilirane vode i na taj način je dobivena koncentracija od 1 ppm ($C_{ENRO,0}$);
- iv. 50 mg MB otopljeno je u 1 L destilirane vode te prema potrebi razrijeđeno da bi se dobile otopine odgovarajućih početnih koncentracija od 5, 20 i 30 ppm;
- v. 110 μ L $NH_{3,aq}$ (25%-tna, Kemika) otopljeno je u 250 mL destilirane vode, da bi se dobila otopina NH_4OH od 100 ppm. Navedena otopina koristila se kao izvor isparenog amonijaka u pokusima sa onečišćenim zrakom.

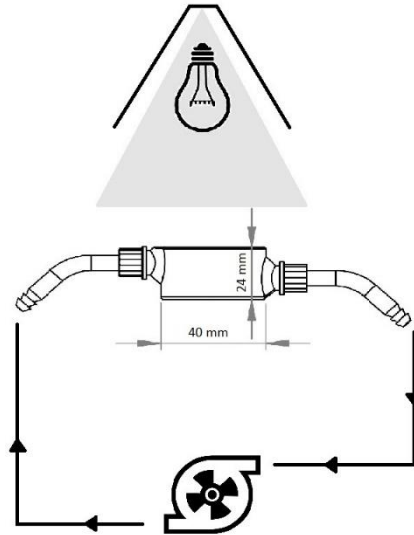
U eksperimentima sa zrakom korištena je i gotova plinska mješavina koja sadrži 4,96% metana, 5,03% CO_2 i ostatak je dušik (Messer).

4.2 Eksperimentalni sustavi

4.2.1 Reaktori

4.2.1.1 Mala fotokatalitička ćelija (SPC, eng. *small photocatalytic cell*)

Mala fotokatalitička ćelija predstavlja reaktor cilindričnog oblika promjera 40 mm i visine 24 mm s dva otvora preko kojih je povezan na pumpu (Newa Jet, NJ800). U sustav stane 100 mL otopine, od čega u reaktor 25 mL otopine. Kako se sam reaktor ne bi pomicao tijekom pumpanja otopine, isti se pričvrstio na tronožac sa žicama. Shematski prikaz reaktora i fotografija procesa u tijeku prikazani su na slici (Slika 4.1, Slika 4.2). Fotokatalitički materijali dimenzija 16×16 mm smješteni su na dnu ćelije.



Slika 4.1 Shematski prikaz SPC reaktora

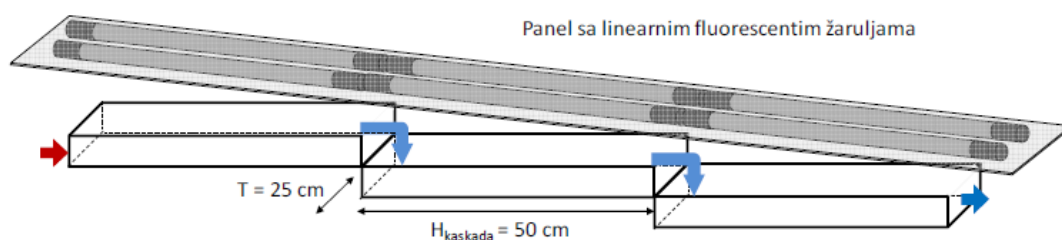
U ćeliji je ostvareno savršeno miješanje (protok u recirkulaciji iznosio je $22,2 \text{ mL s}^{-1}$) te se ćelija smatra izoaktinijskim reaktorom u kojemu je jednak intenzitet upadnog zračenja u svakom djeliću prostora.

Kao izvor zračenja korištena svjetiljka punog spektra s pojačanim UVB dijelom, nominalne snage 15 W (JBL Reptil Desert UV 300), s izmjerenim intenzitetima UVA i UVB zračenja od $1,35 \text{ mW cm}^{-2}$ i $2,45 \text{ mW cm}^{-2}$ na površini fotokatalizatora.



4.2.1.2 Pilot reaktor pločastog tipa (FPCR, eng. flat-plate cascade reactor)

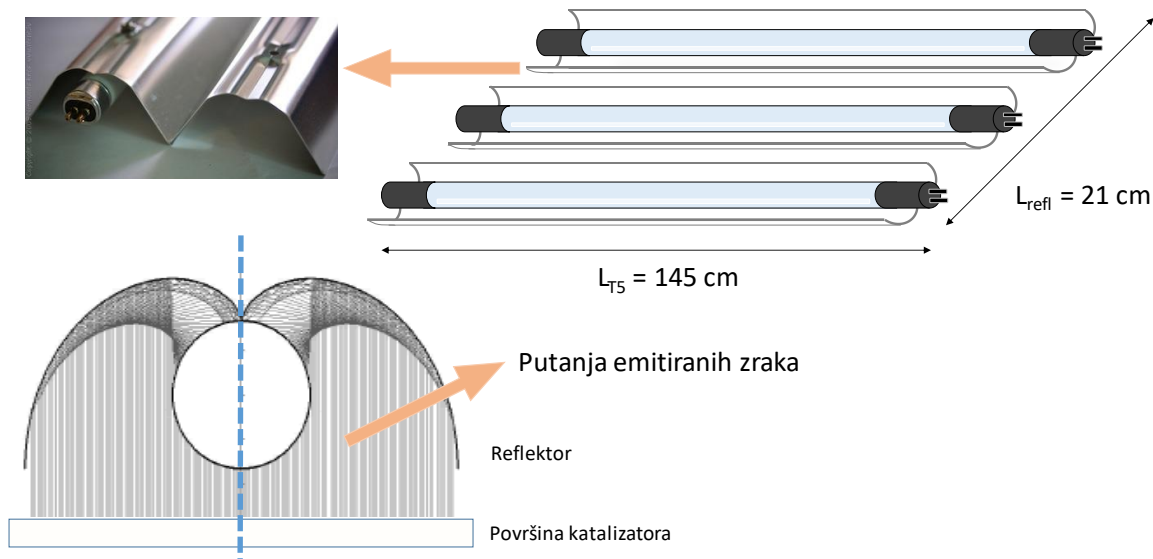
U FPCR-u pratila se razgradnja svih odabranih onečišćivala u pripremljenim vodenim otopinama. Reaktor je modularan i sastoji se od tri kaskade dimenzija 240 x 500 mm, preko kojih struji otopina u kojoj se nalazi onečišćivalo. Nakon zadnje kaskade otopina se preljeva u spremnik iz kojeg se pomoću peristaltičke pumpe (Masterflex®) vraća u prvu kaskadu (Slika 4.3). Protok reakcijske smjese iznosio je $26,5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, s pripadajućim ukupnim volumenom reakcijske smjese od $V = 1,7 \text{ L}$, pri čemu je ostvarena jednolična razina modelne otopine na kaskadama iznad fotokatalitičkog sloja (0,4 cm) i laminarni tok ($Re = 104,3$). Kako bi se ostvario ravnomjerni protok, ulazna cijev je perforirana i osigurava jednoliko raspršivanje reakcijske smjese na prvoj kaskadi. Tok je uspostavljen na udaljenosti od 12 cm od ulaza na prvu kaskadu. Protok je podešen na vrijednost koja osigurava jednoliko strujanje na svim kaskadama, bez mrtvih zona uz rubove. Provedba procesa u tankom sloju fluida osigurava izuzetnu osvjetljenost fotokatalizatora te povećani prijenos onečišćivala na granici faza.



Slika 4.3 Skica FPCR-a

Kao izvori zračenja korištene su linearne fluorescentne žarulje. Ovaj tip žarulja pripada niskotlačnim izvorima s električnim izbojem. Između elektroda u staklenoj cijevi proizvodi se UV zračenje kao posljedica sudara elektrona sa živinim

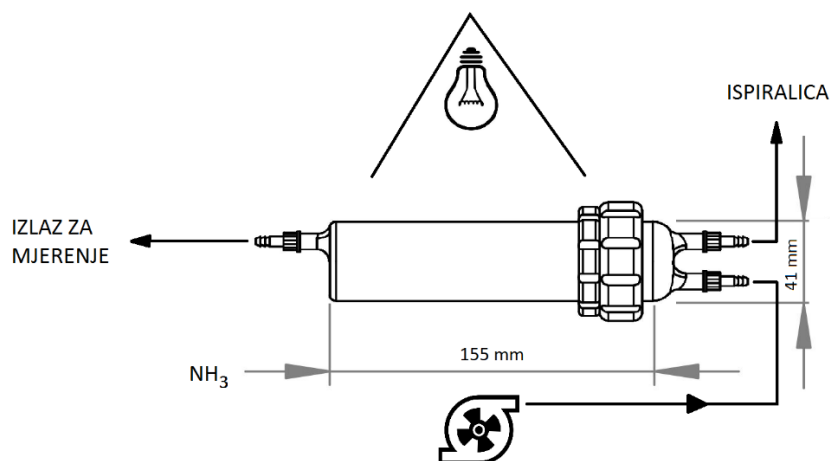
parama. Izvor zračenja sastavljen je od 3 različite žarulje tipa T5 (ϕ 16 mm) JBL SUN GLO (modeli COLOR, TROPIC i NATUR), nominalne snage 80 W i duljine 145 cm. Žarulje su pričvršćene na visokoučinkovitu reflektivnu površinu izvedenu u obliku složenog paraboličnog zrcala (Slika 4.4). Na ulazu u kaskadu udaljenost izvora zračenja od površine je 8 cm, dok je na izlazu udaljenost oko 3 cm. Kombinacija spektralnih karakteristika žarulja osigurava puni spektar UVA, UVB i vidljivog zračenja karakterističan za Sunce.



Slika 4.4 Shematski prikaz izvora zračenja i putanje emitiranih zraka u odnosu na površinu katalizatora.

4.2.1.3 Mali fotokatalitički zračni tunel (MPWT, eng. mini photocatalytic wind tunnel)

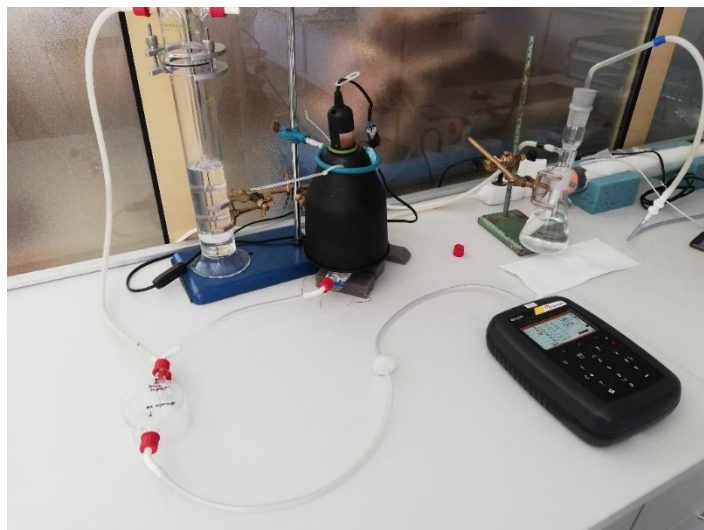
Dimenzije reaktora izrađenog po mjeri od visokokvalitetnog laboratorijskog stakla koji propušta UV zračenje > 305 nm (DURAN[®]) iznosile su 155 x 41 mm, a shematski je prikazan na slici (Slika 4.5).



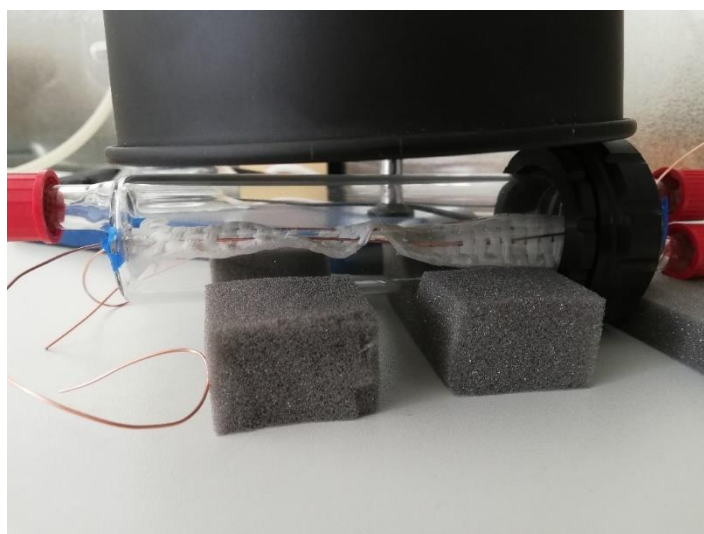
Slika 4.5 Shematski prikaz MPWT reaktora

Cjelokupna aparatura se sastoji od pumpe za zrak, Erlenmeyerove tikvice (komore) koja je ispunjena destiliranom vodom ili otopinom amonijaka, staklenog reaktora, ispiralice te komore za mjerenje i ispitivanje kvalitete zraka (Slika 4.6, Slika 4.7).

Pumpa za zrak (Fluval Q2, HAGEN, protoka od 240 L min^{-1} , odnosno brzine strujanja zraka od $3,4 \text{ m s}^{-1}$) je smještena na samom početku sustava te je cjevčicama spojena za komoru za isparavanje te se u nju upuhuje zrak. Onečišćivalo se nalazi u komori za isparavanje (Erlenmeyerovoj tikvici) u obliku otopine koja je cjevčicama spojena na reaktor. Unutar reaktora nalazi se žičani nosač za katalizatore kako bi se osigurao neutralan položaj fotokatalitičkih materijala na sredini cilindrične cijevi. Rettberg ispiralica spojena je na izlaz iz reaktora, kako bi se odvodio višak plinova. Prema potrebi, izlaz za ispiralicu koristi se za mjerenje količine amonijaka u sustavu. Reaktor je osvjetljen izvana pomoću istog izvora zračenja koje je korišteno pri eksperimentima za SPC.



Slika 4.6 Provedba eksperimenta u MPWT reaktoru

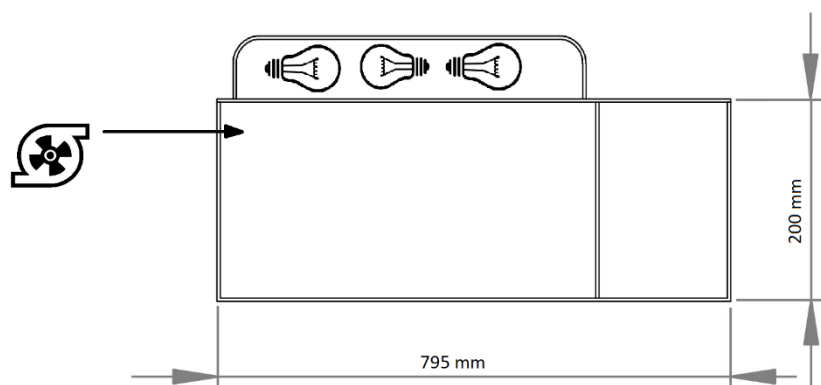


Slika 4.7 MPWT reaktor ispod žarulje

4.2.1.4 Fotokatalitički zračni tunel (PWT, engl. photocatalytic wind tunnel)

Fotokatalitički zračni tunel je zamišljen kao modularan sustav, čija jezgra je komora u kojoj se provodi fotokatalitička razgradnja onečišćivala u struji zraka. Izrađena je komora od polikarbonatnog materijala dimenzija 795 x 200 x 250 mm

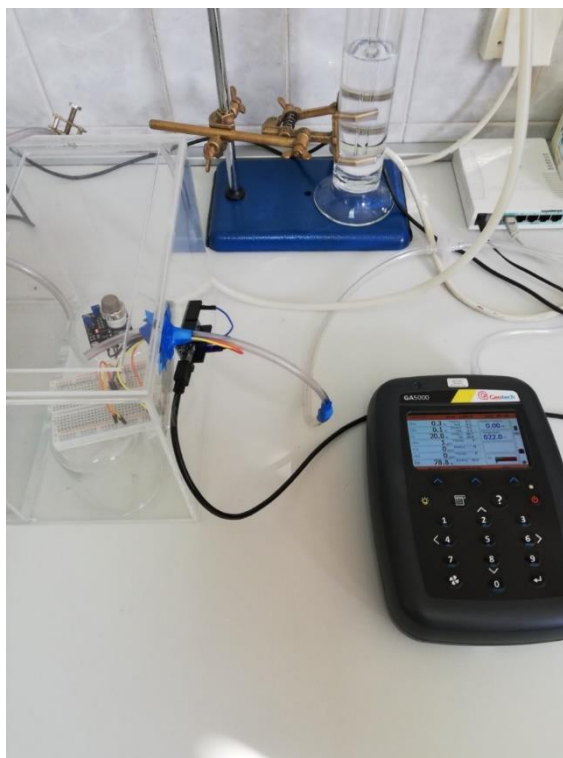
koja se sastoji od dvije ćelije odvojene pregradom s 3 proreza za usmjerenu ventilaciju (Slika 4.8). U prvoj ćeliji duljine 600 mm nalazila se otopina amonijaka (2,5 L) i fotokatalizator položen na udaljenosti od 10 cm ispod panela s izvorima zračenja te su se njoj zbivala razgradnja onečišćivala (Slika 4.9). Nadalje, na ulazu u komoru dodane su dvije cijevi spojene na pumpu koje su upuhivale zrak u otopinu kako bi se stvorila atmosfera zasićena amonijakom. U drugoj ćeliji nalazio se Croduino senzor za amonijak, temperaturu i vlagu te cijev uređaja za mjerenje plinova. Ovdje se nalazila i cijev ispiralice kako ne bi došlo do prevelikog nakupljanja amonijaka (Slika 4.10). U panelu se nalaze tri izvora zračenja. Izvori zračenja su kompaktne fluorescentne žarulje s E27 grlo. Sve tri žarulje emitiraju puni spektar, s različitim UVB intenzitetom od $0,3 \text{ mW cm}^{-2}$ do $4,7 \text{ mW cm}^{-2}$.



Slika 4.8 Shematski prikaz PWT



Slika 4.9 PWT s otopinom amonijaka



Slika 4.10 Prikaz druge ćelije u PWT s mjernim instrumentima

Za pročišćavanje CH_4 , u komoru se spojila cijev koja je spojena na bocu s gotovom plinskom mješavinom i uliveno je 2 L vode kako bi se postigla potrebna vlažnost za provedbu pročišćavanja. Korištene su iste žarulje i katalizator se nalazio na 100 mm iznad vode kao i kod pročišćavanja NH_3 . U neovisnim pokusima, pročišćavanje je provedeno s i bez dovoda dodatne količine zraka iz prostorije.

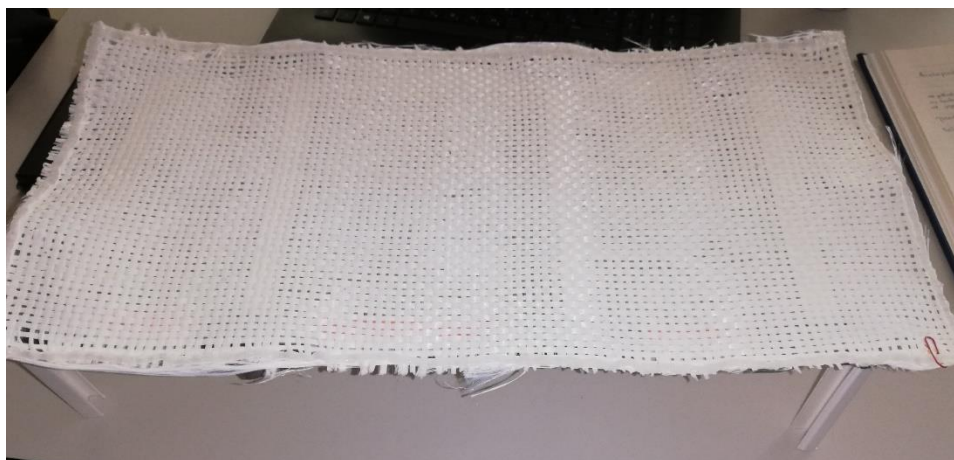
Detaljan opis korištenih senzora bit će opisan u narednim poglavljima.

4.2.2 Fotokatalitički materijali

Za provedbe pokusa, na raspolaganju su bili različiti materijali. U suradnji sa Institutom Ruđer Bošković i Metalurškim fakultetom Sveučilišta u Zagrebu pripremljeni su sljedeći katalizatori:

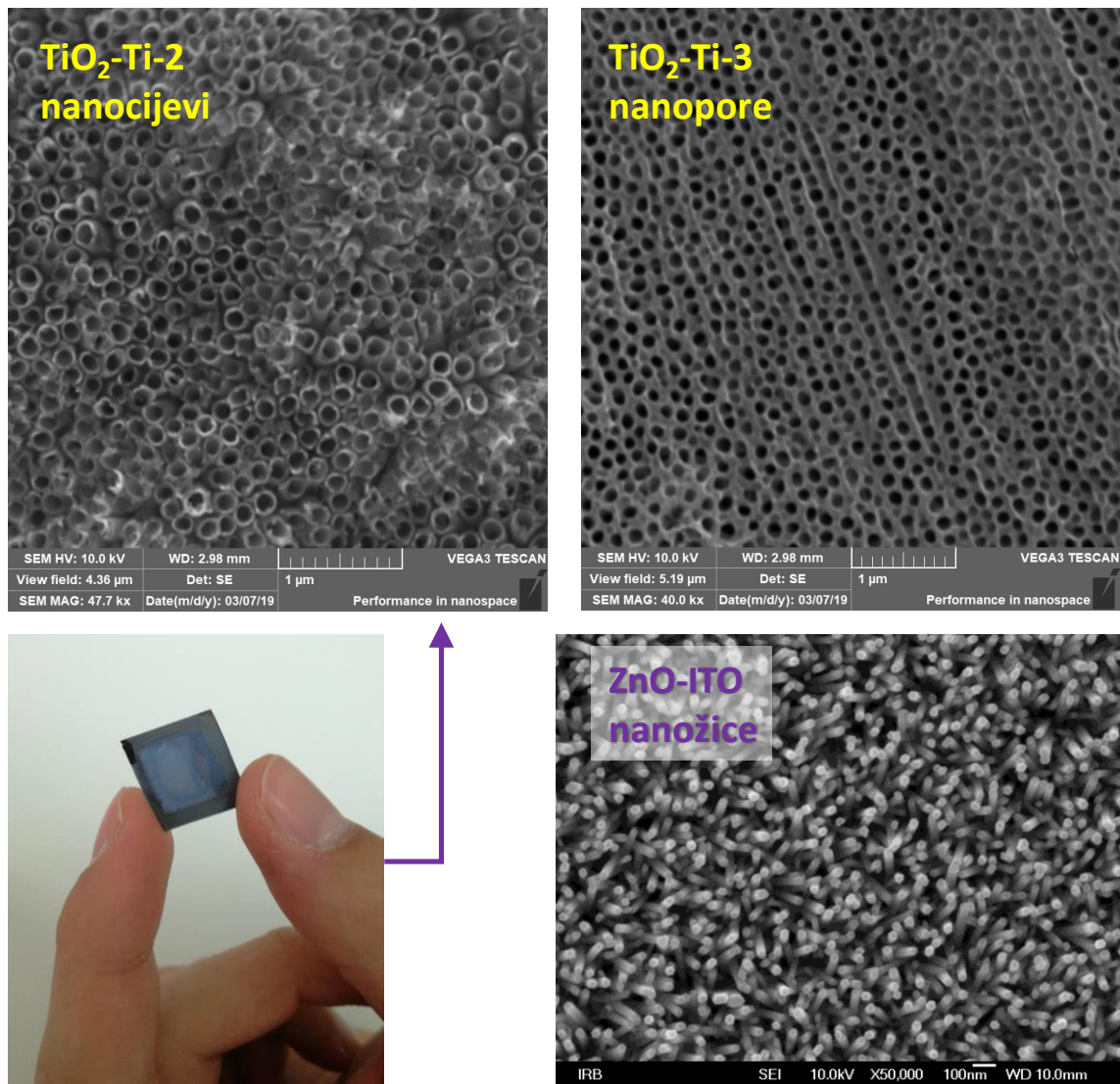
1. TiO_2 -GF (eng. *glass fiber*) – fotokatalitički film od komercijalnog TiO_2 P25 na mreži od staklenih vlakana;
2. TiO_2 -Ti – tanki film od nanocijevi anatasne strukture na pločici od titana;
3. $\text{ZnO}/(\text{TiO}_2)$ -ITO – tanki film cinkovog oksida (s i bez TiO_2) na pločici od vodljivog stakla.

Kao referentni katalizator koristio se fotokatalitički film s više od 90% TiO_2 u sastavu (Slika 4.11). On je nanesen u obliku filma na matu od staklenih vlakana (kombinat tkanina od 525 g/m^2 , Kelteks, CM 225/300). Stakleni mat je vrlo prikladna podloga budući da je inertna, fleksibilna i jednostavna za uklanjanje. Također prikladan je nosač s obzirom na veliku specifičnu površinu. Navedena mreža pripremljena je u suradnji s Metalurškim fakultetom Sveučilišta u Zagrebu. Fotokatalitički sloj je nanesen prema modificiranom sol-gel postupkom iz komercijalnog katalizatora (TiO_2 AEROXIDE® P25, Evonik, anatas: rutil 75:25, $50\text{-}300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i proceduri objavljenoj u publikaciji [31]. U daljnjem radu korištena oznaka za mrežu je TiO_2 -GF.



Slika 4.11 TiO_2 -GF

Katalizatori nanoseni na Ti pločice raznim načinima izrade su TiO₂-Ti-1 (amorfni – samo anodiziran), TiO₂-Ti-2 (anodizirani i grijan), TiO₂-Ti-3 (polirana pločica, anodiziran i grijan). Svi katalizatori pripremljeni su na Institutu Ruđer Bošković na način opisanim u prethodnim publikacijama [24], [38]. Katalizator TiO₂-Ti-3 i dobivene nanostrukture različitih katalizatora prikazane su na slici (Slika 4.12).



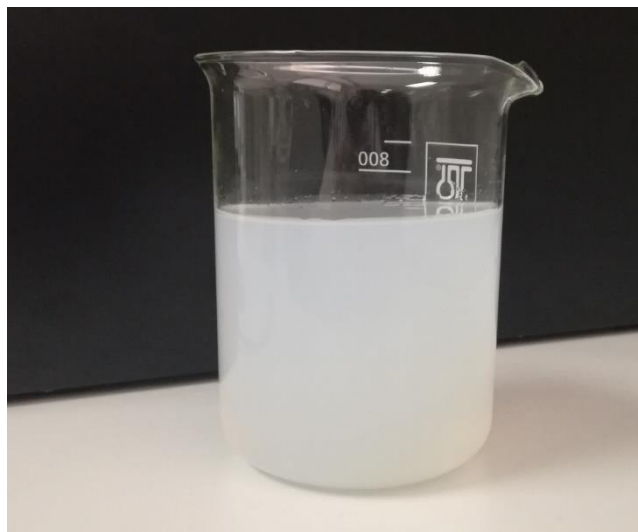
Slika 4.12. Prikaz pločice s katalizatorom i morfologija raznih katalizatora snimana na SEM uređaju (uvećanje 40 kX)

ZnO film na vodljivom staklu pripremljen je sol-gel postupkom i *spin coating* tehnikom iz cink-acetat dihidrata u 2-izopropanol/mononetanol aminu. Film je nanesen u 20 slojeva uključujući grijanje u trajanju od 5 minuta na 150 °C između

slojeva. Filmovi su termički obrađeni u cijevnoj peći, a cijela je procedura opisana u radu [39].

ZnO/TiO₂ strukture su pripravljene deponiranjem sol-gel otopine TiO₂ na ZnO nanožice pomoću *spin coating* tehnike iz 0,125 ppm titan propoksida (u 2-metoksietanolu i etanolu uz dodatak stabilizatora etanolamina 2,4 mL). Pločica je sušena i termički obrađena u cijevnoj peći na Δt 2°C/min do 450°C/1h. U daljnjem radu oznaka za katalizatore nanosene na ITO stakalca je ZnO/TiO₂-ITO i ZnO-ITO.

U pojedinim eksperimentima, za usporedbu učinkovitosti imobiliziranog katalizatora i komercijalnog praškastog fotokatalizatora, korištena je suspenzija TiO₂. Pripremljena je disperziranjem TiO₂ P25 u otopini određenog onečišćivala (Slika 4.13).



Slika 4.13 Suspenzija TiO₂

4.3 Provedba eksperimenata

Proveden je niz eksperimenata u 2 tipa laboratorijskih reaktora i 2 pilota (voda i zrak), s različitim katalitičkim materijalima. Detaljan plan eksperimenata prikazan je tablično (Tablica 1). Prvi ciklus eksperimenata proveden je u malim eksperimentalnim sustavima, SPC-u i MPWT-u. Kako bi se odredila učinkovitost pojedinih katalizatora opisanih u prethodnom poglavlju, provedeni su eksperimenti pročišćavanja BT i MB u SPC-u pri opisanim uvjetima. Na temelju dobivenih rezultata, za provedbu procesa u ostalim sustavima, odabran je TiO₂ na mreži od staklenih vlakana (TiO₂-GF). U MPWT-u provedeni su eksperimenti oksidacije NH₃ u struji zraka.

Tablica 1 Plan provedbe eksperimenata

Katalizator	Mali eksperimentalni reaktori				Pilot reaktori				
	onečišćivalo /koncentracija	SPC	onečišćivalo	MPWT	onečišćivalo /koncentracija	FPCR	onečišćivalo	PWT	
TiO ₂ -GF	BT (5 ppm) MB (5; 20 ppm) ZnO/TiO ₂ -ITO ZnO-ITO	•	NH ₃ (100ppm NH ₃ ,aq.)	•	BT (5 ppm) MB (50 ppm) DIA (5 ppm) ENRO (1 ppm)	•	NH ₃ (100ppm NH ₃ , aq.) CH ₄ (5% u plinskoj mješavini)	•	
TiO ₂ -Ti-1		•							
TiO ₂ -Ti-2		•							
TiO ₂ -Ti-3		•							
ZnO/TiO ₂ -ITO		•							
ZnO-ITO		•							
Suspenzija					MB: 50 ppm/0,1 g/L TiO ₂ 20 ppm/0,4 g/L TiO ₂	•			

U idućem ciklusu provedeno je pročišćavanje voda (razgradnja svih odabranih onečišćivala, BT, MB, DIA i ENRO) u pilot reaktoru pločastog tipa (FPCR), i u zadnjem ciklusu provedeni su eksperimenti pročišćavanja zraka u PWT-u, gdje je ispitana oksidacija plinovitih onečišćivala u inertne produkte: amonijaka u N₂ i metana u CO₂.

Trajanje fotokatalitičkih pokusa ovisilo je o ispitivanom sustavu s prethodnih 15-30 minuta bez zračenja (u slučaju zraka, strujanje se prethodno provodi u mraku minimalno 60 minuta do uspostavljanja stalne koncentracije onečišćivala u struji zraka). Uzorkovanje u SPC-u i FPCR-u se provodilo svakih 15 minuta do 60. minute i nadalje svakih 30 minuta do 240. minute po 200 μL , a uzorci su ispitani na HPLC uređaju.

Za procjenu učinkovitosti procesa u pilot sustavu s imobiliziranim fotokatalizatorom, provedeni su i eksperimenti u suspenziji. U tu svrhu, TiO_2 (AEROXIDE® P25, Evonik) disperziran je u pripremljenoj otopini onečišćivala u koncentraciji 0,1 g L^{-1} .

Prilikom fotokatalize u MPWT-u je mreža dimenzija 150 x 40 mm. Na slici (Slika 4.7) prikazan je položaj mreže katalizatora u reaktoru. Pumpa ispuhuje molekule amonijaka iz otopine u MPWT. Tamo molekule dolaze u kontakt s fotokatalizatorom, gdje započinje proces degradacije. Izlaz iz reaktora povezan je sa ćelijom koja je služila za mjerenje amonijaka na kraju reakcije (Slika 4.6). U PWT-u i FPCR-u korištene su mreže dimenzija 480 x 200 mm.

4.4 Analize

4.4.1 Konvencionalne analitičke tehnike

Za određivanje koncentracije onečišćivala u vodama korištene su dvije tehnike: visoko djelotvorna tekućinska kromatografija (HPLC, eng. high-performance liquid chromatography) i spektrofotometrija.

Koncentracije BT i DIA određene su na uređaju za visoko djelotvornu tekućinsku kromatografiju s UV detektorom (HPLC-UV) marke Knauer (Slika 4.14). Kao nepokretna faza korištena je kolona Supelco LC-8 dimenzija 250 x 4.6 mm, veličina zrna punjenja je 3,5 mikrometara; pokretna faza je smjesa metanol: voda

50:50 uz protok 1,00 ml/min, volumen injektiranja 35 mikrolitara te valne duljine detekcija od 275 nm i 230 nm.



Slika 4.14 HPLC uređaj Knauer

Koncentracije ENRO tijekom trajanja reakcije određene su kromatografskom metodom za određivanje fluorokinolona u vodi na Zavodu za analitičku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Uzorci su analizirani na uređaju za visokodjelotvornu tekućinsku kromatografiju s fluorescentnim detektorom (HPLC-FLD) marke Varian ProStar 500 (Walnut Creek, Ca, USA). Kao nepokretna faza korištena je kolona Waters XBridge dimenzija 150 x 4.6 mm, veličina zrna punjenja je 3,5 mikrometara; pokretna faza je 0,1% mravlja kiselina u Mili Q vodi i metanol u gradijntnom eluiranju uz protok 0,75 ml/min, volumen injektiranja 20 mikrolitara, valnu duljina ekscitacije od 227 nm i valnu duljinu emisije 445 nm.

Koncentracija bojila MB određena je spektrofotometrijski, mjerenjem apsorbancije zračenja na 595 ± 5 nm na modularnom prijenosnom spektrofotometru Ocean Optics USB2000+ s deuterijevim i halogenim izvorom zračenja, u kvarcnim kivetama puta zračenja 10 mm.

Kod HPLC analiza određen je baždarni pravac iz dobivenih kromatograma otopina onečišćivala poznatih koncentracija. Baždarnim pravcima određena je

ovisnost površine ispod „pika“ na dobivenom kromatogramu o poznatoj koncentraciji onečišćivala. Nepoznate koncentracije onečišćivala u uzorcima izračunate su na temelju izmjerene površine u arbitrarnim jedinicama (mAU) iz baždarnih pravaca (9).

$$\text{Area (mAU)} = a C (\text{ppm}) \quad (9).$$

Koncentracije plinova određene su na temelju dobivenih mjerenja pomoću uređaja GA5000 (Geotech). Uređaj GA5000, koji je prikazan na slici (Slika 4.15), dizajniran je za mjerenje odlagališnih plinova. Značajke koje ga čine korisnim su jednostavnost upravljačkog sustava, mogućnost mjerenja do 6 različitih plinova i njihov istovremeni prikaz (mjerenje CH₄, CO₂ i O₂ u %, CO, H₂S, NH₃ u ppm). Uređaj se sastoji od glavnog instrumenta za mjerenje, cjevčica za dovod onečišćenog zraka i raznih dodatnih nastavaka i opcija. Prije početka samog mjerenja potrebno je spojiti izvor onečišćenog zraka s utorima na instrumentu za mjerenje. Upali se uređaj te se postave zadani uvjeti tlaka i temperature, nakon čega je uređaj spreman za mjerenje. Ono započinje usisom zraka u trajanju od 90 sekundi, pri tome uređaj mjeri protok i tlak usisanog zraka i u konačnici koncentraciju plinova preko senzora. Uređaj je korišten radi detekcije koncentracije amonijaka, kisika, ugljičnog monoksida te udjela koji se odnosi na dušik kako bi se ustanovilo napredovanje brzine mineralizacije onečišćivala.



Slika 4.15 Uređaj GA 5000 u tijeku eksperimenta

4.4.2 Senzori i mjerne tehnike na bazi Arduina

Tijekom pročišćavanja zraka potrebno je kontinuirano mjeriti određene parametre te je misao vodilja ovog rada osmisliti jednostavan sustav za online praćenje kvalitete zraka. U tu svrhu korišteni su razni senzori spojeni na Arduino platformi.

DHT22 je osnovni senzor za temperaturu i vlagu. Koristi kapacitivni senzor vlage i termistor za mjerenje okolnog zraka, a izbacuje digitalni signal na data pin. Jednostavan je za korištenje, ali zahtjeva vrijeme za prikupljanje podataka [40]. Vlažnost zraka mjeri se od 0 do 100%, s preciznošću od 2 do 5%. Raspon temperature kreće se od -40 do 80°C s točnošću od + 0,5°C [36]. Spajanje senzora prikazano je u prilogu (Prilog 2).

Senzor MQ137 sadrži SnO₂ koji u prisustvu NH₃ povećava svoju vodljivost. Prednosti su visoka osjetljivost na NH₃, dug vijek trajanja, niska cijena i jednostavna izrada. Osjetljiv je na koncentracije od 5 do 500 ppm. Radna temperatura iznosi 20°C ± 2°C, dok optimalna vlažnost za najpreciznija mjerenja iznosi 55% ± 5% [41]. Kod za programiranje nalazi se u prilogu (Prilog 1), a shematski prikaz spajanja senzora u prilogu (Prilog 2) [41].

Senzor MQ4 sadrži SnO₂ koji u prisustvu CH₄ povećava svoju vodljivost. Prednosti su visoka osjetljivost na CH₄, dug vijek trajanja, niska cijena i jednostavna izrada. Osjetljiv je na koncentracije od 300 do 10 000 ppm. Radna temperatura iznosi 20°C ± 2°C, dok optimalna vlažnost za najpreciznija mjerenja iznosi 55% ± 5% [42].

4.4.3 Ostale metode

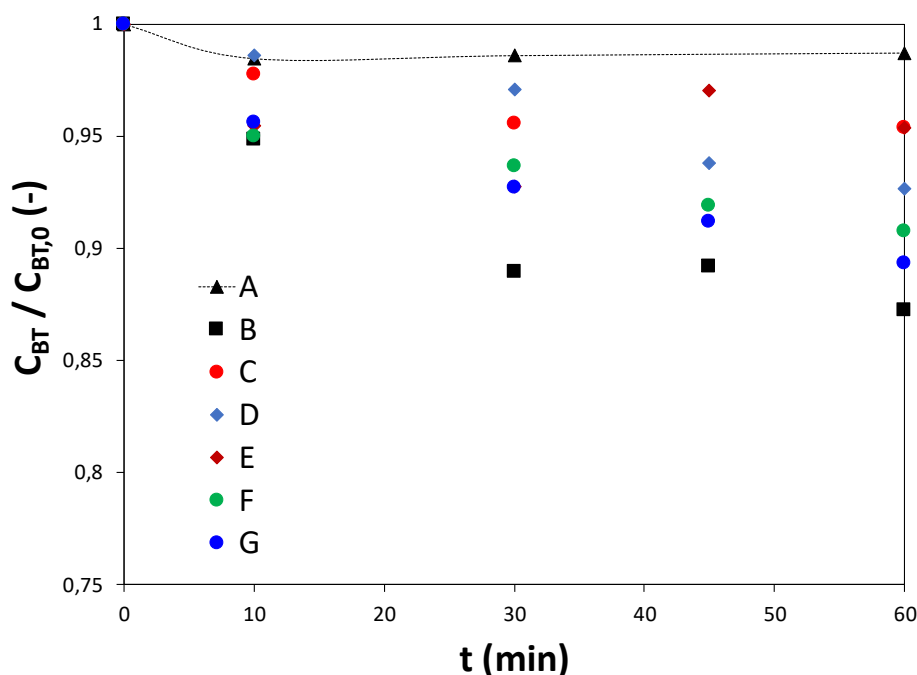
Pomoćni instrumenti korišteni su kako bi se izmjerila razina UVA i UVB zračenja te utvrdio emisijski spektar korištenih izvora umjetnog sunčevog zračenja. U tu svrhu korišteni su: UVX radiometar s pripadajućim sensorima kalibriranim na 365 i 310 nm (UVP Products), vrlo visoke osjetljivosti od $0,1 \mu\text{m cm}^{-2}$ i spektrometar Ocean Optics USB2000+.

Morfologija pripremljenih fotokatalizatora određena je pomoću Elektronsko pretražni mikroskop / energijsko disperzivni spektrometar (SEM / EDS) Tescan Vega3, Bruker.

5 REZULTATI I RASPRAVA

5.1 Fotokatalitička razgradnja onečišćivala u vodama

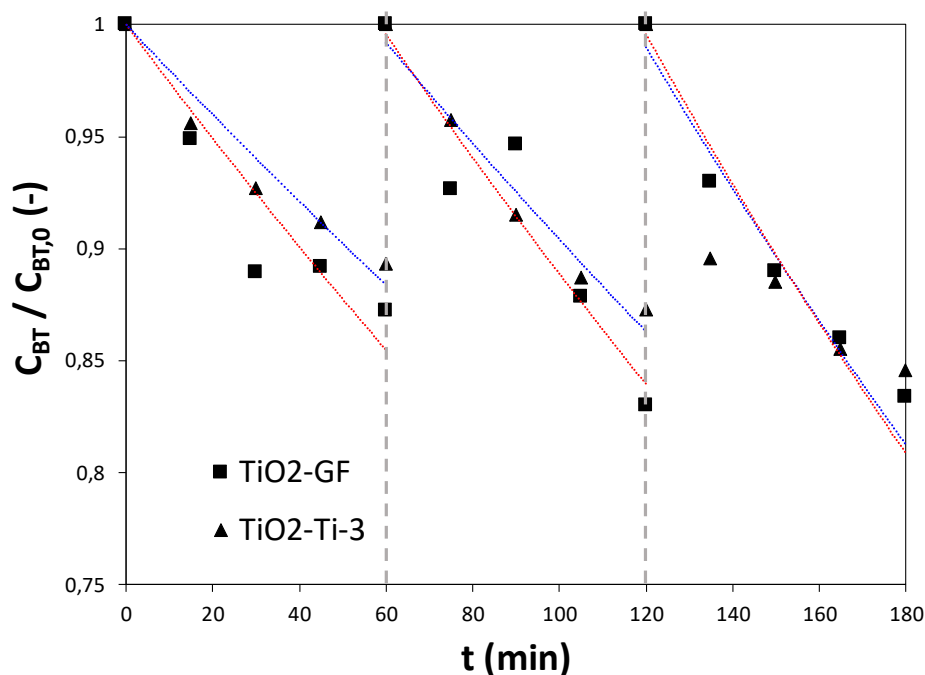
Kako bi se odredio optimalni fotokatalizator za fotokatalitičku razgradnju odabranih onečišćivala pri utvrđenim uvjetima, eksperimenti su se provodili prema ranije opisanom planu. Svi dostupni fotokatalitički materijali su ispitivani u SPC-u. Eksperimenti su provedeni triput sa svakim katalizatorom kako bi se utvrdila postojanost katalizatora. Na slikama (Slika 5.1, Slika 5.2) su prikazani rezultati nakon 60 minuta pročišćavanja i rezultati 3 uzastopna eksperimenta na najboljim katalizatorima ($\text{TiO}_2\text{-GF}$ i $\text{TiO}_2\text{-Ti-3}$).



Slika 5.1 Kinetika fotokatalitičke razgradnje BT u SPC reaktoru: bazna linija – fotolitički raspad BT bez katalizatora (A), $\text{TiO}_2\text{-GF}$ (B), $\text{ZnO/TiO}_2\text{-ITO}$ (C), ZnO-ITO (D), $\text{TiO}_2\text{-Ti-1}$ (E), $\text{TiO}_2\text{-Ti-2}$ (F), $\text{TiO}_2\text{-Ti-3}$ (G)

Iz slike (Slika 5.1) je vidljivo da se pomoću katalizatora $\text{TiO}_2\text{-GF}$ i $\text{TiO}_2\text{-Ti-3}$ razgradi najviše BT iz vodene otopine. Iako BT apsorbira zračenje primijenjenih valnih duljina u UVB dijelu spektra (260-280 nm), rezultati pokazuju kako se BT ne razgrađuje fotolitički, odnosno da je intenzitet primijenjenog zračenja

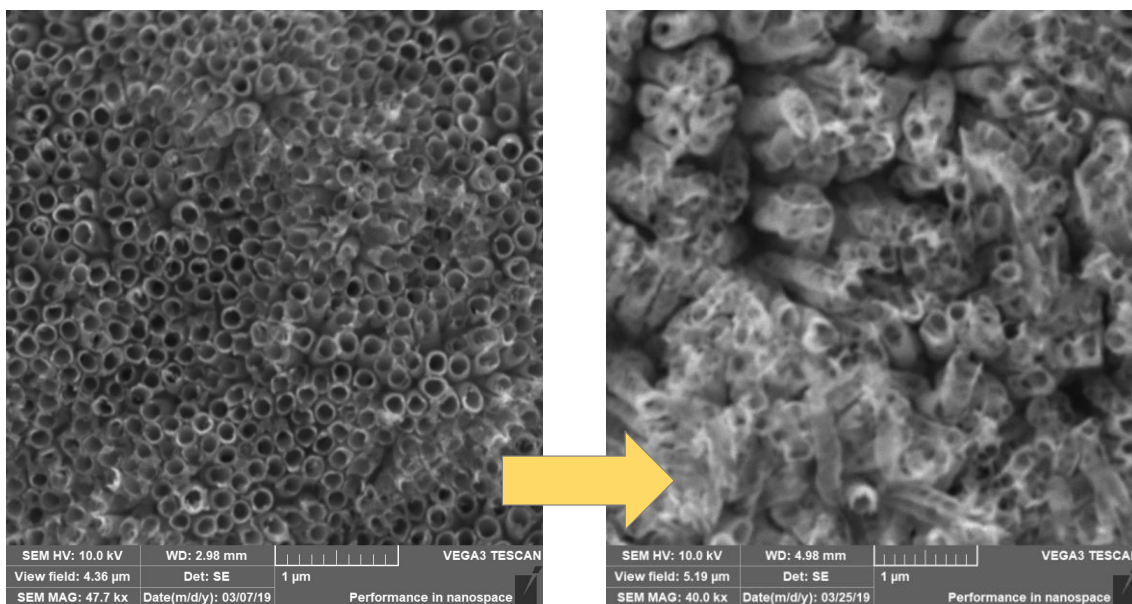
zanemariv da bi direktna fotoliza molekule BT postala kompetitivan ili dominantan proces.



Slika 5.2 Postojanost odabranih katalizatora u 3 uzastopna eksperimenta od 60 min. Crvene i plave linije predstavljaju kinetički model razgradnje BT na površini TiO_2 -GF i TiO_2 -Ti-3.

Postojanost katalizatora dokazana je nakon 3 ciklusa fotokatalitičkih eksperimenata. Morfologija je neznatno narušena nakon eksperimenata, što je u skladu s očekivanjima, budući da je fotokataliza površinski fenomen.

Na slici (Slika 5.3) je prikazana razlika u izgledu nanostrukture na primjeru TiO_2 -Ti-2 gdje su čestice formirale nanocijevi. Nanocijevi (Slika 5.3) su od svih prikazanih „najosjetljivija“ struktura i na njima je primijećeno najveće oštećenje početne strukture nakon 3 ciklusa fotokatalize u SPC-u.

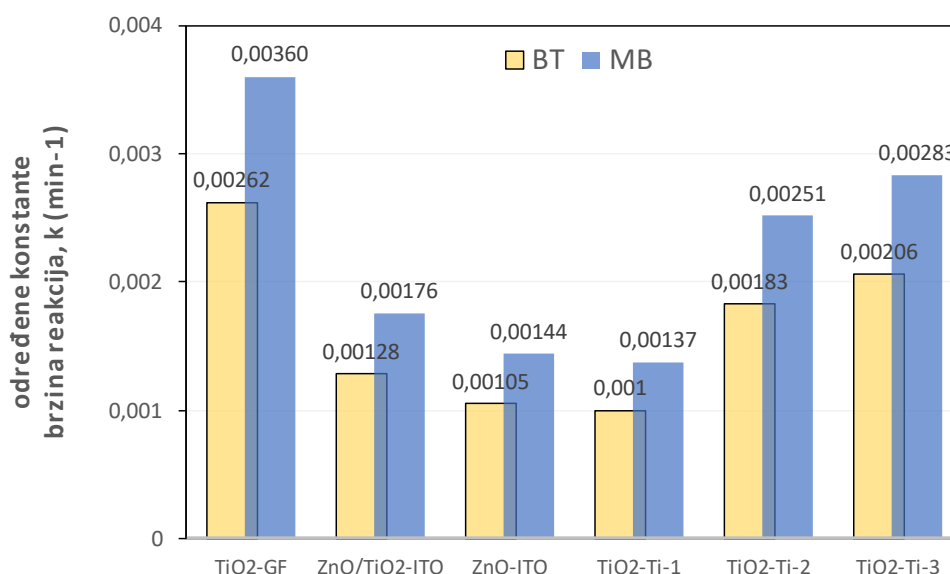


Slika 5.3 Morfologija nanocijevi TiO₂-Ti-2 prije (lijevo) i nakon fotokatalitičkih ciklusa (desno)

Na slici (Slika 5.4) su prikazane izračunate konstante brzina reakcija na temelju rezultata 3 uzastopna eksperimenta sljedeći kinetiku prvog reda. Sve provedene procese fotokatalize karakterizira očekivana kinetika razgradnje koja slijedi eksponencijalni trend pada koncentracije onečišćivala. Prikazana je jednadžba brzine razgradnje oblika (10):

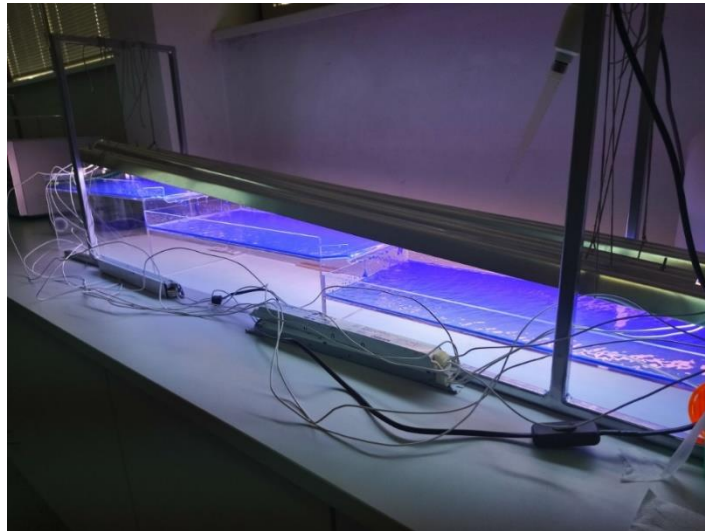
$$C(t) = C(0) e^{-kt} \quad (10)$$

Približne konstante brzina razgradnje k (min^{-1}) prikazane su u na slici (Slika 5.4).

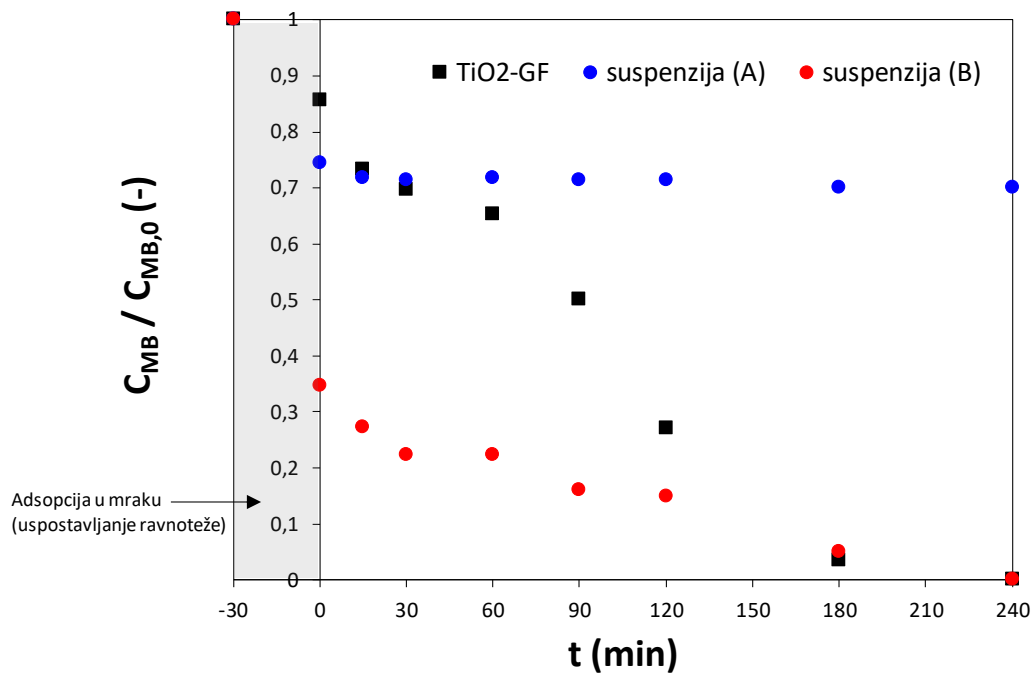


Slika 5.4 Prikaz dobivenih konstanti brzina razgradnje BT i MB u SPC na različitim katalizatorima pri utvrđenim eksperimentalnim uvjetima

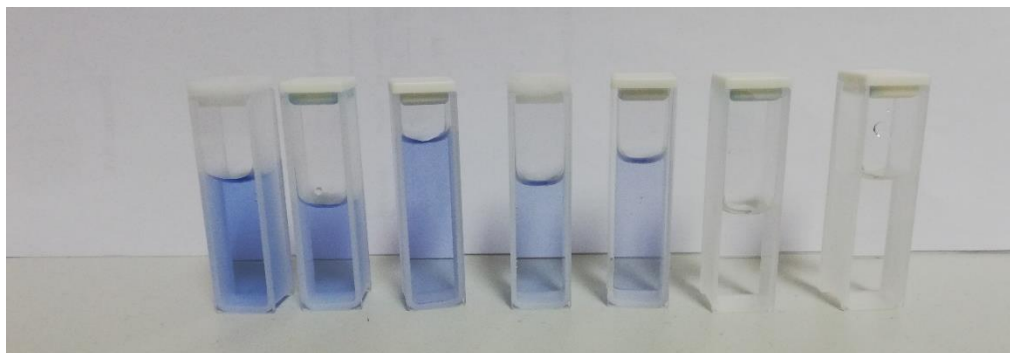
Na temelju dobivenih rezultata u SPC-u i uzevši u obzir činjenicu da je priprema katalizatora TiO₂-Ti-3 vrlo komplicirana u većem mjerilu, ostali eksperimenti su provedeni uz TiO₂-GF. Eksperimenti u većem mjerilu su provedeni u FPCR-u sa svim odabranim onečišćivalima, BT, MB, DIA i ENRO. Rezultati pročišćavanja MB se nalaze na slici (Slika 5.6). Uzorci su sakupljeni u kvrcne kivete u svrhu spektrofotometrijskog određivanja koncentracije. Vizualno se može primijetiti pad koncentracije MB tijekom pročišćavanja u FPCR-u (Slika 5.7). Za procjenu učinkovitosti imobiliziranog fotokatalizatora (TiO₂-GF), provedeni su i eksperimenti u suspenziji. Budući da su organska bojila poznata kao „filter“ ulaznog zračenja, za usporedbu su provedeni eksperimenti s različitim koncentracijama i bojama i suspendiranog katalizatora.



Slika 5.5 Prikaz eksperimenta razgradnje MB u suspenziji TiO_2 u FCPR-u



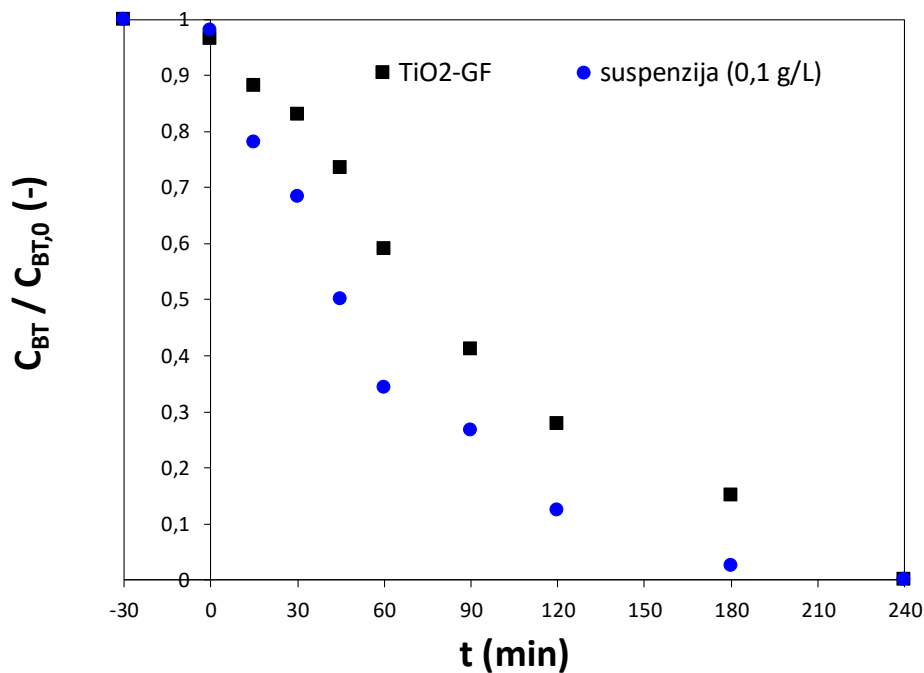
Slika 5.6 Rezultati razgradnje MB u FCPR-u prema utvrđenom planu (Tablica 1)



Slika 5.7 Kivete sa uzorcima MB

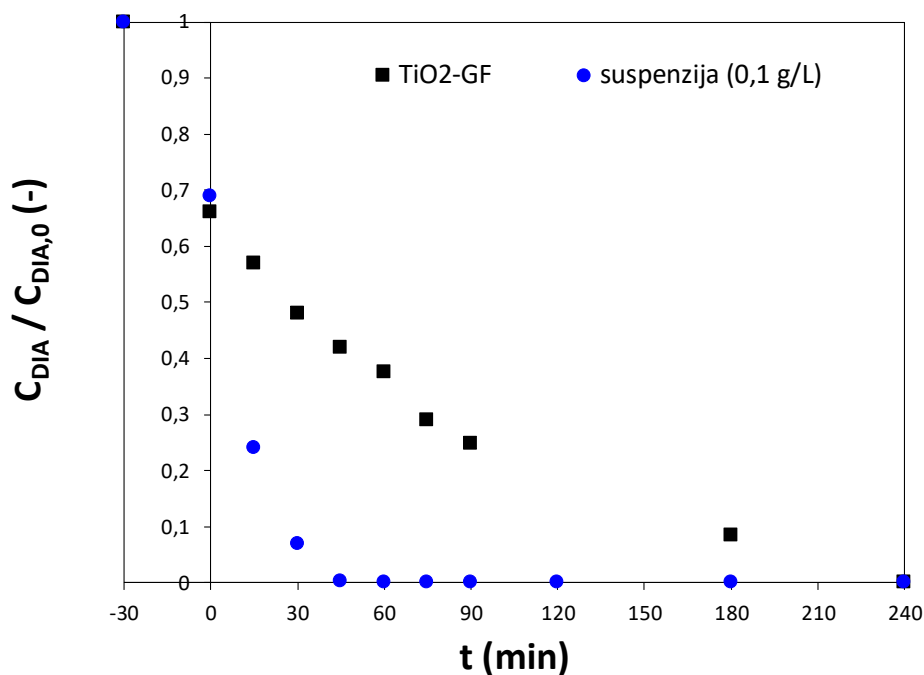
Na slici (Slika 5.7) se vide kivete s uzorcima MB iz kojih se vidi da je došlo do obezbojenja koje je pokazatelj uspješnosti provedbe fotokatalize te je dokaz kako je geometrija kaskadnog reaktora s imobiliziranim katalizatorom izvedena na dobar način. Dobiveni rezultati ukazuju na vrlo uspješnu razgradnju bojila uz primjenu $\text{TiO}_2\text{-GF}$ te vrlo slabu razgradnju u suspenziji s $0,1 \text{ g L}^{-1}$ praškastog TiO_2 P25. U eksperimentima u kojima je smanjena koncentracija MB, a povećan udio katalizatora na $0,4 \text{ g L}^{-1}$, ostvarena je potpuna razgradnja MB tijekom 240 minuta procesa. Dobiveni rezultati dokazuju kako bojilo apsorbira velik dio upadnog zračenja te na taj način umanjuje učinkovitost katalizatora suspendiranog u otopini bojila. U ovom konkretnom slučaju, izvedba pilot reaktora s imobiliziranim katalizatorom je učinkovitija, što je velik i značajan rezultat za pročišćavanje obojenih onečišćenih voda ubuduće.

Na slikama (Slika 5.8, Slika 5.9, Slika 5.10) su prikazani rezultati razgradnje BT, DIA i ENRO pomoću suspenzije i $\text{TiO}_2\text{-GF}$. Iz rezultata je vidljivo da je razgradnja svih onečišćivala uspješnija u prisustvu suspenzije. Nakon 180 minuta razgradio se sav BT, dok se DIA i ENRO razgrađuju puno brže. Sva odabrana onečišćivala razgradila su se unutar 240 minuta neovisno o izvedbi fotokatalizatora.



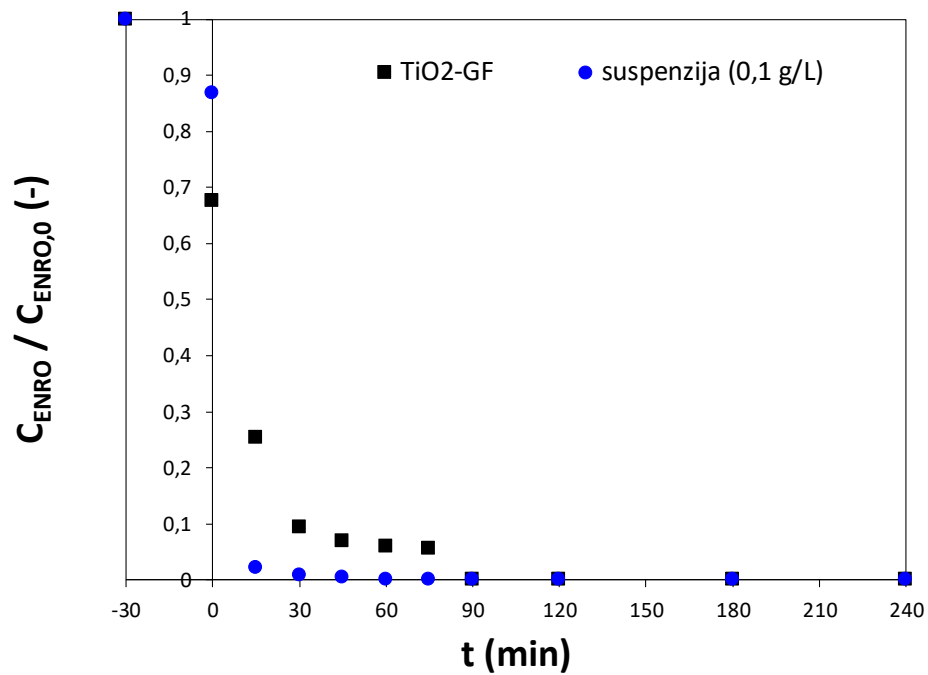
Slika 5.8 Kinetika razgradnje BT u FPCR-u u suspenziji TiO₂ i uz TiO₂-GF

Na slici (Slika 5.9) je prikazana razgradnja DIA pomoću suspenzije i TiO₂-GF. Iz slike je vidljivo da je razgradnja DIA uspješnija u prisustvu suspenzije. Međutim, učinkovitost oba katalizatora je slična te je već nakon 90 minuta DIA u oba slučaja razgrađen.

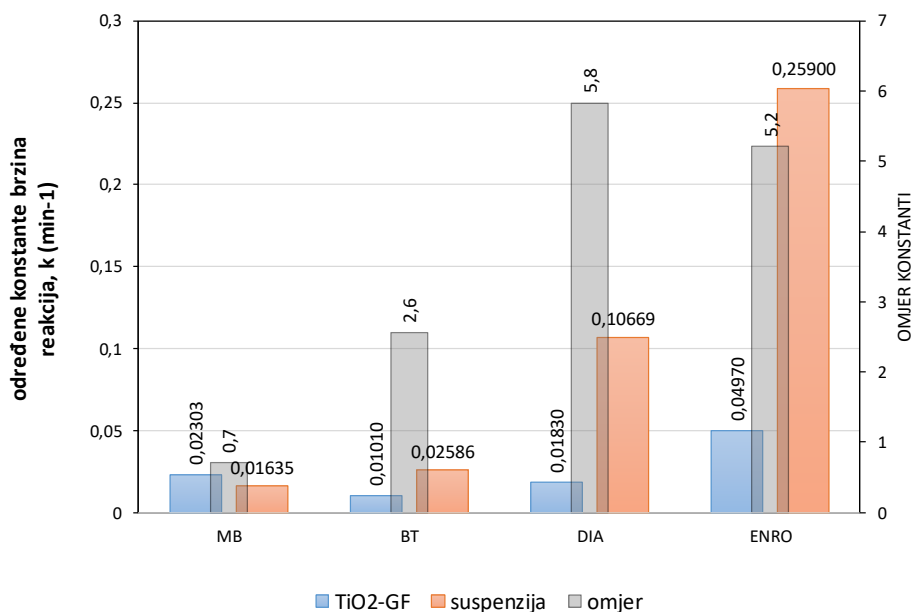


Slika 5.9 Kinetika razgradnje DIA u FPCR-u u suspenziji TiO₂ i uz TiO₂-GF

Na slici (Slika 5.10) je prikazana razgradnja ENRO pomoću suspenzije i TiO₂-GF. Iz slike je vidljivo da je razgradnja ENRO uspješnija u prisustvu suspenzije. Do kompletne razgradnje ENRO pomoću TiO₂-GF došlo je nakon 90 minuta, a pomoću suspenzije već nakon nekoliko minuta.



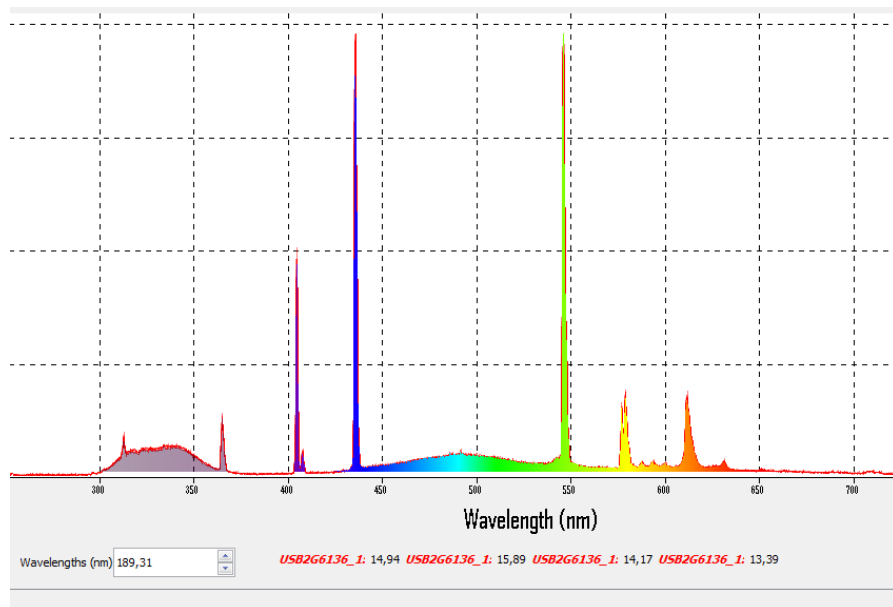
Slika 5.10 Kinetika razgradnje ENRO u FPCR-u u suspenziji TiO₂ i uz TiO₂-GF



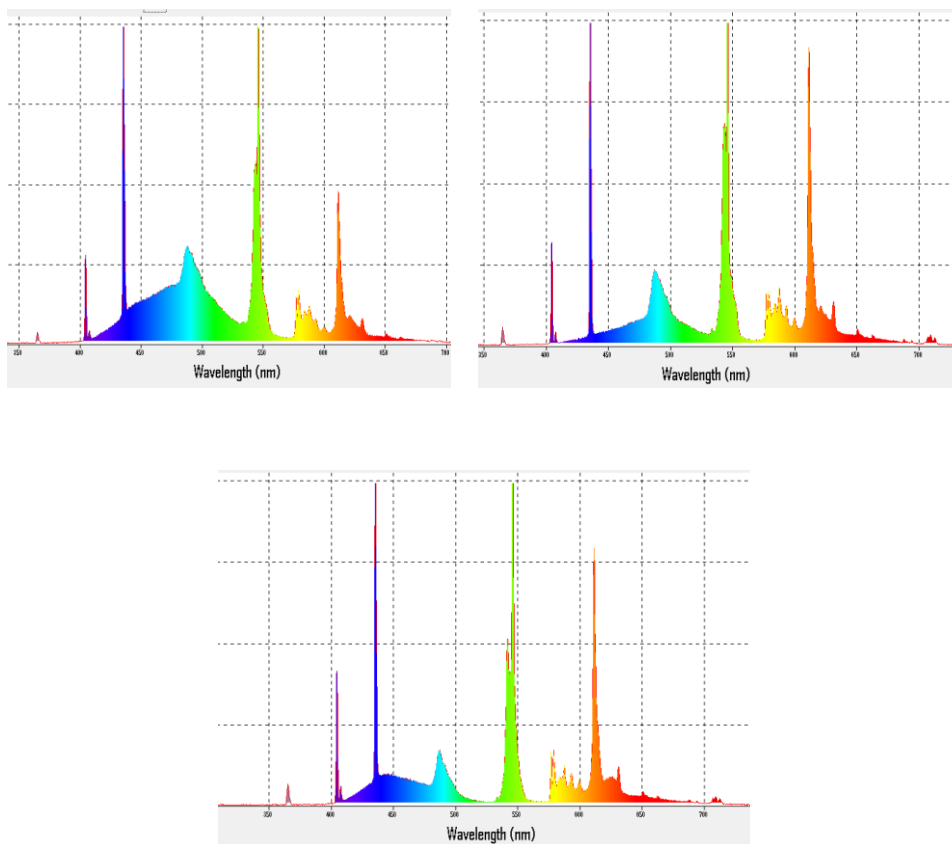
Slika 5.11 Usporedba izračunatih konstanti brzina razgradnje odabranih onečišćivala u FPCR-u prema modelu kinetike prvog reda. Omjer konstanti pokazuje koliko je puta brža reakcija u suspenziji.

Dobiveni rezultati u FPCR-u ukazuju na potpunu razgradnju polaznih onečišćivala nakon 240 minuta procesa. Uzevši u obzir jednostavnost izvedbe pilota pločastog tipa i jednostavnost pripreme i eventualne zamjene katalizatora na staklenoj mreži, takav pilot sustav predstavlja obećavajuću tehnologiju za primjenu u realnim sustavima.

Nadalje, izmjereni su emisijski spektri izvora zračenja u SPC- u i FPCR-u (Prilog 3). Spektar korištene žarulje za SPC i MPWT je prikazan na slici (Slika 5.12).



Slika 5.12 Spektar 15W žarulje



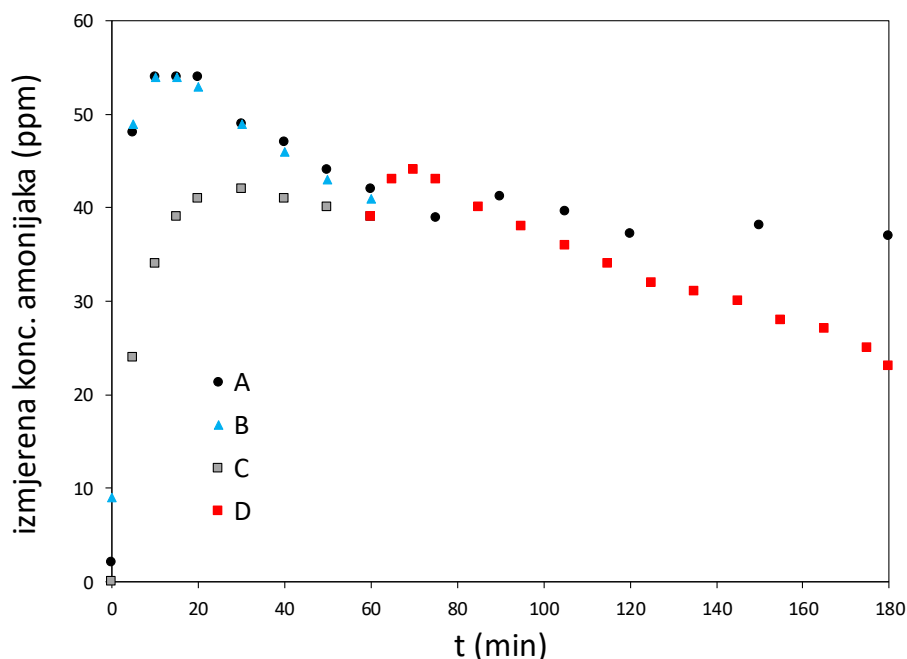
Slika 5.13 Spektri žarulja FPCR-a na sredini srednje kaskade

Iako je u SPC emitirano puno više UVB zračenja u odnosu na cijeli spektar, bolji rezultati postignuti su u FPCR-u. Izračunate konstante brzina reakcija ovise o intenzitetu upadnog zračenja (I_0), ali i o brzini apsorpcije fotona na površini katalizatora koja je izravno u vezi s geometrijom reaktora. Upravo je to odlučujuće za učinkovitu provedbu solarne fotokatalize jer koristeći sunčevo zračenje nema puno manevarskog prostora za prilagođavanje izvora zračenja.

Iz prikazanih spektralnih karakteristika izvora zračenja vidljivo je da korištene žarulje adekvatno simuliraju sunčevo zračenje u vidljivom te UVA i UVB dijelu spektra, uz ponegdje istaknute linije. Primijenjeni intenziteti umjetnog sunčeva zračenja odgovaraju intenzitetima izmjerenim u Zagrebu za vrijeme zimskih mjeseci; prosječni intenziteti od 167 (UVA), odnosno 38 (UVB) mW cm^{-2} izmjereni su u samom središtu kaskade na površini katalizatora. Obzirom da su dobri rezultati razgradnje odabranih onečišćivala postignuti čak i pri vrlo niskom intenzitetu UV zračenja, možemo zaključiti da je istraživana tehnologija prikladna za razgradnju mikroonečišćivala tijekom cijele godine na područjima oko 45° SZ širine.

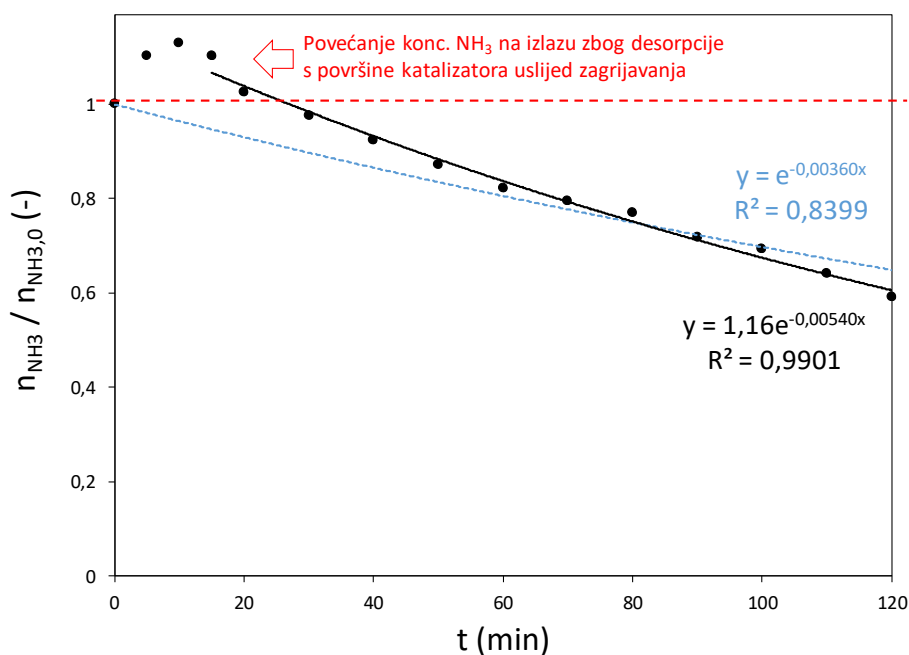
5.2 Pročišćavanje zraka solarnom fotokatalizom

Eksperimenti pročišćavanja zraka provedeni su u malom eksperimentalnom sustavu i pilotu. Eksperiment proveden u MPWT-u trajao je 60 minuta (sam fotokatalitički dio). Kako bi se dobio pouzdan trend razgradnje, provedena su četiri mjerenja u različitim uvjetima što je prikazano na slici (Slika 5.14). Kako bi se jednoznačno utvrdila mogućnost razgradnje amonijaka u zraku primjenom solarne fotokatalize, bilo je neophodno utvrditi brzinu isparavanja iz komore odnosno baznu liniju koja odgovara udjelu amonijaka u zraku u praznom MPWT-u. Idući korak je bio ispitati adsorpciju amonijaka na mrežu s fotokatalitičkim filmom u mraku, u tu svrhu izmjerene su vrijednosti NH_3 u struji zraka tijekom provedbe procesa adsorpcije u mraku (na mrežu $\text{TiO}_2\text{-GF}$). Nakon stabilizacije izmjerenih vrijednosti NH_3 , pokrenut je proces fotokatalize.



Slika 5.14 Koncentracija amonijaka na izlazu iz MPWT u različitim eksperimentima: strujanje zraka onečišćenog amonijakom kroz prazan reaktor u mraku – bazna linija (A) i uz umjetno sunčevo zračenje (B); strujanje preko katalizatora u mraku (C) i uz zračenje – fotokataliza na površini katalizatora (D).

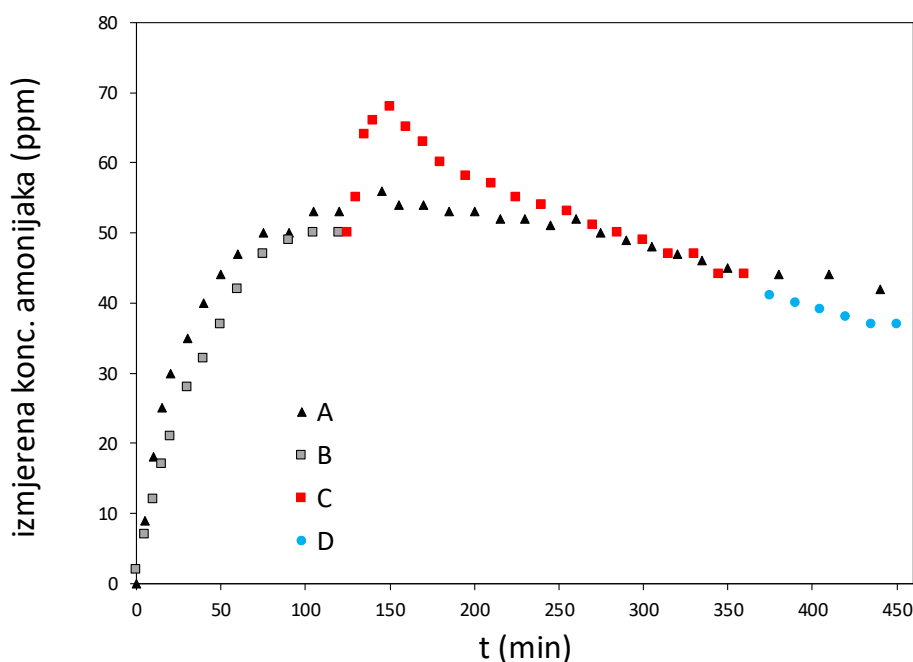
Petnaest minuta bilo je potrebno za postizanje maksimalne koncentracije amonijaka u sustavu. Vidljivo je iz slike (Slika 5.14) da su maksimalne koncentracije amonijaka uvjetovane prisutnošću katalizatora, što upućuje na adsorpciju NH_3 na površini. Samim time, u procesu fotokatalize, izmjerene vrijednosti koncentracija amonijaka u sustavu su manje nego u ostalim slučajevima eksperimenta zbog reakcija oksidacije amonijaka u N_2 . Nakon 60 minuta mjerenja, koncentracija se smanjila za 22% u odnosu na početnu koncentraciju. Sustav se mjerio još 60 minuta da bi se dobio precizniji uvid u razgrađivanje amonijaka. Konačno nakon 120 minuta, koncentracija amonijaka smanjila se za 43% u odnosu na početnu (Slika 5.15).



Slika 5.15 Kinetika oksidacije amonijaka u MPWT pri opisanim eksperimentalnim uvjetima

Kinetika razgradnje amonijaka u MPWT slijedi kinetiku prvog reda uz $k = 0,0036 \text{ min}^{-1}$, što upućuje na mehanizam oksidacije putem $\cdot\text{OH}$ radikala. Da bi se na površini katalizatora stvorili $\cdot\text{OH}$ radikali potrebna je određena količina adsorbirane vode na aktivnim mjestima. Provedba procesa u struji vlažnog zraka ($\text{RH} > 90\%$) osigurava nužne uvjete za brzu fotokatalitičku oksidaciju amonijaka.

Pročišćavanje zraka od NH_3 u PWT-u trajao je ukupno 450 minuta, uz kontinuirano praćenje koncentracije na izlazu. Rezultati su prikazani na slici (Slika 5.16).



Slika 5.16 Koncentracija amonijaka na izlazu iz MPWT u različitim eksperimentima: strujanje zraka onečišćenog amonijakom kroz prazan reaktor u mraku – bazna linija (A); strujanje preko katalizatora u mraku (B) i uz zračenje – fotokataliza na površini katalizatora (C), strujanje preko katalizatora u mraku nakon fotokatalize (D).

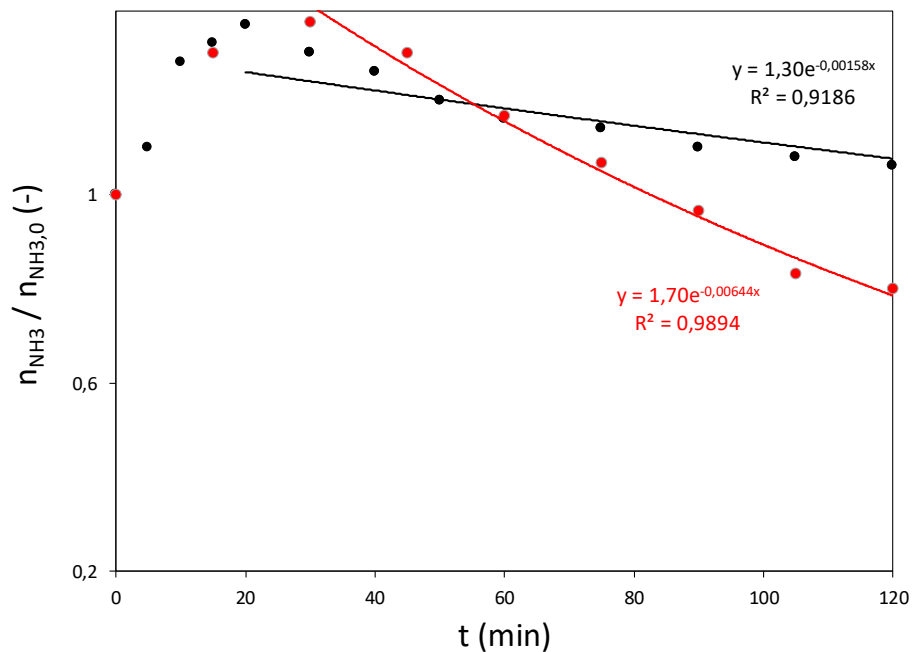
Iz bazne linije se vidi kako do 90. minute raste količina NH_3 u sustavu do neke konstantne vrijednosti. U prisustvu katalizatora primjetna je adsorpcija u mraku. Nakon pokretanja fotokatalize (i grijanja površine katalizatora) zabilježen je nagli skok koncentracije oko 150. minute zbog pobuđivanja prethodno adsorbiranih molekula NH_3 , budući da povećana temperatura uzrokuje brže gibanje molekula i smanjuje se jakost veze s fotokatalizatorom. Sustav je bio osvjetljen do 355. minute (ukupno nešto više od 3h). Nakon toga žarulje se ugase, ali se količina NH_3 na izlazu nastavlja smanjivati, što upućuje na ponovnu adsorpciju na površinu katalizatora uslijed hlađenja površine katalizatora. Na kraju eksperimenta, ostvaren je pad koncentracije NH_3 u odnosu na maksimalno zabilježenu od 50%. Kako bi se potvrdila točnost rezultata, pokus se ponovio u manjem formatu. Korištena je otopina iste koncentracije (u Erlenmeyerovoj tikvici od 250 mL kao kod MPWT-a), ali otopina nije bila ulivena u sustav, već se upuhivala pomoću pumpe u reaktor (Slika 5.17). Dno reaktora bilo je prekriveno

celuloznom podlogom natopljenom vodom kako bi se osigurala potrebna količina vlage (> 90% RH) [43].



Slika 5.17 Otopina amonijaka sa pumpom

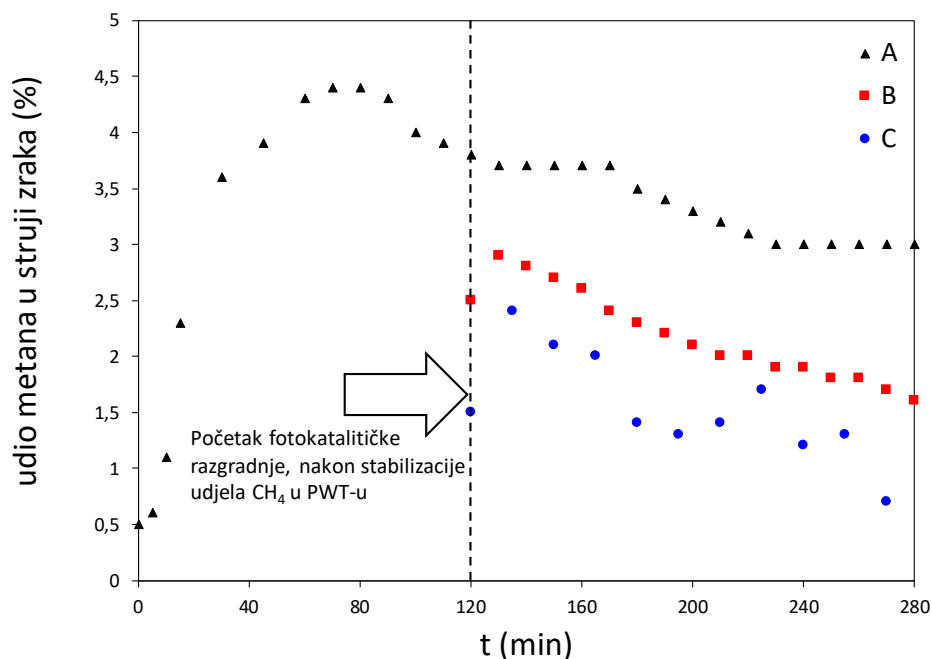
Rezultati kinetike oksidacije prikazani su na slici (Slika 5.18).



Slika 5.18 Kinetika oksidacije amonijaka u PWT pri opisanim eksperimentalnim uvjetima: crni set podataka odnosi se na isparavanje amonijaka iz sloja voda pri dnu PWT-a, crveni set podataka – NH_3 je uvođen u PWT kao i u MPWT.

Iz usporedbe dobivenih podataka obzirom na različit način uvođenja NH_3 u sustav, vidi se razlika u kinetici oksidacija amonijaka. Kada se amonijak uvodi u sustav preko Erlenmeyerove tikvice (koja služi kao komora za isparavanje), sustav se puno brže zasiti amonijakom, budući da je brzina isparavanja ostvarena uvođenjem zraka u Erlenmeyerovu tikvicu brža od brzine isparavanja u komori, što je posljedica „burnijeg“ prijenosa količine gibanja i količine tvari u Erlenmeyerovoj tikvici, nego u 10 puta većoj količini vode na dnu komore. Izračunate konstante brzina reakcija su $k = 0,00540$ i $0,00644 \text{ min}^{-1}$ u MPWT-u i PWT-u. Uzevši u obzir da su izmjereni prosječni intenziteti UVB zračenja na površini katalizatora u MPWT-u i PWT-u $1,05$ i $1,23 \text{ mW cm}^{-2}$, porast konstante oksidacije amonijaka je proporcionalan porastu prosječnog intenziteta UVB zračenja. Primijenjeni intenziteti UVB zračenja odgovaraju UVB zračenju u ljetnim mjesecima u SZ Hrvatskoj. Međutim, korišteni izvori zračenja imaju oko 3 puta manje UVA zračenja, nego u slučaju prirodnog sunčevog zračenja. Uzevši u obzir da TiO_2 apsorbira zračenje ispod 400 nm , može se očekivati puno učinkovitija razgradnja amonijaka u realnim uvjetima tijekom ljetnih mjeseci. S druge strane, stabilnija adsorpcija NH_3 na površinu katalizatora u zimskim mjesecima pri nižim temperaturama zraka rezultirat će dodatnim smanjenjem koncentracije amonijaka u zraku. Uzevši u obzir da koncentracija amonijaka u zraku na odlagalištima otpada ne prelazi $15 - 18 \text{ ppm}$, primjena pilot sustava po uzoru na PWT predstavlja alternativnu metodu pročišćavanja zraka na stvarnim lokacijama.

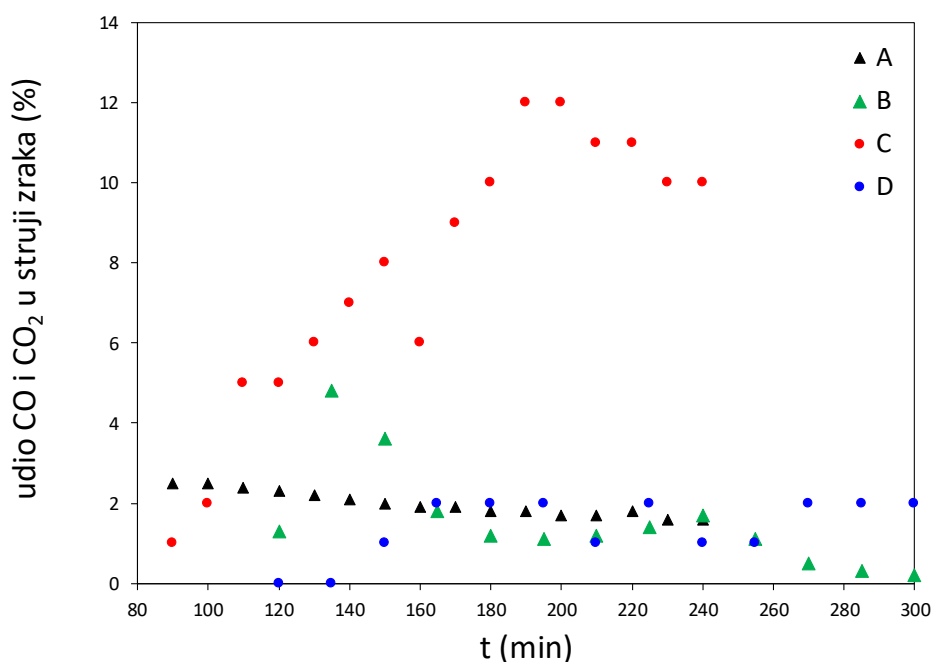
Kako bi se dodatno provjerila primjenjivost tehnologije za pročišćavanje zraka na odlagalištima otpada, provedeno je pročišćavanje zraka onečišćenog metanom, CH_4 . Rezultati pročišćavanja prikazani su na slici (Slika 5.19).



Slika 5.19 Oksidacija metana u PWT-u; bazna linija u mraku bez katalizatora (A), fotokatalitička razgradnja bez dovoda zraka (B), i uz dovod zraka u komoru (C)

Do 120. minute sustav se napunio s CH_4 te je nakon toga uslijedila razgradnja. Na kraju mjerenja zabilježen je pad koncentracije CH_4 od 41,0 % u odnosu na početnu. Prilikom upuhivanja dodatne količine zraka u sustav (kako bi se osigurala adekvatna količina O_2 za potpunu oksidaciju do CO_2), zabilježen je nešto veći pad količine metana u sustavu (70,8 %).

Prilikom razgradnje metana, praćene su količine CO i CO_2 u sustavu kako bi se dokazala oksidacija. Rezultati su prikazani na slici (Slika 5.20).

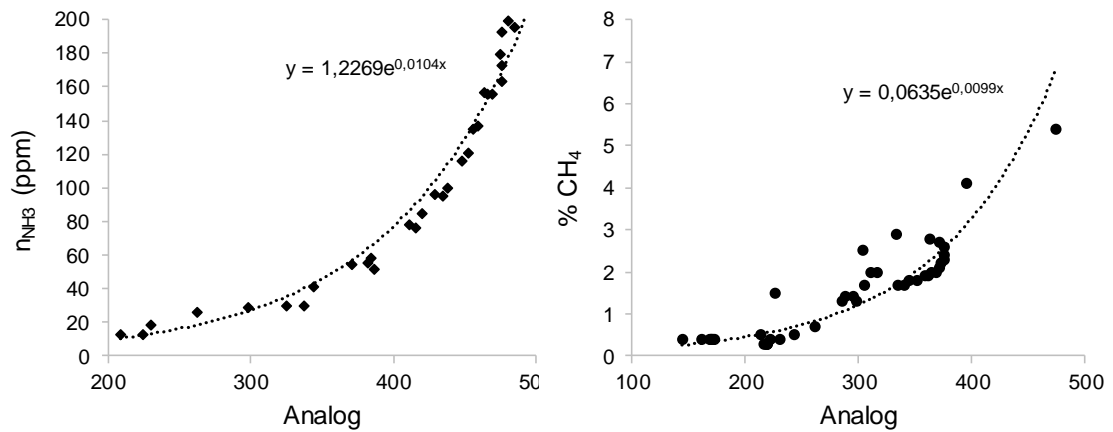


Slika 5.20 Rezultati mjerenja sadržaja CO (kružići) i CO₂ (trokuti) na izlazu iz PWT-a; eksperiment bez upuhivanja zraka (A) i (C) uz prosječni udio O₂ od 12,7 %, uz dovod zraka u komoru (B) i (D) i prosječni udio O₂ od 16,6 %.

Dobiveni rezultati ukazuju na nepotpunu oksidaciju CH₄ do CO (vrijednosti rastu do 12 % CO tijekom procesa) kada je u sustavu prisutna manja količina kisika. Kada se u sustav dodatno uvodi zrak, značajno je manji udio CO izmjeren tijekom fotokatalitičkog procesa (do 2 %), ali je uočljiv porast CO₂ (do 4,5 %). Uzevši u obzir da se dio CO₂ otapa u vodi kojoj je ispunjeno dno komore, dobiveni rezultati dokazuju potpunu oksidaciju dijela sadržaja CH₄ do CO₂. Dodatna potvrda je i zabilježen pad pH vrijednosti vode u komori s 7,6 na 6,4, što dokazuje da je dio nastalog CO₂ ostao otopljen [44]. Dobiveni rezultat je značajan jer osim što ukazuje na mogućnost pročišćavanja zraka onečišćenog metanom pomoću solarne fotokatalize, govori u prilog mogućnosti „skladištenja“ viška CO₂ u vodi, umjesto ispuštanja u zrak.

Usporedno mjerenjima konvencionalnim metodama, dodatno su provedena mjerenja Arduino senzorom. Pomoću Arduino pločice očitavala se reakcija senzora na određenu količinu plina. Iz ovisnosti izmjerene koncentracije plinova pomoću Geotecha i očitane vrijednosti Arduino senzora (Prilog 4, Prilog 5)

dobiveni su baždarni dijagrami (Slika 5.21). Temeljem baždarnog dijagrama očitavanje senzora se može pretvoriti u koncentraciju. Međutim, dobivene koncentracije tim putem odstupaju od točnih vrijednosti. Iz tog razloga, pomoću Arduino senzora pratio se samo pad i rast sadržaja onečišćivala.



Slika 5.21 Baždarni dijagram senzora MQ137 (lijevo) i MQ4 (desno)

6 ZAKLJUČAK

Svrha ovog rada bila je usporediti različite vrste fotokatalizatora za primjenu pročišćavanja voda ili onečišćenog zraka u za to dizajniranom reaktoru.

1. Pročišćavanje vode primjenom fotokatalize pokazalo se učinkovitijim od pročišćavanja onečišćenog zraka, u 240 minuta provedbe procesa postignuta je potpuna razgradnja odabranih onečišćivala u vodi: MB, BT, DIA i ENRO, dok je smanjena koncentracija amonijaka i metana u zraku za 50, odnosno 70 %.
2. U pročišćavanju voda primjena suspenzije kao fotokatalizatora daje najbolje rezultate pročišćavanja. Međutim, još uvijek nije pronađen adekvatan način uklanjanja nanočestica TiO_2 iz pročišćenje vode na kraju procesa, te sustav s imobiliziranim fotokatalizatorom predstavlja inovaciju za primjenu u većem mjerilu.
3. Katalizatori $\text{TiO}_2\text{-GF}$ i $\text{TiO}_2\text{-Ti-3}$ zbog svog načina izrade pokazali su se najuspješnijim u usporedbi s ostalim imobiliziranim katalizatorima.
4. Primjena FPCR reaktora pokazala se najuspješnijom zbog svoje geometrije i dobrog protoka kroz reaktor te ostvarenog prijenosa količine tvari između granica faza.
5. Primjena procesa pri višim intenzitetima zračenja (u ljetnim mjesecima) mogla bi značajno unaprijediti kvalitetu zraka i voda.

U radu su dokazane postavljene hipoteze i postignuti zacrtani ciljevi. Solarna fotokataliza pokazala se kao prikladna alternativna najbolja raspoloživa tehnika za pročišćavanje voda onečišćenih ciljanim mikroonečišćivalima i zraka onečišćenim tipičnim onečišćivalima u emisijama s odlagališta otpada i poljoprivrednih površina.

7 ZAHVALA

Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2018-01-5246, te se ovim putem zahvaljujemo dr. sc. Andreji Gajović, znanstvenoj savjetnici IRB-a na podršci. Rad je izrađen je u okviru COST projekta CA16215 PortASAP u smislu validacije jednostavnih mjernih platformi, te COST projekta CA16106 LIVAGE u smislu praćenja i smanjenja emisija amonijaka.

Zahvaljujemo i na financijskoj potpori kroz Centar izvrsnosti za napredne materijale i senzore (CEMS) i vezani ERDF ugovor br. KK.01.1.1.01.0001.

Hvala izv.prof.dr.sc. Ivanu Brnardiću (Metalurški fakultet), dr.sc. Vitomiru Premuru, dr.sc. Dragani Dogančić, dr.sc. Marku Petricu, dipl.ing.geoling. dipl.ing.građ. Filipu Dodigoviću, Karlu Leskovaru mag.ing.geoling, Ivani Melnjak mag.ing.geoling. i kolegi Mislavu Tadiću za pruženu pomoć i tehničku podršku pri provedbi eksperimenata.

Zahvaljujemo roditeljima na razumijevanju i bezuvjetnoj podršci tijekom studiranja.

Posebnu zahvalnost dugujemo mentorici doc.dr.sc. Ivani Grčić na pruženoj pomoći i savjetima tijekom izrade i pisanja ovog rada. Bez Vas ovo ne bi bilo moguće.

Najveću zahvalnost izražavamo asistentici Luciji Radetić mag.ing.geoling. koja nam je svojim znanjem i iskustvom pomogla kako na znanstvenom tako i na stručnom planu u izradi i oblikovanju konačnog sadržaja rada.

8 LITERATURA

- [1] F. Briški, *Zaštita okoliša*. Zagreb: Element, 2016.
- [2] *Zakon o zaštiti okoliša*. Narodne novine, 2013.
- [3] P. Rajasulochana and V. Preethy, "Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review," *Resour. Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. 175–184, 2016.
- [4] D. Vujević *et al.*, "Integralni pristup rješavanju problematike industrijskih otpadnih voda," *Inženjerstvo okoliša*, vol. 1, no. 1, pp. 25–32, 2014.
- [5] Jynto, "Benzotriazol." [Online]. Available: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Benzotriazol>. [Accessed: 12-Apr-2019].
- [6] J.-E. Lee, M.-K. Kim, J.-Y. Lee, Y.-M. Lee, and K.-D. Zoh, "Degradation kinetics and pathway of 1H-benzotriazole during UV/chlorination process," *Chem. Eng. J.*, vol. 359, no. November, pp. 1502–1508, Mar. 2019.
- [7] J. Ye *et al.*, "Degradation of 1H-benzotriazole using ultraviolet activating persulfate: Mechanisms, products and toxicological analysis," *Chem. Eng. J.*, vol. 334, no. August 2017, pp. 1493–1501, 2018.
- [8] "Degremont - What are micropollutants?" [Online]. Available: <http://www.degremont.com/en/news/special-topics/what-are-micropollutants/>. [Accessed: 29-Mar-2019].
- [9] V. K. Gupta, A. Fakhri, S. Agarwal, A. K. Bharti, M. Najji, and A. G. Tkachev, "Preparation and characterization of TiO₂ nanofibers by hydrothermal method for removal of Benzodiazepines (Diazepam) from liquids as catalytic ozonation and adsorption processes," *J. Mol. Liq.*, vol. 249, pp.

1033–1038, 2018.

- [10] “Diazepam Alkaloid 2 mg obložene tablete — Mediatelly Baza Lijekova.” [Online]. Available: <https://mediately.co/hr/drugs/RkfxTTZXVj68wgamdQzOPrDQYkX/diazepam-alkaloid-2-mg-oblozene-tablete>. [Accessed: 24-Apr-2019].
- [11] “SID 348285248 - PubChem.” [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/348285248#section=Deposit-Date>. [Accessed: 30-Apr-2019].
- [12] M. Kaštelan-Macan and M. Petrović, *Analitika okoliša*. Zagreb: HINUS, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2013.
- [13] M. Kampa and E. Castanas, “Human health effects of air pollution,” *Environ. Pollut.*, vol. 151, no. 2, pp. 362–367, Jan. 2008.
- [14] “Instrukcije iz kemije i biologije.” [Online]. Available: <http://instrukcije-kemija.blogspot.com/2010/11/>. [Accessed: 30-Apr-2019].
- [15] S. Hađina, M. Vučemilo, A. Tofant, and K. Matković, “Utjecaj amonijaka na okoliš i zdravlje životinja,” *Stočarstvo*, vol. 55, no. 3, pp. 187–193, 2001.
- [16] “Metan.” [Online]. Available: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Metan>. [Accessed: 12-Apr-2019].
- [17] “Prirodni plin | Metan.” [Online]. Available: <http://metan.com.hr/prirodni-pli/>. [Accessed: 12-Apr-2019].
- [18] “Methane | Definition, Properties, Uses, & Facts.” [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/methane>. [Accessed: 12-Apr-2019].

- [19] D. G. Rao, R. Senthilkumar, J. A. Byrne, and S. Feroz, Eds., *Wastewater Treatment*. CRC Press, 2013.
- [20] I. Cindrić, "Fotokataliza organskih tvari primjenom titanova (IV) oksida modificiranog bojilima i pigmentima," Sveučilište u Zagrebu, 2018.
- [21] J. Schneider, D. Bahnemann, Y. Ye, G. Li Puma, and D. D. Dionysiou, *Photocatalysis*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016.
- [22] European Commission, Joint Research Centre, and European Commission, "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste water and Waste Gas the Chemical Sector," 2016.
- [23] J.-M. Herrmann, "Photocatalysis," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2017, pp. 1–44.
- [24] M. Plodinec, "Fizikalna i kemijska svojstva funkcionaliziranih titanatnih nanostruktura," Sveučilište Zagreb, 2014.
- [25] C. Chee, A. Abd, S. Ibrahim, M. Matheswaran, and P. Sarav, "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment – A Review," in *Studies on Water Management Issues*, M. Kumarasamy, Ed. Shanghai, China: InTech, 2012, pp. 219–236.
- [26] V. T. F. Jović, "Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka," *Kem. Ind.*, vol. 60, no. 7–8, pp. 387–403, 2011.
- [27] Y. Boyjoo, H. Sun, J. Liu, V. K. Pareek, and S. Wang, "A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design," *Chem. Eng. J.*, vol. 310, pp. 537–559, 2017.

- [28] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends," *Catal. Today*, vol. 147, no. 1, pp. 1–59, 2009.
- [29] G. Li Puma and A. Brucato, "Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption-scattering models," *Catal. Today*, vol. 122, no. 1–2, pp. 78–90, 2007.
- [30] I. Grčić and G. Li Puma, "Six-flux absorption-scattering models for photocatalysis under wide-spectrum irradiation sources in annular and flat reactors using catalysts with different optical properties," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 211, pp. 222–234, 2017.
- [31] I. Grčić, S. Papić, and I. Brnardić, "Photocatalytic Activity of TiO₂Thin Films: Kinetic and Efficiency Study," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 16, no. 1, 2018.
- [32] "Open-science hardware in the developing world – Physics World." [Online]. Available: <https://physicsworld.com/a/open-science-hardware-in-the-developing-world/>. [Accessed: 12-Apr-2019].
- [33] "Definition (English) – Open Source Hardware Association." [Online]. Available: <https://www.oshwa.org/definition/>. [Accessed: 12-Apr-2019].
- [34] "Brief History of Open Source Hardware Organizations and Definitions – Open Source Hardware Association." [Online]. Available: <https://www.oshwa.org/research/brief-history-of-open-source-hardware-organizations-and-definitions/>. [Accessed: 12-Apr-2019].
- [35] "What is Arduino." [Online]. Available: <https://www.arduino.cc/en/guide/introduction>. [Accessed: 30-Apr-2019].

- [36] A. D'Ausilio, "Arduino: A low-cost multipurpose lab equipment," *Behav. Res. Methods*, vol. 44, no. 2, pp. 305–313, Jun. 2012.
- [37] "Što je Arduino, a što Croduino? / e-radionica.com LEARN hrvatski." [Online]. Available: <https://e-radionica.com/hr/blog/2015/10/08/sto-je-arduino-i-croduino/>. [Accessed: 12-Apr-2019].
- [38] M. Plodinec *et al.*, "Black TiO₂ nanotube arrays decorated with Ag nanoparticles for enhanced visible-light photocatalytic oxidation of salicylic acid," *J. Alloys Compd.*, vol. 776, pp. 883–896, 2019.
- [39] I. Panžić, J. Macan, K. Juraić, K. Salamon, and A. Gajović, "Zinc oxide for photovoltaic applications," in *13th Multinational Congress on Microscopy Book of Abstracts*, 2017, pp. 478–480.
- [40] "DHT22 temperature-humidity sensor + extras ID: 385 - \$9.95 : Adafruit Industries, Unique & fun DIY electronics and kits." [Online]. Available: <https://www.adafruit.com/product/385>. [Accessed: 12-Apr-2019].
- [41] Zhengzhou Winsen Electronics Technology Co. LTD, "Ammonia Gas Sensor," Zhengzhou, China, 2015.
- [42] Zhengzhou Winsen Electronics Technology Co. LTD, "Flammable Gas Sensor," Zhengzhou, China, 2014.
- [43] E. Radetić, L. Radetić, I. Melnjak, and I. Grčić, "Fotokatalitička oksidacija tragova herbicida u zraku," *Inženjerstvo okoliša*, vol. 5, no. 1–2, pp. 17–25, 2018.
- [44] H. T. Byck, "Effect of dissolved CO₂ on the pH of water," *Science (80-.)*, vol. 75, no. 1938, pp. 224–224, Feb. 1932.

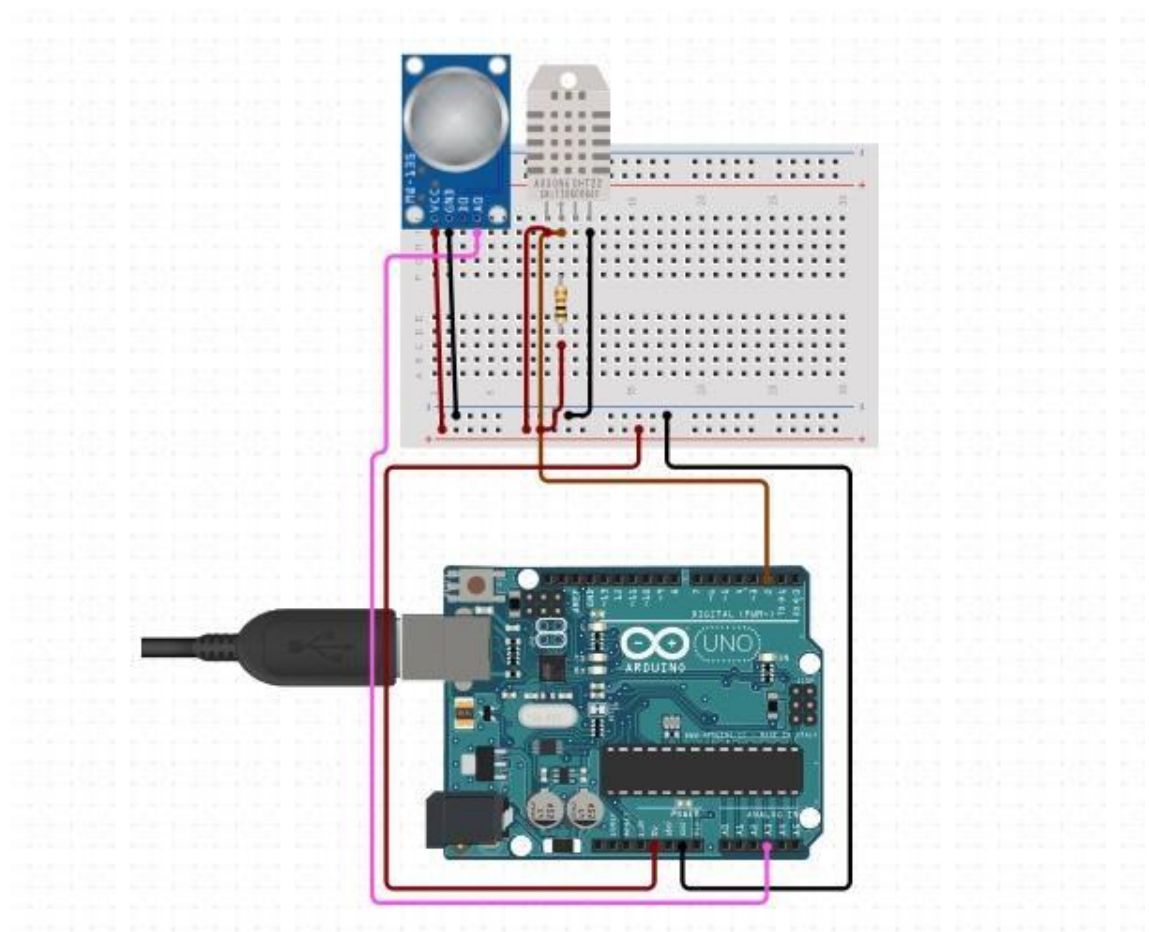
9 PRILOZI

PRILOG 1 KOD ZA ARDUINO	74
PRILOG 2 SHEMATSKI PRIKAZ SPAJANJA SENZORA SA PLOČICOM	75
PRILOG 3 SPEKTRI ŽARULJA	76
PRILOG 4 ODZIV ARDUINO SENZORA (ANALOG) I IZMJERENE KONCENTRACIJE AMONIJAKA NA GEOTECHU	77
PRILOG 5 ODZIV ARDUINO SENZORA (ANALOG) I IZMJERENI POSTOTAK METANA NA GEOTECHU.....	78

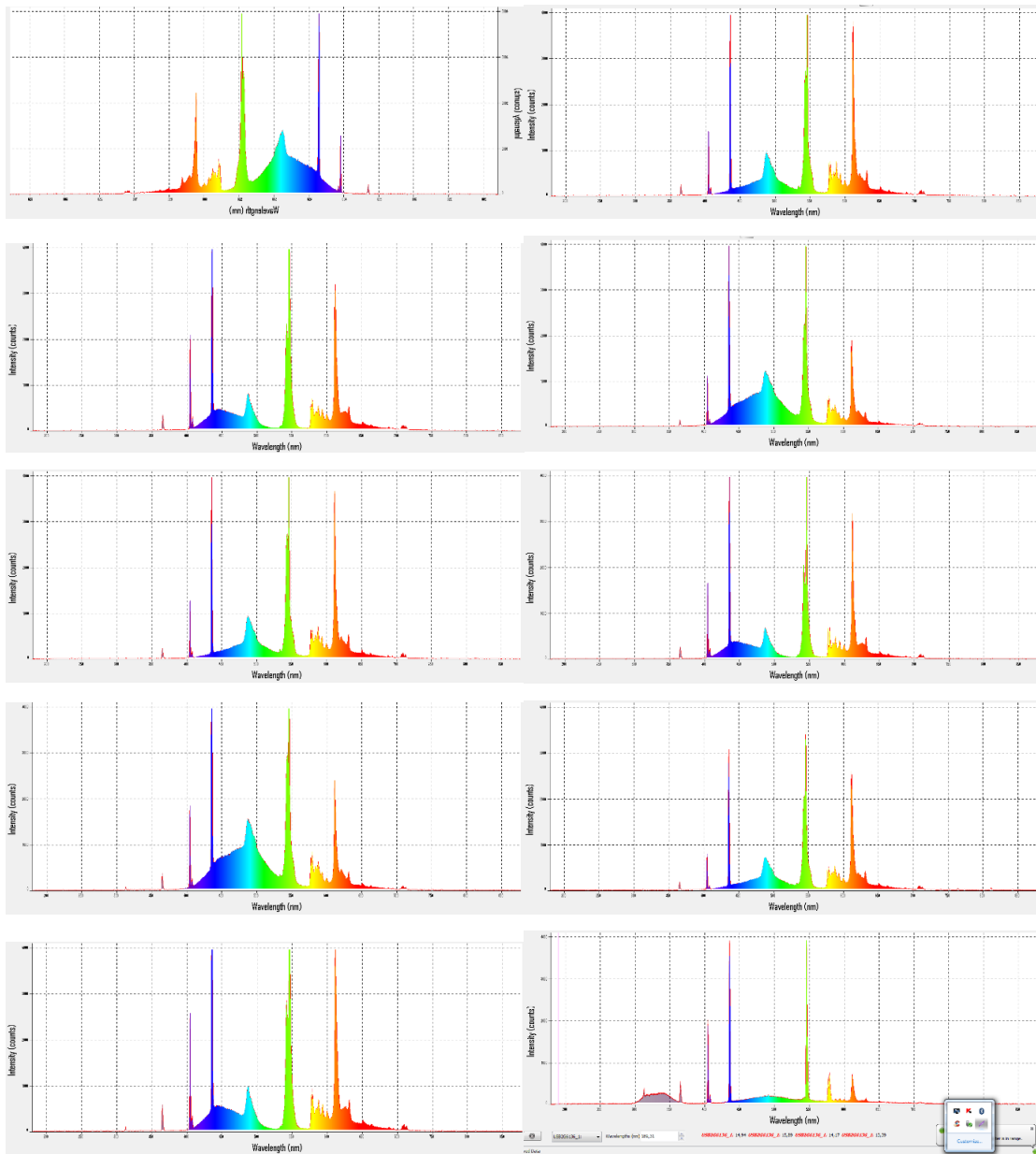
Prilog 1 Kod za Arduino

```
#define RL 47
#define MQ_sensor A0
#include "DHT.h"
#define DHTPIN 2
#define DHTTYPE DHT22
DHT dht(DHTPIN, DHTTYPE);
void setup() {
  Serial.begin (9600);
  dht.begin();
}
void loop() {
  float h = dht.readHumidity();
  float t = dht.readTemperature();
  float MQ_sensor;
  float analogpodatak;
  float VRL;
  float Rs;
  float ratio;
  if (isnan(h) || isnan(t)) {
    Serial.println ("Senzor nije dobro spojen");
    return;
  }
  analogpodatak = analogRead (MQ_sensor);
  VRL = analogpodatak*(5.0/1023.0);
  Serial.print ("Analog = ");
  Serial.println (analogpodatak);
  Serial.print ("Voltage = "); //Display a intro message
  Serial.println (VRL);
  Serial.print ("Humidity: ");
  Serial.print (h);
  Serial.print (" %\t");
  Serial.print ("\nTemperature: ");
  Serial.print (t);
  Serial.print (" *C ");
  delay (1500);
}
```

Prilog 2 Shematski prikaz spajanja senzora sa pločicom



Prilog 3 Spektri žarulja



Prilog 4 Odziv Arduino senzora (analog) i izmjerene koncentracije amonijaka na Geotechu

<i>Analog</i>	c (NH ₃) (ppm)
209	13
225	13
230	18
263	26
298	29
325	30
338	30
344	41
387	52
371	54
383	55
385	58
416	76
411	78
420	85
435	95
429	96
438	100
449	116
453	121
456	135
460	137
466	156
470	156
464	157
477	163
477	173
475	179
477	193
485	195
481	199
493	203
506	243
515	274
524	312
530	341
535	368
543	446

Prilog 5 Odziv Arduino senzora (analog) i izmjereni postotak metana na Geotechu

Analog	% CH4
144	0,4
162	0,4
168	0,4
170	0,4
170	0,4
171	0,4
172	0,4
213	0,5
217	0,3
218	0,3
219	0,3
219	0,3
219	0,3
222	0,4
226	1,5
231	0,4
243	0,5
262	0,7
286	1,3
288	1,4
295	1,4
298	1,3

Analog	% CH4
304	2,5
305	1,7
311	2
317	2
334	2,9
335	1,7
340	1,7
345	1,8
351	1,8
359	1,9
362	1,9
363	2,8
364	2
368	2
371	2,1
372	2,7
373	2,2
375	2,6
375	2,3
376	2,4
396	4,1
475	5,4

10 SAŽETAK

Naslov: Solarna fotokataliza u zaštiti voda i zraka – od eksperimenta do pilota

Autori: Jan Marčec, Petar Mrakužić, Ana-Maria Radovan, Mateo Topić

Solarna fotokataliza jedan je od najistraživanijih procesa koji predstavljaju alternativu konvencionalnim metodama uklanjanja onečišćivala u okolišu. Fotokataliza je prepoznata kao zanimljiva alternativna tehnologija za pročišćavanje i voda i zraka te je kao takva uvrštena u popis najbolje raspoloživih tehnika (NRT) u poglavlju „*Emerging Techniques*“ referentnog dokumenta za provedbu IPPC direktive (*Integrated Pollution, Prevention and Control* - Objedinjeni uvjeti zaštite okoliša). Ono što fotokatalizu čini posebno privlačnom je mogućnost korištenja Sunca kao izvora potrebnog zračenja za inicijaciju katalitičkog ciklusa, umjesto umjetnih izvora UV zračenja.

U ovom radu prikazano je ispitivanje različitih fotokatalitički aktivnih materijala u laboratorijskim eksperimentalnim sustavima te primjenu najučinkovitijeg fotokatalizatora u posebnim izvedbama fotokatalitičkih pilot reaktora optimalne geometrije ovisno o vrsti fluida (voda ili zrak). Procesi su provedeni uz korištenje umjetnog sunčevog zračenja, podesivih intenziteta i udjela UVA i UVB dijela spektra.

Provedeni su eksperimenti razgradnje i oksidacije odabranih onečišćivala. Ciljana onečišćivala u vodama su farmaceutici (diazepam i enrofloksacin) te široko rasprostranjeno onečišćivalo, 1H-benzotriazol, komponenta antikorozivnih premaza. Osim ciljanih onečišćivala prisutnih u okolišu, eksperimenti su provedeni s bojilom metilensko modrilo, koje se često koristi kao referenca u fotokatalitičkim procesima. Ciljana onečišćivala u zraku su plinovi amonijak i metan koji su sastavni dio emisija s poljoprivrednih površina i s odlagališta otpada.

Korišteni katalizatori razlikovali su se prema morfologiji (nanostrukтури) površine, kristalnom sastavu i načinu pripreme i imobilizacije na prikladan nosač. Korištene su mreže od staklenih vlakana s fotokatalitičkim filmom na bazi TiO_2 (anatas+rutil), ZnO i TiO_2 filmovi različitih nanostruktura.

Na temelju provedenih eksperimentalnih podataka dobivenih u malim eksperimentalnim sustavima, odabran je fotokatalitički materijal za pilot reaktore. Pilot reaktor pločastog tipa (FPCR reaktor, eng. *flat-plate cascade reactor*) predstavlja optimalan tip reaktora za pročišćavanje voda u tankom sloju izloženom upadnom zračenju. Za pročišćavanje zraka osmišljen je fotokatalitički zračni tunel (PWT, eng. *photocatalytic wind tunnel*). U oba reaktora korištena je mreža od staklenih vlakana (stakleni mat) s fotokatalitičkim slojem na bazi TiO_2 . Rezultati ukazuju na potpunu razgradnju odabranih onečišćivala u vodama nakon 240 minuta provedbe procesa u FPCR-u u potpunoj recirkulaciji. S druge strane fotokatalitičko pročišćavanje zraka onečišćenog amonijakom i metanom provedeno u PWT-u ukazuje na smanjenje sadržaja amonijaka i metana u struji zraka uslijed oksidacije NH_3 u N_2 i CH_4 u CO odnosno CO_2 . Sustav PWT nadograđen je s jednostavnom mjerom platformom na bazi Arduina za kontinuirano praćenje porasta i smanjenja udjela onečišćivala u zraku.

U radu je dokazana primjenjivost iste alternativne tehnologije za pročišćavanje voda i zraka. Primjena solarne fotokatalize u zaštiti voda je dobro izučeni proces dok je primjena u zaštiti zraka pionirski rad u području. Rezultati prikazani u ovom radu predstavljaju dobar temelj za dimenzioniranje uređaja u većem mjerilu i primjenu za sprečavanje daljnjeg onečišćenja okoliša.

KLJUČNE RIJEČI: solarna fotokataliza, onečišćenje voda, onečišćenje zraka, fotokatalitički reaktori, senzori, Arduino.

11 SUMMARY

Title: Solar photocatalysis in water and air protection – from laboratory to pilot systems

Authors: Jan Marčec, Petar Mrakužić, Ana-Maria Radovan, Mateo Topić

Solar photocatalysis is one of the most investigated alternative processes to conventional methods for pollutant abatement in the environment. Photocatalysis is recognized as an interesting alternative technology for water and air purification, and as such is included in the list of best available techniques (BATs) in the chapter "Emerging Techniques" of the reference document for implementing the IPPC Directive (Integrated Pollution, Prevention and Control). The possibility of using the natural sunlight as a source of the incident radiation necessary for the initiation of the catalytic cycle (instead of artificial sources of UV radiation) makes photocatalysis particularly attractive.

This work presents the results of photocatalytic test with various photocatalytically active materials in laboratory experimental systems and the application of the most efficient photocatalyst in photocatalytic pilot reactors of special design and optimal geometry, in terms of fluid (water or air). The processes were carried out using artificial solar radiation, with adjustable intensities and ration of UVA and UVB part of the spectrum.

Experiments were carried out to estimate the degradation and oxidation extents of selected pollutants. The targeted water pollutants were pharmaceuticals (diazepam and enrofloxacin), and a widespread pollutant, 1H-benzotriazole, typical component of anti-corrosive coatings. In addition to targeted pollutants, experiments were carried out with methylene blue dye, which is often used as a reference in photocatalytic tests. Targeted pollutants in the air were ammonia and methane usually detected in the bulk emissions from agricultural areas and landfills.

The used catalysts differed according to the morphology (nanostructure) of the surface, the crystalline composition and the method of preparation and immobilization on a suitable carrier; glass fiber mesh coated with TiO₂ (anatase + rutile), ZnO and TiO₂ films of different nanostructures were used.

Based on the experimental data obtained in small experimental systems, photocatalytic material for pilot reactors was selected. The flat-plate pilot reactor (FPCR reactor) is the optimal type of water treatment reactor with a thin layer of water exposed to the incident radiation. A photocatalytic air tunnel (PWT) was designed for air purification. In both reactors, a glass fiber mesh (glass mat) with a TiO₂ photocatalytic layer was used. The results indicate a complete degradation of selected pollutants in the water after 240 minutes of the process in the FPCR in full recirculation. On the other hand, the photocatalytic purification of air polluted with ammonia and methane in PWT indicates a decrease in the ammonia and methane content in the air stream due to the oxidation of NH₃ into N₂ and CH₄ in CO or CO₂. The PWT system was upgraded with a simple Arduino-based analytical platform for continuous monitoring of the concentration of airborne pollutants.

The results have proved the applicability of the same alternative technology for water and air purification. The application of solar photocatalysis as a technology for water protection is a well-studied while its use in air protection is a pioneering work in the area. The results presented in this paper represent a solid base for scale-up and prevention of further environmental pollution.

KEYWORDS: solar photocatalysis, water pollution, air pollution, photocatalytic reactors, sensors, Arduino.