

# Uklanjanje neonikotinoidnih insekticida iz otpadnih voda

---

**Tepoš, Ivana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:151178>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Tpeš

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Tepeš

UKLANJANJE NEONIKOTINOIDNIH INSEKTICIDA IZ OTPADNIH VODA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Izv. prof . dr. sc. Vanja Kosar, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof . dr. sc. Vanja Kosar, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof . dr. sc. Vesna Tomašić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof . dr. sc. Elvira Vidović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Zagreb, rujan 2018.

Ovaj je rad izrađen na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

*Zahvaljujem se mentoru, izv. prof. dr. sc. Vanji Kosaru, na njegovom stručnom vodstvu, konstruktivnim savjetima i pomoći tijekom izrade ovog rada.*

*Puno hvala Kristini Babić, mag. ing. cheming. na uloženom trudu i vremenu tijekom izvođenja eksperimenata i pisanja rada, kao i na mnogobrojnim savjetima, na susretljivosti i pomoći.*

*Zahvaljujem svojim roditeljima, bratu, prijateljima i ostaloj obitelji što su mi pružili sve da mi olakšaju ove studentske dane.*

## SAŽETAK

Fotokataliza, a posebno heterogena kataliza u novije vrijeme privlači sve veći interes znanstvenika i stručnjaka koji se bave obradom otpadnih voda i onečišćenog zraka. Zbog brzog industrijskog razvitka i sve veće koncentracije onečišćenja u okolišu raste potreba za razvojem procesa za razgradnju i mineralizaciju organskih onečišćivala u otpadnim vodama i zraku. Iznimno važno područje primjene fotokatalize odnosi se na uklanjanje onečišćujućih tvari iz vode. Neonikotinoidni insekticidi su onečišćivala koja će uskoro zbog opasnosti za vodeni okoliš biti uvrštena na tzv. „*watch*“ listu Europske komisije u sklopu Okvirne direktive o vodama. Zbog toga postoji potreba da se detaljno istraži njihov utjecaj na okoliš te da se pritom razviju odgovarajuće tehnologije za tu svrhu.

U ovom radu proučavana je fotokatalitička aktivnost titanijevog dioksida,  $\text{TiO}_2$ , kao potencijalnog fotokatalizatora za razgradnju imidakloprida. Istraživanja su provedena u anularnom fotokatalitičkom reaktoru s recirkulacijom. Kao izvor zračenja korištena je lampa koja imitira sunčevo zračenje. Istraživanja su uključivala primjenu  $\text{TiO}_2$  koji je za potrebe istraživanja imobiliziran na stakleno roving vlakno (mrežice izrađene od staklenog vlakna). Imobilizirani sloj fotokatalizatora pripremljen je nanošenjem nanočestica  $\text{TiO}_2$  na stakleno vlakno primjenom peroksotitanatne kiseline kao veziva. Stupanj razgradnje imidakloprida određen je mjerenjem koncentracije imidakloprida prije i nakon provedenog postupka razgradnje primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti.

Rezultati kinetičke analize fotokatalitičke razgradnje imidakloprida pokazali su da masa/debljina fotokatalizatora ne utječe znatno na ukupnu brzinu fotokatalitičke razgradnje. Dobiveno je da su bolji rezultati postignuti uz primjenu UVC- $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora. Razgradnja imidakloprida učinkovitija je u kiselim uvjetima. UVC- $\text{TiO}_2$  fotokatalizator je vrlo stabilan, može se koristiti u najmanje 2 ciklusa te razgradnja imidakloprida ostaje približno ista nakon fotokatalitičke razgradnje imidakloprida u dva ciklusa.

**Ključne riječi:** heterogena fotokataliza, imidakloprid,  $\text{TiO}_2$ , fotokatalitički reaktor

## **Abstract**

Photocatalysis, especially heterogeneous catalysis, has recently attracted an increasing interest of scientists and experts who deal with waste water treatment and polluted air. Due to the rapid industrial development and increasing concentration of pollution in the environment, there is a growing need for the development of the process of degradation and mineralization of organic pollutants in waste water and air. An extremely important area of application of photocatalyst is the removal of pollutants from water. Neonicotinoid insecticides are pollutants which will soon be included in the so-called "*watch*" list of the European Commission within the framework of the Water Framework Directive due to the great danger it presents to water environment. Therefore, there is a need to study their impact on the environment in detail and to develop appropriate technologies for this purpose.

In this thesis, the photocatalytic activity of titanium dioxide,  $\text{TiO}_2$ , was studied as a potential photocatalyst for the decomposition of imidacloprid. The studies were carried out in an annular photocatalytic reactor with recirculation. As a source of radiation, a lamp that imitates sunlight was used. The research included the use of  $\text{TiO}_2$  which, for research purposes, was immobilized on a glass roving fibre (grid made of glass fibre). The immobilized photocatalyst layer was prepared by applying  $\text{TiO}_2$  nanoparticles on a glass fibre using peroxotitanat acid binder. The degree of digestion of imidacloprid was determined by measuring imidacloprid concentrations before and after decomposition by using high performance liquid chromatography.

The kinetic analysis of photocatalytic digestion of imidacloprid showed that the mass / thickness of the photocatalyst did not significantly affect to the total speed of photocatalytical degradation. It has been found that better results are achieved with the use of UVC- $\text{TiO}_2$  photocatalysts. Degradation of imidacloprid is more effective in acidic conditions. UVC- $\text{TiO}_2$  photocatalyst is very stable, it can be used in at least 2 cycles, and imidacloprid degradation remains approximately the same after photocatalytic degradation of imidacloprid in two cycles

**Keywords:** heterogeneous catalysis, imidacloprid,  $\text{TiO}_2$ , photocatalytic reactor

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	3
2. OPĆI DIO .....	5
2.1. Onečišćenje vode .....	5
2.1.1. Pesticidi .....	7
2.1.2. Metode pročišćavanja voda .....	11
2.2. Napredni oksidacijski procesi .....	13
2.2.1. Teorijske osnove fotokatalize .....	15
2.2.2. Heterogena fotokataliza .....	16
2.2.3. Fotokatalitički materijali .....	18
2.3. Katalitički reaktori .....	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	23
3.1. Opis eksperimentalnog sustava .....	24
3.2. Imobilizacija TiO <sub>2</sub> na mrežice od staklenog vlakna (nosač) .....	27
3.3. Postupak provođenja fotokatalitičkih eksperimenata .....	28
3.4. Tekućinsko-kromatografska analiza (HPLC) .....	29
3.5. Karakterizacija fotokatalizatora rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) .....	30
3.6. Karakterizacija fotokatalizatora difuznom refleksijskom spektrometrijom (DRS) .....	31
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	33
4.1. XRD i DRS analiza modificiranih fotokatalizatora (UVC-TiO <sub>2</sub> i N-TiO <sub>2</sub> ) .....	36
4.2. Razgradnja imidakloprida .....	39
5. ZAKLJUČCI .....	47
6. LITERATURA .....	49
7. PRILOZI .....	51



# 1. UVOD

Prisutnost raznih organskih i anorganskih onečišćivala u okolišu predstavlja globalni problem. U prošlom stoljeću došlo je do intenzivne poljoprivredne proizvodnje što je zahtijevalo primjenu pesticida različitih svojstava i namjena. Pozitivan učinak pesticida sastoji se u zaštiti usjeva od bolesti i nametnika što dovodi do dobrog uroda poljoprivrednih kultura. Pesticidi imaju i štetan utjecaj na okoliš. Aktivne tvari pesticida transportiraju se vodom, zrakom i tlom te se talože i šire unutar ekosustava, ugrožavajući time floru i faunu. Nakon njihove dugotrajne primjene te štetne tvari mogu zaostati u okolišu te mogu dospjeti u prehrambeni lanac čime je izravno ugrožen biljni i životinjski svijet, ali i ljudsko zdravlje.<sup>1</sup>

U kontroli štetnika posljednjih desetljeća koristile su se tri glavne skupine insekticida. To su **organofosfati**, koji djeluju kao neurotoksini, **karbamati**, koji djeluju kao inhibitori enzima acetilkolin esteraze (AChE) te **piretroid**, koji inhibira enzime jetre. Zbog njihove prekomjerne uporabe veliki broj štetnika razvio je otpornost prema ovoj grupi insekticida te je njihova uporaba postala ograničena.

**Neonikotinoidi** su nova grupa insekticida koji su pokazali visoku učinkovitost u suzbijanju štetnika i nisku toksičnost za okoliš i životinje te su zbog tih karakteristika istisnuli stare insekticide iz uporabe. Imidakloprid (IMI) je glavni predstavnik neonikotinoidnih insekticida. Zbog jake insekticidne aktivnosti, pokretnosti u tlu, imidakloprid se primjenjuje u poljoprivredi za zaštitu sjemena, tretiranje tla i lišća različitih kultura. Imidakloprid djeluje na nikotinsku podskupinu acetilkolinskih receptora (nAChR) organizama. Kod velikog broja insekata pronađena je visoka sposobnost vezivanja imidakloprida na nAChR. Dugotrajna aktivacija receptora imidaklopridom rezultira nekontroliranim trbušnim drhtanjem, toksičnošću, savijanjem krila, drhtavicom cijelog tijela što dovodi do potpune klonulosti i smrti.<sup>2</sup>

Nadalje, otkriveno je da biljke uzimaju samo 5 % neonikotinoidnog aktivnog sastojka, dok se ostatak dispergira u okoliš. Smatra se da će povećanje koncentracije neonikotinoida u okolišu dovesti do narušavanja ekosustava, gubitka staništa i bioraznolikosti te štetno djelovati na ljudsko zdravlje i vodene organizme.<sup>3</sup>

Zbog potencijalnog negativnog utjecaja na okoliš i organizme neonikotinoid bi se mogao uvrstiti na tzv. „*watch*“ listu Europske komisije u sklopu Okvirne direktive o vodama (2000/60/EC).<sup>2</sup>

Nove metode obrade otpadnih voda, kao što su napredni oksidacijski procesi služe za uklanjanje pesticida i sličnih spojeva. To su procesi u kojima pod djelovanjem odgovarajućih izvora energije nastaju slobodni radikali, najčešće OH radikali. OH radikali oksidiraju organsku tvar sve do ugljikovog dioksida i vode. U napredne oksidacijske procese ubraja se i fotokataliza u kojoj slobodni radikali nastaju apsorpcijom UV zračenja na poluvodičkom katalizatoru. Najčešće korišteni fotokatalizator je TiO<sub>2</sub>.<sup>4</sup>

Cilj ovog rada bio je ispitati fotokatalitičku razgradnju imidakloprida primjenom modificiranog oblika titanijevog dioksida, TiO<sub>2</sub>, u obliku imobiliziranog sloja te komercijalne *Arcadia natural sunlight* lampe snage 8 W koja emitira sunčevo zračenje (10% UV-A, 2% UV-B i ostatak vidljivi dio spektra)

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Onečišćenje vode

Onečišćenje je izravno ili neizravno unošenje tvari ili topline u vodu i tlo izazvano ljudskom djelatnošću, što može biti štetno za ljudsko zdravlje ili kakvoću vodnih ekosustava ili kopnenih ekosustava izravno ovisnih o vodnim ekosustavima.<sup>5</sup>

Veliki gospodarski razvoj, porast životnog standarda doveo je do izgradnje industrijskih postrojenja, povećanja potrošnje sirovina i energije, proširenja i pojačane uporabe obradivih površina i korištenja postojećih resursa. Zbog tih utjecaja došlo je do velikog opterećenja okoliša te organskog i kemijskog onečišćenja vode što ima veliki utjecaj na floru i faunu. Onečišćenje voda postaje globalan problem najviše zbog pojave mnogih bolesti, zdravstvenih problema i povećanja smrtnosti.

Raspoložive količine vode za piće u Hrvatskoj statistički su vrlo velike. Hrvatska raspolaže s približno 5600 m<sup>3</sup> vode po stanovniku godišnje, što bi trebalo biti dovoljno za potrebe svih stanovnika.<sup>6</sup>

Mnoge zemlje zbog siromaštva, slabe naseljenosti i onečišćenosti nemaju dovoljne zalihe pitke vode. Pitka voda najlošije je kvalitete u Africi gdje se takvom vodom opskrbljuje više od 50% stanovništva. 2025. godine svaki bi treći stanovnik Zemlje mogao biti izložen akutnom problemu nedostatka vode prema podacima Ujedinjenih naroda. Već danas oko 1/6 svjetskog stanovništva nema pristupa čistoj vodi za piće. Svaki dan umire više od 6000 ljudi od infekcija koje se pojavljuju zbog nedostataka i loše kvalitete pitke vode.<sup>7</sup>

Onečišćenje vode s obzirom na uzročnik možemo podijeliti na fizikalno, kemijsko i biološko.

KEMIJSKO ONEČIŠĆENJE je onečišćenje gdje onečišćene vode sadrže brojne otrove i spojeve, kojima se narušava prirodna karakteristika voda, npr. pH, mineralni sastav, količina otopljenog kisika, osmotska vrijednost, okus, miris itd. Na temelju kemijske prirode onečišćivala to onečišćenje se dijeli na organsko, anorgansko i radioaktivno.<sup>8</sup>

**BIOLOŠKO ONEČIŠĆENJE** nastaje kada su vode onečišćene raznim gljivicama, virusima, patogenim bakterijama, protozama, ličinkama, parazitima i drugim organizmima koji su direktni uzrok oboljenja ili su prijenosnici patogenih mikroorganizama te su opasni po zdravlje ljudi i životinja. Vodom se prenose uzročnici bolesti tifusa, dizenterije, kolere, paratifusa i zarazne žutice te nametnici amebe, gliste, trakavice itd. Vode mogu biti zaražene i životinjskim bjelančevinama, ugljikohidratima, raznim masnoćama i fekalijama, uljima i dr.<sup>8</sup>

**FIZIKALNO ONEČIŠĆENJE** nastaje kada vode imaju promijenjene osnovne fizikalne karakteristike poput temperature, zamućenja, radioaktivnosti i drugo.<sup>8</sup>

### ***Mikroonečišćivala***

Mikroonečišćivalima se često nazivaju i onečišćivala u nastajanju te označavaju organske ili mineralne tvari, koje se nalaze u okolišu u vrlo malim količinama i čija toksična i bioakumulativna svojstva mogu imati negativan utjecaj na okoliš i/ili organizme.<sup>9</sup>

U mikroonečišćivala se ubrajaju:

- Metali, metaloidi i radioaktivni elementi: olovo, kadmij, živa, arsen, antimon, radon, uran
- Organska mikroonečišćivala: pesticidi, ugljikovodici, otapala, deterdženti, kozmetika
- Hormoni (prirodni ili sintetički)
- Farmaceutski proizvodi: antidepresivi, analgetici, antibiotici, kemoterapijski proizvodi
- Proizvodi za osobnu njegu
- Mnogi drugi spojevi u nastajanju.

Mikroonečišćivala mogu dospjeti u okoliš i vodu putem industrijske ili komunalne otpadne vode, poljoprivrede, bolničkih djelatnosti, prometa, izravne emisije i atmosferilija.<sup>9</sup>

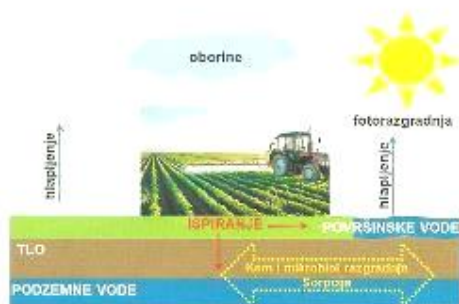
Mikroonečišćivala su prisutna u vodama u vrlo malim koncentracijama u rasponu od nekoliko ng/L do nekoliko µg/L. Zbog njihove male koncentracije i raznolikosti teži su postupci njihove detekcije i analize. Postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda nisu dizajnirana za uklanjanje mikroonečišćivala zbog čega mogu proći kroz sustav za obradu voda. Postupci nadziranja mikroonečišćivala i mjere opreza nisu uvedeni u većini postrojenja za obradu voda. Do danas ne postoje smjernice i standardi za ispuštanje većine mikroonečišćivala. Neke zemlje donijele su standarde za mali broj mikroonečišćivala. Jedan od standarda je Direktiva 2008/105/EZ gdje su nonilfenol, bisfenol A, DEHP i diuron prepoznate kao opasne tvari, jer mogu dovesti do ometanja rada endokrinog sustava, reproduktivnog sustava, rada štitnjače. Mogu dovesti do pojave dijabetesa, srčanih bolesti i raka.<sup>10</sup>

### **2.1.1. Pesticidi**

Pesticidi su sintetske ili prirodne kemijske tvari koje se najčešće rabe u poljoprivredi kao sredstva za zaštitu bilja te u dezinfekciji kao biocidi. Prva zabilježena uporaba pesticida je prije 4500 godina kada su Sumerani koristili spojeve sumpora za uništavanje insekticida i crva. Prije više od tri tisućljeća spojevi žive i arsena koristili su se za uništavanje uši. U antičkom dobu koristili su se različiti biljni i životinjski ekstrakti za suzbijanje nametnika. Razvoj sintetskih insekticida započinje 1940. godine otkrićem DDT-a, aldrina, dieldrina, endrina, BHC-a, parationa i 2,4-D. Istraživanje novih spojeva s pesticidnim djelovanjem tijekom 1990-ih godina bila su usmjerena na sintezu spojeva s minimalnim toksičnim učinkom na ne ciljane organizme, veliku selektivnost prema ciljanim vrstama i niske doze primjene. Pesticidi se s obzirom na ciljani organizam na koji djeluju dijele na herbicide, insekticide, fungicide, algicide, baktericide itd. Djeluju tako da u štetnim vrstama ometaju osnovne biokemijske procese, izazivajući pritom poremećaj rasta i razvoja te smrt štetnika.<sup>11</sup>

Svako korištenje pesticida, posebice ono nekontrolirano, može negativno djelovati na cijeli ekosustav. Pesticidi primjenjeni na biljke ili tlo mogu ishlapiti u atmosferu, isprati se iz tla u podzemne i površinske vode ili se vezati na čestice tla. Prijenos i razgradnja pesticida u okolišu prikazani su na slici 2.1. Pesticidi mogu dospjeti u atmosferu tijekom primjene, putem prašine,

isparavanjem s tla i biljaka, isparavanjem vode ili tijekom njihove proizvodnje. Nađeni su i u kišnici u područjima gdje nisu primjenjivani, što ukazuje na njihov prijenos zračnim masama na velike udaljenosti. Pesticidi se ne koriste samo u poljoprivredi, već i za održavanje nepoljoprivrednih površina: sprječavanje rasta korova uz pruge, masovno uništavanje komaraca, u kućanstvu te za zaštitu kućnih ljubimaca. Svi smo izloženi djelovanju pesticida putem okoliša, odnosno onečišćene hrane, vode i zraka.<sup>11</sup>

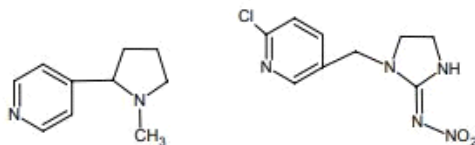


**Slika 2.1.** Prijenos i razgradnja pesticida u okolišu<sup>11</sup>

Prema Okvirnoj europskoj direktivi o vodama (Directive 2000/60/EC, engl. *Water Framework Directive*, WFD) 33 spoja, od kojih trećinu čine pesticidi, proglašena su prioritetnim onečišćivalima. Nakon toga identificirano je 14 novih onečišćivala koji su dodani na listu Okvirne europske direktive o vodama (Directive 2008/105/EC). Izbor pojedinačnih pesticida koje treba uvrstiti na kontrolnu listu određuje se na temelju njihove vjerojatnosti detekcije u određenom vodoopskrbnom sustavu.<sup>11</sup>

## Neonikotinoidi

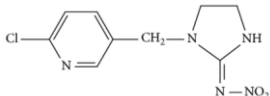
Neonikotinoidi su sintetski derivati nikotina i spadaju u novu skupinu insekticida koji su sintetizirani 1985. godine, a plasirani su na tržište 1991. godine. Imidakloprid je prvi i glavni predstavnik neonikotinoida koji je bio registriran od Agencije za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Država (eng. *United States Enviromental Protection Agency*, USEPA) za uporabu kao insekticid.<sup>11</sup> Ostali predstavnici su dinotefuran, acetamiprid, klotianidin, tiakloprid, nitenpiram i tiametoksam. Zbog jake insekticidne aktivnosti i pokretnosti u tlu imidakloprid se mnogo primjenjuje u poljoprivredi za zaštitu sjemena te tretiranje tla i lišća različitih kultura. Svrstan je među najprodavanije insekticide u svijetu 2001. godine. Otkriveno je da se njegovim dugotrajnim djelovanjem kod insekata prekida prijenos živčanih impulsa, a nastali poremećaji unutar živčanog sustava izazivaju smrt.<sup>2</sup>



**Slika 2.2.** Strukturne formule nikotina i imidakloprida<sup>2</sup>

Na slici 2.2. prikazane su strukturne formule nikotina i imidakloprida. Za razliku od neonikotinoida, insekticidno djelovanje nikotina je slabo, nestabilan je i nije pogodan za uporabu u poljoprivredi za zaštitu sjemena i lišća. U tablici 2.1. prikazane su osnovne fizikalno-kemijske karakteristike imidakloprida.

**Tablica 2.1.** Fizikalno-kemijske karakteristike imidakloprida<sup>13</sup>

Kemijski naziv	[1-(6-kloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ilidenamin]
Strukturna formula	
Molekulska formula	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
Agregatno stanje	Čvrsto ( bijeli prah), tekuće
Točka vrelišta	144 °C
Relativna gustoća	1,41 g/cm <sup>3</sup> na 20 °C
Konstanta disocijacije	Pokazuje vrlo slabe bazične osobine. Kompletno je protoniran samo u nevodenim otopinama npr. u vrlo jakim kiselinama
Topljivost u vodi	610 mg/L na 20 °C
Anaerobni poluraspad	27 dana
Aerobni poluraspad	997 dana



## 2.1.2. Metode pročišćavanja voda

Otpadne vode mogu se pročistiti primjenom mehaničkih, fizikalnih, fizikalno-kemijskih i bioloških procesa, a obrada se provodi do granice kada koncentracija onečišćenja postaje neopasna za život i zdravlje ljudi te ne uzrokuje nepoželjne promjene u okolišu.<sup>13</sup> Pročišćavanje se obično provodi u nekoliko stupnjeva, što ovisi o porijeklu, vrsti i sastavu otpadnih voda. Odabir uređaja za pročišćavanje također ovisi o navedenim uvjetima. Svrha uređaja za pročišćavanje otpadnih voda je smanjiti vrijednost kemijske i biokemijske potrošnje kisika, ukloniti suspendirane tvari i patogene mikroorganizme kako bi obrađena voda bila pogodna za ispuštanje u prirodne prijemnike.<sup>6</sup>

### *Mehanički procesi pročišćavanja*

Mehanički proces pročišćavanja je najjednostavniji i prvi postupak kod pročišćavanja. Služi za uklanjanje grubih nečistoća. Provodi se pomoću rešetki i/ili pjeskolova. Svrha ovog procesa je ukloniti plutajuće tvari kao što su papir, lišće, plastika, grane, limenke, krpe i sl.<sup>6</sup>

### *Fizikalni procesi pročišćavanja*

Fizikalni procesi pročišćavanja sastoje se od procesa taloženja i flotacije. Talozenje se može definirati kao proces uklanjanja krutina iz tekućine. Na brzinu taloženja utječe oblik i gustoća krutih čestica, granulometrijski sastav, tekućina iz koje se talozenje provodi i temperatura.<sup>6</sup>

Flotacija je proces u kojem se krute tvari iz tekućina izdvajaju izdizanjem na površinu. Da bi se taj proces mogao provesti otpadna voda mora biti prezasićena zrakom i pod tlakom. Kada se tlak snizi, zrak formira sitne mjehure koji uzrokuju isplivanje krutih čestica na površinu.<sup>6</sup>

### *Kemijski procesi pročišćavanja*

Neutralizacija i koagulacija (flokulacija) su najznačajniji kemijski procesi pročišćavanja. Neutralizacija se provodi tako da se u otpadnu vodu dodaju kiseline ili lužine i na taj način se mijenja pH. Neutralizacija se može provesti miješanjem kiselih i lužnatih voda, filtracijom kiselih otpadnih voda i dodavanjem kemijskih sredstava (vapno, kiseline, ugljikov dioksid).<sup>6</sup>

Procesima koagulacije i flokulacije izdvajaju se suspendirane čestice iz vode. Ti procesi se provode kada je brzina prirodnog taloženja čestica previše mala da bi se osiguralo učinkovito razbistravanje. Proces koagulacije koristi se kada suspendirane čestice zajedno sa vodom čine nestabilnu koloidnu suspenziju, pa je tu suspenziju potrebno destabilizirati. Prvo je potrebno smanjiti elektrostatsko odbijanje između čestica tj. neutralizirati naboje na površini čestice. To se postiže dodatkom viševalentnih kationa koji vezanjem na koloidne čestice smanjuju zeta potencijal.

#### *Fizikalno- kemijski procesi pročišćavanja*

Fizikalno kemijski procesi nazivaju se još i napredne tehnologije. U ove postupke ubrajaju se ultrafiltracija, reverzna osmoza, adsorpcija na aktivnom ugljenu i ionska izmjena. Ultrafiltracija je proces filtriranja vode kroz filter (membranu) veličine otvora 2-104 nm. Membrana može biti napravljena od prirodnih (celuloza) i od umjetnih materijala (PVC). Koristi se za uklanjanje mikroorganizama, proteina i pigmenta.

Osmoza je proces prolaza molekula otapala u otopinu kroz polupropusnu membranu. Reverzna osmoza se odvija kada je tlak koji djeluje na otopinu u obrnutom smjeru veći od osmotskog tlaka. Kod ovog procesa suspendirane tvari mogu oštetiti membranu.<sup>6</sup>

#### *Biološki procesi pročišćavanja*

Organska onečišćenja koja se nalaze u vodi mogu biti u neotopljenom ili u otopljenom stanju. Otopljene organske tvari moguće je ukloniti samo biološkom razgradnjom. Biološki procesi se primjenjuju za uklanjanje organskog ugljika te da se smanji količina fosfora i dušika iz otpadnih voda. Provodi se u biološkom bazenu gdje se razvijaju mikroorganizmi (bakterije) koji koriste organska onečišćenja i hranjive soli iz otpadne vode za svoj rast.<sup>13</sup>

## 2.2. Napredni oksidacijski procesi

U posljednjih desetak godina sve se češće primjenjuju napredni oksidacijski procesi (eng. *advanced oxidation process*, AOP). Ti procesi uvelike se istražuju za uklanjanje biorazgradivih ili nerazgradivih toksičnih organskih spojeva iz industrijskih i komunalnih otpadnih voda. To su procesi u kojima djelovanjem električne, kemijske energije ili energije zračenja nastaju vrlo reaktivne čestice hidroksilni radikali s visokim oksidacijskim potencijalom od 2,8 V koji neselektivno reagira s organskim spojevima. Glavna prednost tih procesa je brza i učinkovita razgradnja organskih spojeva do vode i ugljikovog dioksida u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature pri čemu nastaju vrlo male količine otpada. Ti procesi mogu se primjenjivati samostalno ili kao dio integralnog procesa obrade vode.<sup>15</sup>

Napredni oksidacijski procesi mogu se podijeliti na različite načine. Jedna od mogućih podjela AOP-a je sljedeća :

- Fotoliza ( UV ili vakuum UV),
- Reakcije sa vodikovim peroksidom,
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ ,
- Fenton reakcije:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,
- Fentonu slične reakcije:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,
- foto Fenton reakcije:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} + \text{UV}/\text{Vis}$ ,
- Reakcije sa ozonom,
- ozonizacija:  $\text{O}_3$ ,
- fotoozonizacija:  $\text{O}_3 + \text{UV}$ ,
- ozonizacija+ kataliza:  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{O}_3 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,
- Heterogena kataliza+ UV i fotokataliza.

Razgradnja različitih onečišćivala sa hidroksilnim radikalom predstavlja danas najčešće korištenu fotokemijsku metodu koja je ekonomski isplativa i učinkovita. Jedan od nedostataka naprednih oksidacijskih procesa u nekim slučajevima je nastajanje reakcijskih produkta koji su toksičniji od početnih supstanci. U tablici 2.2. prikazani su najčešće korišteni oksidacijski procesi.

**Tablica 2.2.** Najčešće korišteni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi				
Kemijski	Fotokemijski	Fotokatalitički	Električni	Mehanički
O <sub>3</sub>	UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV/TiO <sub>2</sub>	visokonaponsko	UZV
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV/O <sub>3</sub>	UV/ZnO	električno	
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		pražnjenje	
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV/Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
	UV/Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			

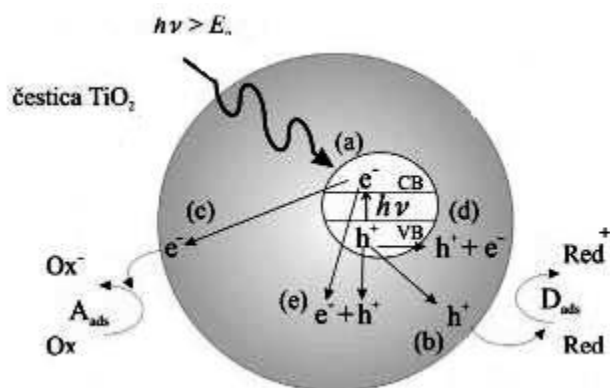
### 2.2.1. Teorijske osnove fotokatalize

Pojam „fotokataliza“ prvi puta se spominje oko 1930. godine i podrazumijevao je ukupnost pojava vezanih uz fotokemiju i katalizu. Fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije i potaknuta je djelovanjem svjetla uz prisutnost katalizatora. Fotokatalizatori su aktivne tvari koje nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluju u kemijskim pretvorbama reaktanata pri čemu nastaju reakcijski međuproducti. Poluvodički fotokatalizatori ili poluvodički „fotoaktivatori“ koriste se kod heterogene katalize.<sup>16</sup>

Popunjena valentna vrpca (eng. *valence band*, VB) i prazna vodljiva vrpca (eng. *conduction band*, CB) čine elektronsku vrpcu poluvodiča. Vrpce su odijeljene energetske područjem koje se naziva zabranjena zona (eng. *band gap*, BG) i u njoj se ne nalaze dopušteni energetske nivoi za elektrone. Kod sobne temperature malo je elektrona termički pobuđeno iz valentne vrpce u vodljivu. O širini zabranjene zone ovisi energija koja je potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. TiO<sub>2</sub> je poluvodički materijal koji se danas široko primjenjuje u fotokatalizi. Ako se TiO<sub>2</sub> izloži djelovanju fotona energije  $h\nu$ , koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča elektron  $e^-_{CB}$  se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina,  $h^+_{VB}$ .<sup>16</sup>



Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpce i zaostale šupljine u valentnoj vrpce mogu reagirati s elektron donorima i elekton akceptorima adsorbiranim na površinu poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može nastupiti rekombinacija ili oslobađanje energije. Na slici 2.3. je prikazan shematski prikaz fotokatalitičkog procesa na TiO<sub>2</sub> katalizatoru.



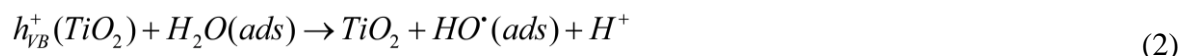
**Slika 2.3.** Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO<sub>2</sub>: a) nastajane para elektron-šupljina, b) oksidacija adsorbirane molekule D, c) redukcija adsorbirane molekule A, d) rekombinacija na površini čestice, e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice

### 2.2.2. Heterogena fotokataliza

Kada dođe do fotoekscitacije elektrona (slika 2.3. a) nastaje par  $e^-_{CB} - h^+_{VB}$  koji može reagirati na različite načine. Može sudjelovati u prijenosu naboja na spojeve adsorbirane na međupovršini poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ako je poluvodič kemijski neaktivan tj. inertan i ako je stalan prijenos naboja na adsorbirane molekule, dolazi do egzotermnog heterogenog katalitičkog procesa.<sup>16</sup>

U heterogenoj fotokatalizi prvi korak je nastajanje parova elektron-šupljina unutar poluvodiča. Nakon ekscitacije elektron i šupljina mogu reagirati na nekoliko načina. Rekombinacija se može dogoditi na više načina: na površini poluvodiča (slika 2.3. d), unutar poluvodiča (slika 2.3. e) ili do nje može doći oslobađanjem topline. Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča. Na površini elektron može reducirati elektron-akceptore (kisik ili voda) (slika 2.3. c), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda) (slika 2.3. b). Prijenos elektrona je učinkovitiji ako su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča. Vjerojatnost prijenosa naboja za elektrone i šupljine i brzina ovisi o redoks-potencijalu adsorbirane molekule te o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce.

Postoje dva načina nastajanja hidroksilnih radikala. Prvi način je reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini  $TiO_2$ :<sup>16</sup>



Molekularni kisik također može djelovati kao elektron-akceptor prilikom prijenosa elektrona:



Nastali superoksidi mogu biti uključeni u sljedeće reakcije:



Drugi način nastajanja hidroksilnih radikala je fotolizom vodikova peroksida. U razgradnji organskih spojeva hidroksilni radikal je primarni oksidans, a kisik u velikoj koncentraciji može spriječiti rekombinaciju parova elektron-šupljina. Kod potpune fotokatalitičke oksidacije konačni produkti su  $CO_2$  i  $H_2O$ . Najčešće korišteni poluvodič kod heterogene katalize je  $TiO_2$ , ali i drugi poluvodički materijali se proučavaju kao potencijalni fotokatalizatori.

U literaturi se navode dva osnovna mehanizma fotokatalitičke reakcije. Jedan mehanizam navodi da šupljine valentne vrpce poluvodičkog katalizatora izravno reagiraju s organskim spojevima, a prema drugom mehanizmu hlapljive organske spojeve oksidiraju hidroksilni radikali vezani na površinu. Prema mišljenju većine istraživača do fotokatalitičke oksidacije dolazi na površini poluvodiča (Langmuir-Hinshelwoodovi mehanistički modeli), a prema drugim tumačenjima pretpostavlja se da hidroksilni radikali difundiraju u masu fluida, gdje reagiraju sa spojevima koji se razgrađuju (Eley-Ridealovovi mehanistički modeli).<sup>16</sup>

### 2.2.3. Fotokatalitički materijali

Neki od poluvodičkih materijala koji se uobičajeno koriste u fotokatalizi uz primjenu sunčevog zračenja kao izvora pobude (vidljivi i UV dio spektra) su:  $\text{TiO}_2$  ( $E_{\text{bg}} = 3,2 \text{ eV}$ ),  $\text{WO}_3$  ( $E_{\text{bg}} = 2,8 \text{ eV}$ ),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $E_{\text{bg}} = 3,1 \text{ eV}$ ) i  $\text{ZnO}$  ( $E_{\text{bg}} = 3,2 \text{ eV}$ ).<sup>17</sup>

Idealni fotokatalizator trebao bi imati sljedeće karakteristike:<sup>18</sup>

- Velika fotoaktivnost,
- Biološka i kemijska inertnost,
- Otpornost prema fotokoroziji,
- Aktivnost u vidljivom i UV području Sunčevog spektra,
- Netoksičnost,
- Niska cijena.

$\text{TiO}_2$  je poznat kao materijal koji ima izvrsna pigmentacijska svojstva, visoku UV adsorpciju, visoku stabilnost. Ta svojstva mu omogućavaju široku primjenu za fotokatalitičku razgradnju različitih spojeva u vodi i zraku. Koristi se u obliku suspenzije ili kao tanki film kod obrade voda.

$\text{TiO}_2$  ima različite kristalne modifikacije: rutil, anatas i brukit. Brukit kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, a rutil i anatas kristaliziraju u tetragonalnom kristalnom sustavu. Anatazni i rutilni kristalni oblici pokazuju fotokatalitičku aktivnost.<sup>18</sup>

Titanov dioksid se najčešće u prirodi pojavljuje u obliku rutila koji je termodinamički najstabilniji. Zabranjena zona rutila ima vrijednost od 3,02 eV, što odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja u UV dijelu spektra valne duljine 411 nm, a anatazni oblik ima vrijednost zabranjene zone od 3,23 eV što odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja valne duljine  $\lambda=384 \text{ nm}$ . Nedostatak anataznog oblika je taj što pri valnim duljinama iznad 385 nm dolazi do deaktivacije i do velikog pada aktivnosti, zbog čega se rutilni oblik pokazao pogodnijim za primjenu. Brukitna kristalna forma  $\text{TiO}_2$  nema promjenu u fotokatalizi. Anatas i brukit zagrijavanjem pri visokoj temperaturi prelaze u stabilniju rutilnu modifikaciju.<sup>19</sup>



Povećanje aktivnosti  $\text{TiO}_2$  može se postići na više načina kao što je obrada  $\text{TiO}_2$  visokom temperaturom bez prisutnosti kisika, u vakuumu ili u reducirajućoj atmosferi ( $\text{H}_2$ ). Time nastaju  $\text{Ti}^{3+}$  ioni i dolazi do povećanja fotokatalitičke aktivnosti. Novonastali reducirani materijal pokazuje apsorpciju u vidljivom području. Kod ovog učinka dolazi do pojave velike gustoće lokaliziranih donorskih stanja koja su nastala u  $\text{TiO}_2$  zbog formiranja  $\text{Ti}^{3+}$ .  $\text{Ti}^{3+}$  predstavlja elektron donor, koji se nalazi blizu vodljive vrpce  $\text{TiO}_2$ . Na taj način se može postići da  $\text{Ti}^{4+}$  ioni prijeđu u  $\text{Ti}^{3+}$ , a da pri tome ne dođe do promjene kristalne strukture. Tim procesom se postiže povećanje fotoaktivnosti u vidljivom području Sunčevog zračenja.<sup>20</sup>

## 2.3. Katalitički reaktori

Kemijski reaktor je procesni postor u kojem se vodi kemijska reakcija u cilju dobivanja određenog kemijskog produkta. Kemijske reakcije mogu se provoditi u homogenim sustavima, heterogenim sustavima i na granicama faza. Raznolikost odvijanja kemijskih reakcija zahtjeva i uporabu različitih tipova kemijskih reaktora. Kemijski reaktori koji se najčešće koriste u industrijskoj praksi su kotlasti, protočno kotlasti i cijevni reaktor. Kotlasti reaktor je zatvoreni sustav (nema razmjene reakcijske smjese sa okolinom tijekom provođenja reakcije) s idealnim mješanjem (u bilo kojoj točki reaktorskog prostora vrijednosti svih parametara su približno iste). Rad kotlastih reaktora je nestacionaran, što znači da se sastav reakcijske smjese i brzina reakcije u reaktoru mijenjaju s vremenom. Koriste se uglavnom za reakcije u kapljevitoj fazi te za proizvodnju malih količina produkata. Kotlasti reaktor je otvoreni sustav, radi u stacionarnom i nestacionarnom stanju. Taj oblik reaktora pogodan je za kinetička istraživanja složenih reakcija. Cijevni reaktor je otvoren sustav koji radi u stacionarnom stanju. Veličine stanja se mijenjaju uzduž reaktora te se bilančne jednadžbe izvode za diferencijalni volumen reaktora. Strujanje je približno idealno te u pravcu protjecanja smjese ne dolazi do njezinog miješanja. Koristi se za proizvodnju velikih količina produkta.

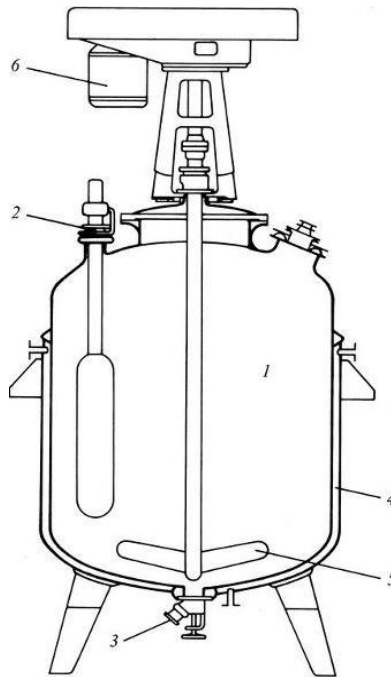
### **Kotlasti reaktor**

Eksperimenti za ovaj rad provodili su se u anularnom fotokatalitičkom reaktoru s recirkulacijom reakcijske smjese, što podrazumijeva da se pri analizi i modeliranju takvog reaktora može primjeniti uobičajena metodologija koja se odnosi na kotlasti reaktor uz odgovarajuće specifičnosti. Općenito, kotlasti reaktor se koristi za proizvodnju malih količina produkata kao što su lijekovi, organska bojila i drugih kemikalija. Koristi se u situacijama kada je cijena proizvodnje i rada manja od investicijskih troškova u nova postrojenja.

Osnovne značajke kotlastih reaktora su:<sup>21</sup>

- Reaktori se koriste za reakcije u kapljevitoj fazi,
- Zbog dobrog miješanja tj. homogenosti smjese temperatura se lako zadržava na željenoj vrijednosti,
- Dobro miješanje omogućava bolji prijenos topline kroz reakcijski mediji i kroz stijenke uređaja za izmjenu topline,
- Može se postići velika aktivna površina, tj. bolji kontakt s reaktantima, jer se vrlo sitne čestice katalizatora mogu dobro i jednolično suspendirati u kapljevitoj fazi.

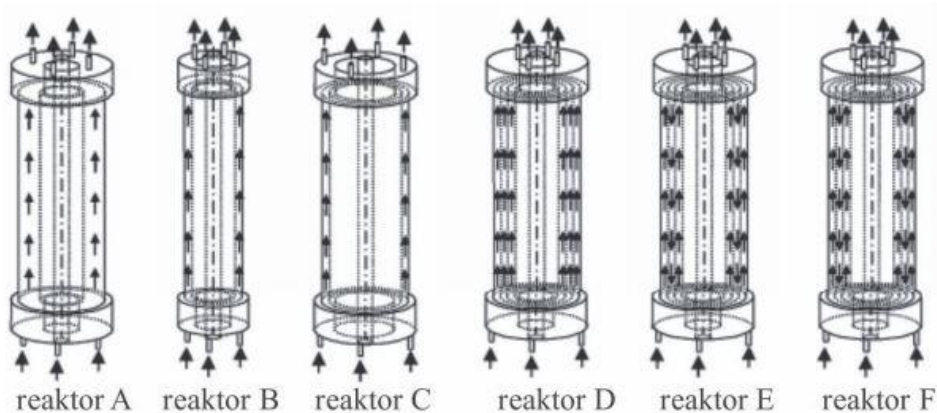
Shematski prikaz kotlastog reaktora sa bitnim značajkama prikazan je na slici 2.4.



Slika 2.4. Kotlasti reaktor; shematski prikaz s bitnim značajkama; 1. procesni prostor, 2. ulaz reakcijske smjese, 3. izlaz smjese, 4. plašt, 5. miješalo, 6. motor

## Anularni fotokatalitički reaktor

Anularni reaktor je posebna izvedba cijevnog reaktora. Sastoji se od dva koncentrična, najčešće staklena cilindra. Reakcijska smjesa prolazi kroz prostor između spomenuta dva cilindra. Tanak sloj katalizatora obično se nanosi na unutarnju stijenku vanjskog cilindra, a u unutarnjem cilindru smještena je centralno UV lampa koja jednoliko ozračuje reaktor. Postoje različite izvedbe anularnih fotokatalitičkih reaktora, kao što su anularni cijevni reaktor s vrtložnim slojem, reaktor sa slojem fotokatalizatora nanesenim na unutarnjoj stijenci vanjske cijevi ili na vanjskoj stijenci unutarnje cijevi reaktora, reaktor s nepokretnim slojem fotokatalizatora te anularni reaktor s permeabilnim stijenkama. Postoje i višecijevni anularni reaktori kod kojih se fotokatalizator nanosi na svaku stijenku, a između cijevi prolazi reakcijska smjesa. Koncentrični cilindri su obično izrađeni od borosilikatnog stakla, koje je propusno za UV zračenje. Na slici 2.5. su prikazane različite izvedbe fotokatalitičkog reaktora.<sup>22</sup>



**Slika 2.5.** Fotokatalitički reaktori. (A) anularni reaktor za velika vremena zadržavanja, (B i C) anularni reaktor za mala vremena zadržavanja, (D) višecijevni reaktor s paralelnim tokom, (E i F) višecijevni reaktor sa serijskim tokom.

Anularni reaktor najčešće se koristi u fotokatalizi, jer predstavlja jednu od najučinkovitijih izvedbi reaktora za fotokatalitičku primjenu. Njegove prednosti uključuju jednostavnu konstrukciju, jednoliko raspršivanje svjetla na površini fotokatalizatora i unutar njega, te dobar kontakt između reaktanta i katalizatora.<sup>23</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimenti su provedeni u anularnom fotokatalitičkom reaktoru sa imobiliziranim slojem katalizatora. Kao katalizator je korišten komercijalni  $\text{TiO}_2$ , P-25, koji se sastoji od 25% rutila i 75% anataza. Komercijalni fotokatalizator  $\text{TiO}_2$  osvjetljava se UV-C lampom i dobiven je UV-C tretirani  $\text{TiO}_2$  (u nastavku UVC-  $\text{TiO}_2$ ). Postupak pripreme UVC- $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora opisan je u nastavku rada. Imobilizirani sloj UVC- $\text{TiO}_2$  nanesen je na mrežice od staklenog vlakna ili na staklena roving vlakna (u nastavku nosač) dimenzija 17,5 x 15,5 cm uz peroksotitanatnu kiselinu korištenu kao vezivo.

U tablici 3.1. navedene su kemikalije koje su korištene u eksperimentalnom dijelu i njezini proizvođači.

**Tablica 3.1.** Popis korištenih kemikalija

<b>Kemikalija</b>	<b>Proizvođač</b>
Aeroxide $\text{TiO}_2$ P-25	Evonik
Imidaklopid Boxer 200 SL	Chromos Agro
CCR 200N (N- $\text{TiO}_2$ )	Cinkarna Celje
Peroksotitanatna kiselina	Cinkarna Celje
Acetonitril	Fischer Scientific
Mravlja kiselina 89-91% čistoće	MERCK

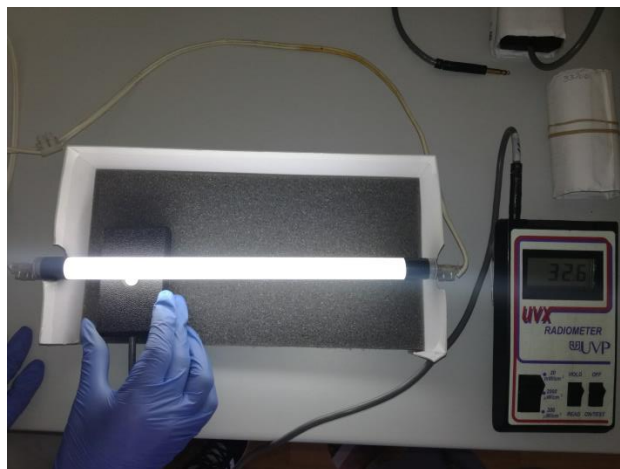
### 3.1. Opis eksperimentalnog sustava

Eksperiment s UVC-TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorom imobiliziranim na mrežice od staklenog vlakna proveden je u anularnom fotoreaktoru koji je izrađen od borosilikatnog stakla. Borosilikatno staklo je materijal koji je dobro propustan za UV zračenje. Izvor zračenja je postavljen u kvarcnu kivetu unutar fotoreaktora radi ravnomjernog osvjetljavanja reaktorskog prostora. Fotoreaktor je tijekom provođenja eksperimenata obložen aluminijskom folijom kako bi se smanjio gubitak zračenja. Reakcijska otopina imidakloprida je recirkulirala unutar reaktorskog prostora pomoću pumpe koja je spojena na otvore za prolaz reakcijske smjese. Protok recirkulacije reakcijske smjese kroz reaktor podešen je rotametrom. Temperatura unutar reaktora održavana je pomoću vode koja je cirkulirala kroz plašt i čija je temperatura podešavana na termostatu. pH vrijednost reakcijske smjese mjerena je pomoću pH metra na početku i na kraju provedenog fotokatalitičkog eksperimenta. Intenzitet zračenja mjeren je UVX radiometrom. Ovisno o izvoru zračenja korišteni su UVX-36 senzor za UV-A i UVX-25 senzor za UV-C zračenje.

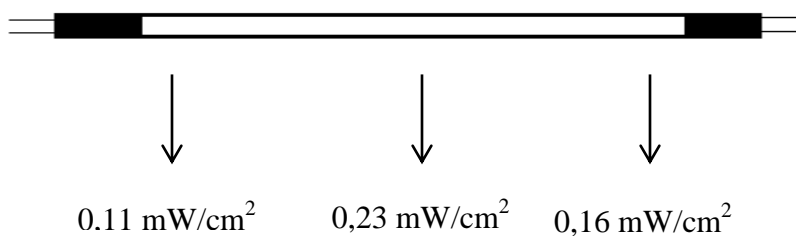


**Slika 3.1.** UVP UVX radiometar korišten za mjerenje intenziteta zračenja

Tijekom mjerenja korištena je komercijalna *Arcadia natural sunlight* lampa koja emitira sunčevo zračenje (10% UV-A, 2% UV-B, 8 W). Postupak mjerenja intenziteta zračenja pomoću radiometra prikazan je na slici 3.2. Rezultati mjerenja dani su na slici 3.3.

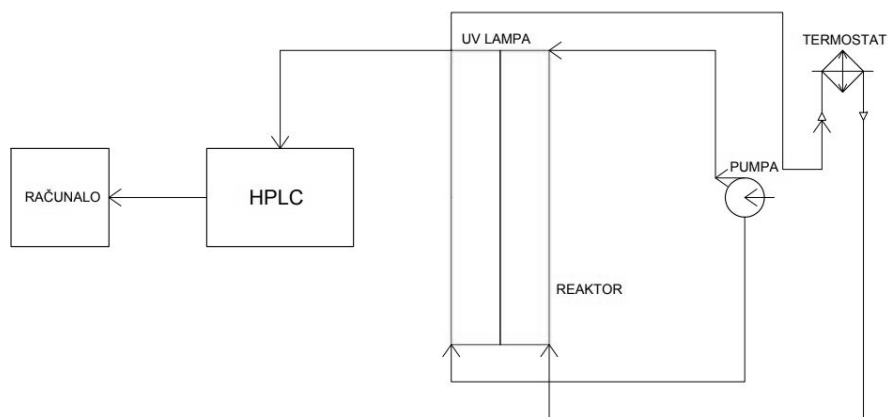


**Slika 3.2.** Mjerenje intenziteta zračenja



**Slika 3.3.** Rezultati mjerenja intenziteta UV-A zračenja po dužini *Arcadia natural sunlight lampe*

Na slici 3.4. prikazana je shema eksperimentalnog sustava, dok su reakcijski uvjeti navedeni u tablici 3.2.



**Slika 3.4:** Shema reakcijskog sustava

**Tablica 3.2.** Reakcijski uvjeti

<b>Početna koncentracija imidakloprida, <math>c_0</math></b>	10 mg/L
<b>Izvedba katalizatora</b>	Imobilizirani sloj
<b>Masa katalizatora, m</b>	0,3327-1,3249 g
<b>Izvor zračenja</b>	Arcadia, 8W (10% UV-A, 2% UV-B, ostatak se odnosi na vidljiv dio spektra)
<b>Temperatura, <math>T</math></b>	30-40 °C
<b>Protok recirkulacije, <math>Q_R</math></b>	1,4 L/min

Tijekom mjerenja ispitan je utjecaj različitih radnih uvjeta na brzinu razgradnje imidakloprida, kao što su ukupna masa/debljina sloja fotokatalizatora nanesenog na nosač, pH otopine, broj ciklusa tijekom kojih su se provodili eksperimenti (dva ciklusa), te tip/sastav fotokatalizatora (UVC-TiO<sub>2</sub> i N-TiO<sub>2</sub>).

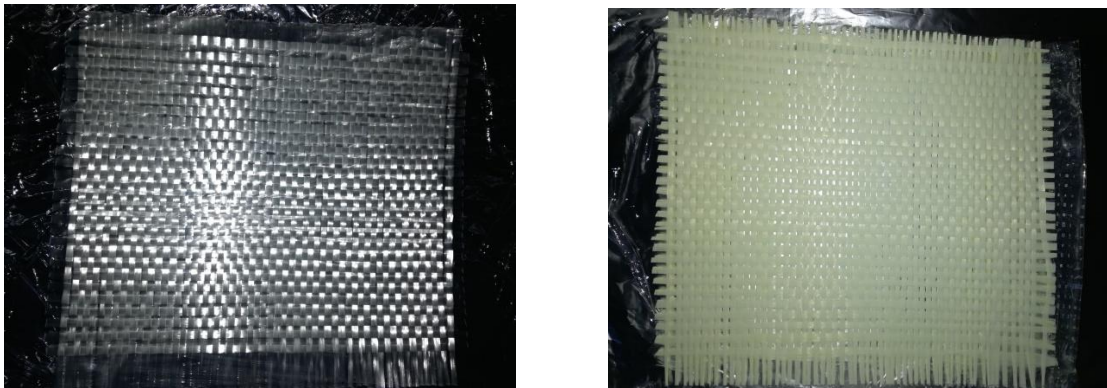


**Slika 3.5.** Eksperimentalni sustav



### 3.2. Imobilizacija TiO<sub>2</sub> na mrežice od staklenog vlakna (nosač)

U tikvici je pripremljena otopina masene koncentracije 20 kg/m<sup>3</sup> otapanjem komercijalnog TiO<sub>2</sub> P-25 u destiliranoj vodi. Suspenzija katalizatora je potom osvjetljavana UV-C lampom 60 minuta u reaktoru, uz miješanje pomoću magnetske mješalice. Nakon osvjetljavanja pH otopine podešen je na pH < 3 u cilju taloženja katalizatora. Nakon toga provedeno je dekantiranje i istaloženi UVC-TiO<sub>2</sub> stavljen je na sušenje. Nakon sušenja TiO<sub>2</sub> koji je prethodno podvrgnut djelovanju UV-C zračenja i peroksotitanatna kiselina (vezivo) pomiješani su u tikvici te je tako dobivena suspenzija fotokatalizatora u vezivu nanosena pomoću kista na nosač. Mrežica prije i nakon nanošenja suspenzije prikazana je na slici 3.6.



**Slika 3.6.** Mrežica od staklenog vlakna prije nanošenja suspenzije (lijevo) i nakon nanošenja suspenzije (desno)

Nosači katalizatora vagani su prije i nakon imobilizacije TiO<sub>2</sub>. Procijenjeno je (navedeno dolje) da maseni udio TiO<sub>2</sub> u imobiliziranom sloju iznosi 4,90 %.

$$m(\text{TiO}_2 \text{ P-25})=2,5002 \text{ g}$$

$$m(\text{TiO}_2 \text{ P-25+vezivo})=51,0727 \text{ g}$$

$$W(\text{TiO}_2 \text{ P-25, vezivo})=100 * \frac{m(\text{TiO}_2 \text{ P-25})}{m(\text{TiO}_2 \text{ P-25+vezivo})} = 100 * \frac{2,5002 \text{ g}}{51,0727 \text{ g}} = 4,90 \%$$

Procijenjene mase imobiliziranog  $\text{TiO}_2$  na nosaču dane su u tablici 3.3.

**Tablica 3.3.** Vrijednosti masa nanesenih slojeva i masa imobiliziranog  $\text{TiO}_2$  za pojedini broj slojeva katalizatora

Broj slojeva katalizatora	Masa nanesenog sloja, g	Masa imobiliziranog $\text{TiO}_2$ , g
1	0,3327	0,0163
2	0,7062	0,0346
3	1,0278	0,0504
4	1,3249	0,0649

### 3.3. Postupak provođenja fotokatalitičkih eksperimenata

Nosač sa imobiliziranim slojem katalizatora pričvršćen je na stalak od nehrđajućeg čelika (slika 3.7) te je centralno postavljen unutar reaktora. Pripremljena je otopina imidakloprida u ultračistoj vodi početne koncentracije 10 mg/L i unesena u reaktor. U vremenu od 30 minuta provedena je recirkulacija reakcijske smjese kroz reaktor u mraku (bez upaljene lampe) da se uspostavi adsorpcijska ravnoteža. Nakon toga uključen je ranije spomenuti izvor svjetlosti/pobude fotokatalizatora. Nakon paljenja lampe reakcijska otopina je osvijetljavana tijekom vremena od 4 sata te su periodički prikupljeni i analizirani uzorci reakcijske otopine na tekućinskom kromatografu visoke djelotvornosti (HPLC).



**Slika 3.7.** Mrežica od staklenog vlakna na stalku

### 3.4. Tekućinsko-kromatografska analiza (HPLC)

Tekućinska kromatografska analiza je tehnika koja se uspješno primjenjuje za odjeljivanje te kvalitativno i kvantitativno određivanje organskih spojeva u kapljevitoj fazi.

Osnovni konstrukcijski dijelovi u HPLC kromatografu su: rezervoar za otapala pokretne faze, pumpa, injektor, predkolona, kolona za odjeljivanje i detektor. Pumpa služi za ubacivanje pokretne faze pod visokim tlakom i stalnom brzinom u kolonu. Uzorak se unosi mikrolitarskom špricom kroz ventil u sustav za injektiranje, tzv. petlju u kojoj se održava tlak. Zakretanjem ventila otapalo prolazi kroz injektor te sa sobom unosi uzorak u kolonu. Kolona je najčešće cijev izrađena od nehrđajućeg čelika, a punjenje kolone je fino usitnjeni materijal prevučen stacionarnom fazom. Detektori prate značajke pokretne ili otopljene tvari. Za otopljenu tvar prate se njene karakteristike kao što su apsorpcija u UV/Vis ili IR području, fluorescencija ili struja na elektrodi. Detektori s diodnim nizom omogućuju snimanje cijelog spektra eluiranog sastojka u UV/Vis području. ApSORBANCija se snima u ovisnosti o vremenu zadržavanja i o valnoj duljini.

U tablici 3.4. prikazani su uvjeti kromatografske analize.

**Tablica 3.4.** Uvjeti kromatografske analize

<b>Kolona</b>	Agilent Zorbax SB-C18
<b>Veličina čestica</b>	5 $\mu\text{m}$
<b>Dimenzije kolone</b>	46 x 250 mm
<b>Valna duljina detektora</b>	254 nm
<b>Mobilna faza</b>	(30/70) ACN/H <sub>2</sub> O, 0,3 % HCOOH
<b>Protok kroz sustav</b>	1 mL/min
<b>Radna temperatura kolone</b>	40 °C
<b>Volumen injektiranja</b>	100 $\mu\text{L}$
<b>Trajanje analize</b>	10 min
<b>Tlak u koloni</b>	66 bar

Na slici 3.8. prikazan je HPLC uređaj koji je korišten za analizu uzoraka imidakloprida.



**Slika 3.8.** HPLC uređaj, (*Shimadzu LC-20 AT*)

### **3.5. Karakterizacija fotokatalizatora rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD)**

Rendgenska difrakcijska analiza je metoda koja se koristi za istraživanje strukture materijala gdje se zraka rendgenskog zračenja usmjerava na ravnu površinu fino usitnjenog materijala koji je smješten u nosač katalizatora. Intenzitet rendgenskog zračenja koji je difraktiran s uzorka mjeri se u ovisnosti o kutu difrakcije i dobiveni podaci daju informacije o strukturi materijala od kojih se uzorak sastoji. Ovom analizom moguće je utvrditi razmještaj atoma u kristalu kao i njihove kemijske veze te neposredno dobiti kvantitativne i kvalitativne informacije o uzorku.

Uzorci su karakterizirani rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) na uređaju Shimadzu, XRD-6000 uz  $\text{CuK}\alpha$  zračenje.

### 3.6. Karakterizacija fotokatalizatora difuznom refleksijskom spektrometrijom (DRS)

Difuznom refleksijskom spektrometrijom analiziraju se optička svojstva materijala. Ne postoji teorijsko rješenje problema difuzne refleksije. Za rješavanje koristi se Kubelka-Munk teorija. Fenomen difuzne refleksije pretpostavlja da je upadno i raspršeno zračenje savršeno difuzno, pri čemu se promatraju samo dva suprotna smjera toka svjetlosti, a intenzitet zračenja se mijenja samo duž jedne osi. Kubelka i Munk su predložili da se raspršenje i apsorpcija opišu diferencijalnom jednačinom kao proces prvog reda iz koje se dobiju analitički izrazi za refleksiju  $R$  i propusnost  $T$ .<sup>24</sup>

Zabranjena zona  $E_{bg}$  se odrediti na temelju ovisnosti  $[F(R\infty)hv]^2$  pomoću sljedećeg izraza:

$$[F(R\infty)hv]^2 = C_2(hv - E_{bg}) \quad (11)$$

Taucovom metodom se određuje energija zabranjene zone iz UV/Vis difuznog refleksijskog spektra. Postupak određivanja temelji se na inačici jednačine (11), tj.:

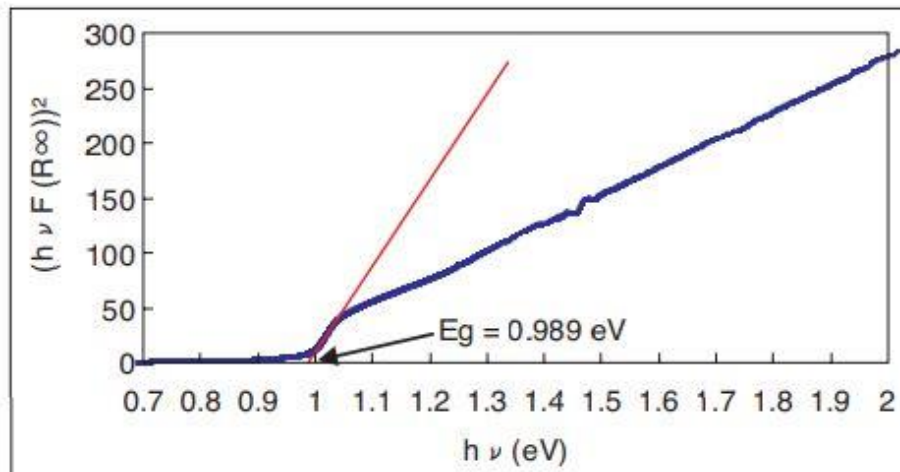
$$(hv\alpha)^{(1/n)} = A(hv - E_{bg}) \quad (12)$$

Difuzni refleksijski spektar se transformira u Kubelka-Munk funkciju,  $F(R\infty)$  koja je proporcionalna apsorpcijskom koeficijentu  $\alpha$ . Apsorpcijski koeficijent u jednačini (12) zamjenjem je sa  $F(R\infty)$  te slijedi:

$$(hvF(R\infty))^{(1/n)} = A(hv - E_{bg}) \quad (13)$$

Zatim se grafički prikazuje ovisnost funkcije  $(hvF(R\infty))^{(1/n)}$  o  $hv$ . Vrijednost  $hv$  izražava se u eV. Vrijednost  $n$  ovisi o vrsti prijelaza do kojeg dolazi u zabranjenoj zoni. Vrijednost za direktni prijelaz je  $n=1/2$ , za indirektni  $n=2$ .

Vrijednost energije zabranjene zone dobiva se ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje ovisnosti  $(hvF(R\infty))^{(1/n)}$  o  $hv$ , a vrijednost  $hv$  na sjecištu ekstrapoliranog pravca i osi  $x$  predstavlja vrijednost energije zabranjene zone (slika 3.9.).<sup>24</sup>



**Slika 3.9.** Grafički prikaz ovisnosti  $h\nu - (h\nu F(R_\infty))^{(1/n)}$  za  $\text{CuGaSe}_2$ <sup>24</sup>

Iz vrijednosti energije zabranjene zone može se dobiti granična valna duljina za aktiviranje fotokatalizatora pomoću sljedećeg izraza:<sup>24</sup>

$$h\nu = \frac{1239,7}{\lambda} \quad (14)$$

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

*Fotokatalitička razgradnja imidakloprida na imobiliziranom sloju TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora- uvid u kinetičku analizu i modeliranje izučavanog sustava*

Kao što je rečeno u uvodnom dijelu, opći cilj ovog rada bio je ispitati fotokatalitičku razgradnju imidakloprida, izabranog kao predstavnika neonikotinoidnih insekticida. Reakcija je provedena izotermno pri sobnoj temperaturi u anularnom fotokatalitičkom reaktoru s recirkulacijom reakcijske smjese. Recirkulacija reakcijske smjese u anularnoj izvedbi reaktora neophodna je da bi se osigurao zadovoljavajući kontakt fotokatalizatora, reakcijske smjese i izvora pobude, odnosno učinkovita aktivacija imobiliziranog sloja fotokatalizatora. Za pobudu/aktivaciju korištena je komercijalna *Arcadia natural sunlight* lampa snage 8W koja emitira sunčevo zračenje (10% UV-A, 2% UV-B i ostatak vidljivi dio spektra). Specifični ciljevi ovog rada uključivali su: a) predlaganje kinetičkog i reaktorskog modela s ciljem analize i modeliranja izučavanog eksperimentalnog sustava, procjene ključnih parametara modela i ocjene prihvatljivosti predloženog modela i b) modifikaciju komercijalnog TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora s ciljem njegove učinkovite primjene u uvjetima koji emitiraju sunčevo zračenje.

S ciljem razvoja kinetičkog i reaktorskog modela kojim bi se opisao izučavani sustav provedeno je testiranje na model kotlastog reaktora kako bi se provjerila prikladnost takvog jednostavnog modela za opis fotokatalitičke razgradnje imidakloprida. U nastavku su navedeni reaktorski model kotlastog reaktora i Langmuir-Hinshelwoodov mehanistički kinetički model koji su bili polazna točka pri opisivanju prethodno navedenog fotokatalitičkog sustava.

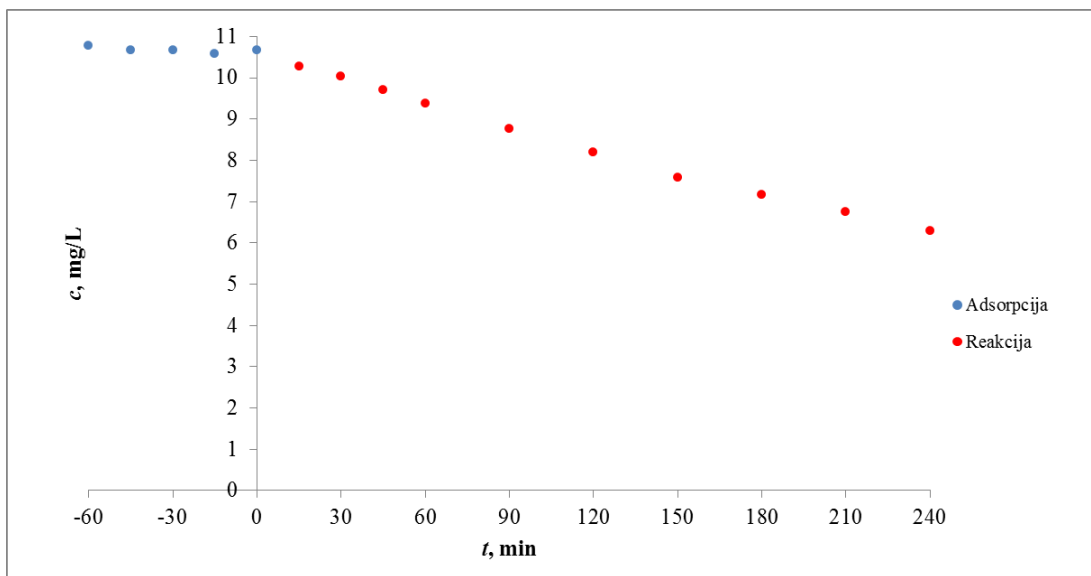
Reaktorski model:

$$r_l V = -\frac{dc_l}{dt} \quad (15)$$

Langmuir-Hinshelwoodov mehanistički kinetički model:

$$r_I = \frac{kK_{ad}c_I}{1 + K_{ad}c_I} \quad (16)$$

Iz slike 4.1. je vidljivo da se koncentracija imidakloprida u reaktoru u uvjetima bez prisutnosti izvora pobude neporedno prije pokretanja fotoreakcije nije značajnije promjenila, što ukazuje na relativno malu ravnotežnu adsorpciju reaktanta na površini fotokatalitičkog sloja. Prema tome, moguće je uvesti prividnu konstantu reakcije ( $k_{app}$ ) pod pretpostavkom da adsorpcija ne utječe značajno na ukupnu brzinu reakcije. Pritom prividna konstanta reakcije zamjenjuje ravnotežnu konstantu adsorpcije i pripadajuću konstantu brzine reakcije.



**Slika 4.1.** Adsorpcija i fotorazgradnja imidakloprida na fotokatalizatoru

$$K_{ad}c_I \ll 1 \quad (17)$$

$$kK_{ad} = k_{app} \quad (18)$$

Uz prethodno navedene pretpostavke, kinetički model poprima sljedeći oblik:

$$r_I = k_{app}c_I \quad (19)$$

gdje je



$$kK_{ad}c_I = k_{app}c_I \quad (20)$$

a  $k_{app}$  se može zamijeniti s  $k$  radi jednostavnijeg pisanja u nastavku ovog rada.

Izjednačavanjem kinetičkog i reaktorskog modela:

$$-\frac{dc_I}{dt} = kc_I \quad (21)$$

$$-\frac{dC_I}{C_I} = kdt \quad (22)$$

$$-\int_{c_{I0}}^{c_I} \frac{dc_I}{c_I} = k \int_0^t dt \quad (23)$$

Integriranjem jednadžbe (23) se dobiva:

$$-\ln \frac{c_I}{c_{I0}} = kt \quad (24)$$

a nakon antilogaritmiranja slijedi:

$$\frac{c_I}{c_{I0}} = e^{-kt} \quad (25)$$

Konstanta brzine reakcije,  $k$ , računa se iz jednadžbe (25), odnosno  $k$  se može odrediti grafički iz nagiba pravca koji prikazuje ovisnosti  $\frac{c_I}{c_{I0}}$  o vremenu zračenja/pobude kemijske reakcije.

Modelom se pokušava predvidjeti kinetika reakcije, a ocjena prihvatljivosti predloženog modela najčešće se određuje na temelju odstupanja eksperimentalnih vrijednosti od teorijskih vrijednosti predviđenih modelom. Pritom korijen srednjeg kvadratnog odstupanja, SD predstavlja odstupanje

teorijskih vrijednosti predviđenih modelom od eksperimentalnih vrijednosti. SD se računa iz izraza:

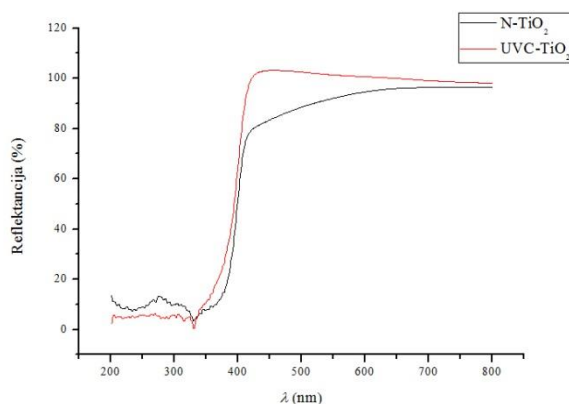
$$SD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_{\text{exp},i} - y_{\text{teor},i})^2} \quad (26)$$

gdje je:

$$y = \frac{c_I}{c_{I0}} \quad (27)$$

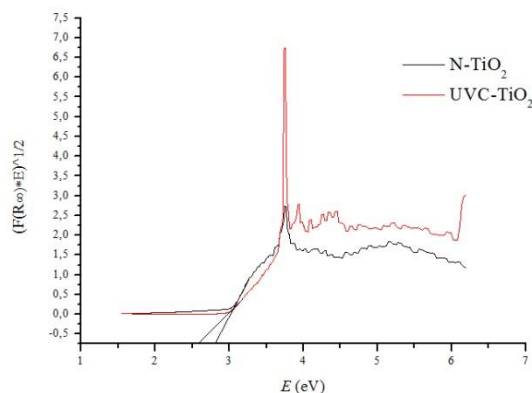
#### 4.1. XRD i DRS analiza modificiranih fotokatalizatora (UVC-TiO<sub>2</sub> i N-TiO<sub>2</sub>)

Na slici 4.2. prikazani su UV/Vis DRS spektri za dušikom dopirani TiO<sub>2</sub> (N-TiO<sub>2</sub>) i TiO<sub>2</sub> prethodno izložen djelovanju UV-C zračenja (UVC-TiO<sub>2</sub>) koji su snimljeni na spektrofotometru u području valnih duljina 200-800 nm. Vidljivo je da uzorci posve adsorbiraju pri nižim valnim duljinama (UV područje) i vrijednost refleksije je približno jednaka nuli, ali vrijednost refleksije raste prema većim valnim duljinama.



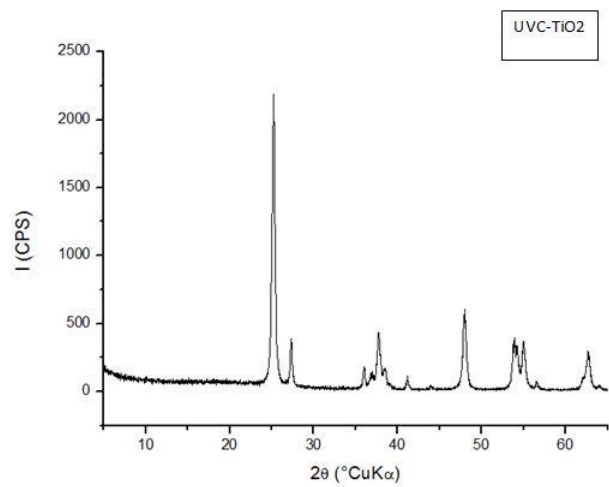
Slika 4.2. UV/Vis DRS spektri N-TiO<sub>2</sub> i UVC-TiO<sub>2</sub>

Na slici 4.3. prikazane su krivulje ovisnosti  $(F(R_\infty)*E)^{1/2}$  za N-TiO<sub>2</sub> i UVC-TiO<sub>2</sub> o  $E$  izraženoj u eV za indirektni prijelaz. Iz dobivenih krivulja određene su vrijednosti  $E_{bg}$  za N-TiO<sub>2</sub> i UVC-TiO<sub>2</sub>. Vrijednost  $E_{bg}$  za UVC-TiO<sub>2</sub> je iznosila 2,6 eV, a za N-TiO<sub>2</sub> 2,8 eV. Iz izraza (14) određena je granična valna duljina aktivacije fotokatalizatora UVC-TiO<sub>2</sub> i N-TiO<sub>2</sub>. Dobivene su valne duljine  $\lambda=476,81$  nm za UVC-TiO<sub>2</sub> te valna duljina  $\lambda=442,75$  nm za N-TiO<sub>2</sub>. Osvjetljavanjem UV-C lampom postignuto je smanjenje energije zabranjene zone sa valne duljine  $\lambda=387,40$  nm za komercijalni TiO<sub>2</sub> na  $\lambda=476,81$  nm za UV-C tretirani TiO<sub>2</sub>. Vrijednosti nam ukazuju da je UV-C tretirani TiO<sub>2</sub> aktivniji u odnosu na komercijalni TiO<sub>2</sub> te da se osvjetljavanjem UV-C zračenjem može utjecati na aktiviranje TiO<sub>2</sub> u vidljivom dijelu spektra.

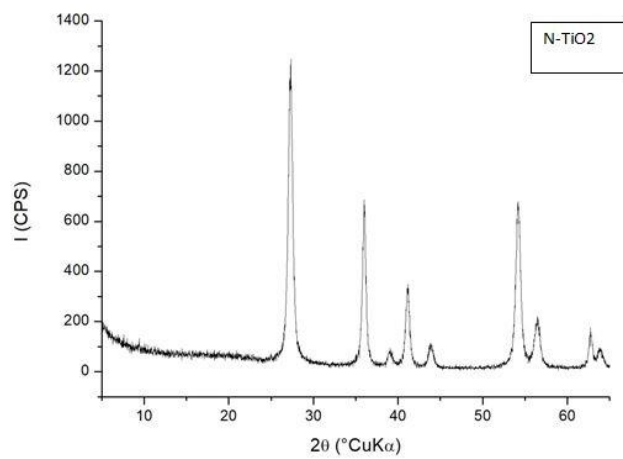


**Slika 4.3.** Ovisnost  $(F(R_\infty)*E)^{1/2}$  N-TiO<sub>2</sub> i UVC-TiO<sub>2</sub> o  $E$

Na slici 4.4. i 4.5. prikazani su difraktogrami uzoraka N-TiO<sub>2</sub> i UVC-TiO<sub>2</sub> koji su dobiveni metodom rendgenske difrakcije. Iz difraktograma je vidljivo da su dobiveni isti signali UVC-TiO<sub>2</sub>, kao i za N-TiO<sub>2</sub>, što može ukazivati da provedeni postupci modifikacije TiO<sub>2</sub>, tj. dopiranje dušikom (N-TiO<sub>2</sub>) i prethodno izlaganje fotokatalizatora UV-C zračenju (UVC-TiO<sub>2</sub>) nisu doveli do promjene u osnovnoj strukturi TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora ili su promjene minimalne, pa se ne mogu detektirati primjenom rendgenske difrakcije.



**Slika 4.4.** Difraktogram uzorka UVC-TiO<sub>2</sub>

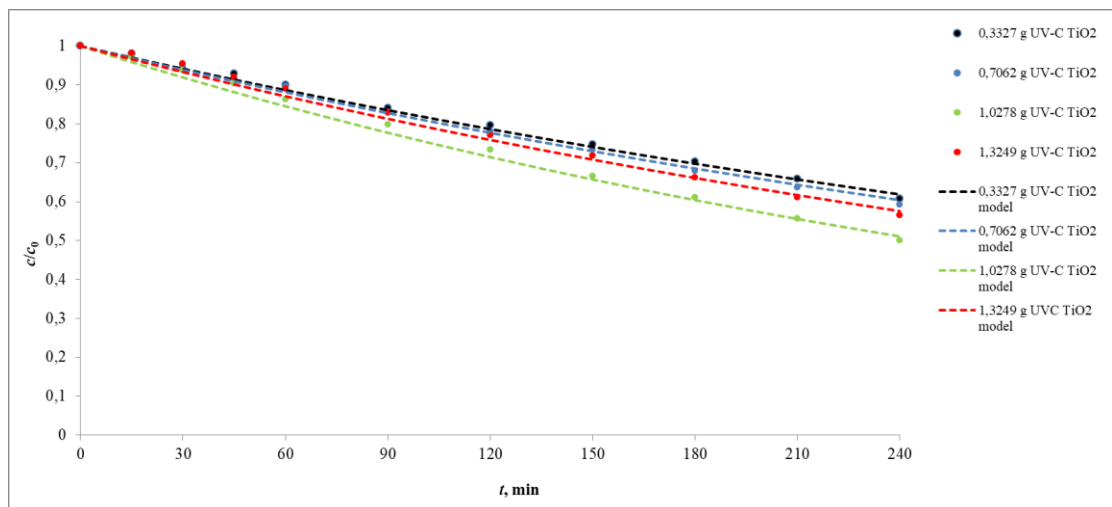


**Slika 4.5.** Difraktogram uzorka N-TiO<sub>2</sub>

## 4.2. Razgradnja imidakloprida

### *Utjecaj mase/debljine fotokatalitičkog sloja na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida*

Na slici 4.6. su prikazani rezultati razgradnje imidakloprida tijekom vremena za različit broj/masu nanesenih slojeva katalizatora. Kao što je navedeno u eksperimentalnom dijelu, na mrežice od staklenog vlakna nanesena su 1-4 sloja  $\text{TiO}_2$ , a eksperimenti su provedeni uz uporabu *Arcadia natural sunlight* lampe snage 8W. Iz grafičkog prikaza danog na slici 4.6. vidljivo je da masa katalizatora ne utječe značajno na ukupnu brzinu fotokatalitičke razgradnje, što ukazuje da se reakcija vjerojatno provodi isključivo na vanjskoj površini fotokatalitičkog sloja, te da nema izraženog utjecaja otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom kroz fotokatalitički sloj. S obzirom da s porastom ukupne mase fotokatalitičkog sloja od 0,3327 do 1,3249 g (a time i debljine fotokatalitičkog sloja) ne dolazi do značajne promjene u brzini razgradnje može se zaključiti da na površini fotokatalizatora postoji dovoljan broj fotokatalitički aktivnih centara neophodnih za uspješno provođenje reakcije razgradnje. Karakteristične konstante brzine reakcije,  $k$ , korijena srednjeg kvadratnog odstupanja, SD i pripadajuće konverzije nakon provedenih 240 minuta razgradnje navedene su u tablici 4.1. Iako postoje vrlo mala odstupanja u dobivenim vrijednostima, može se uočiti da su najbolji rezultati dobiveni uz 3 sloja fotokatalizatora, odnosno uz masu fotokatalizatora od 1,0278 g. Neznatno smanjenje konstante brzine fotorazgradnje pri masi od 1,3249 g može se pripisati manjim difuzijskim ograničenjima ili promjenama u strukturi sloja, međutim to je potrebno eksperimentalno potvrditi dodatnim karakterizacijama fotokatalizatora.

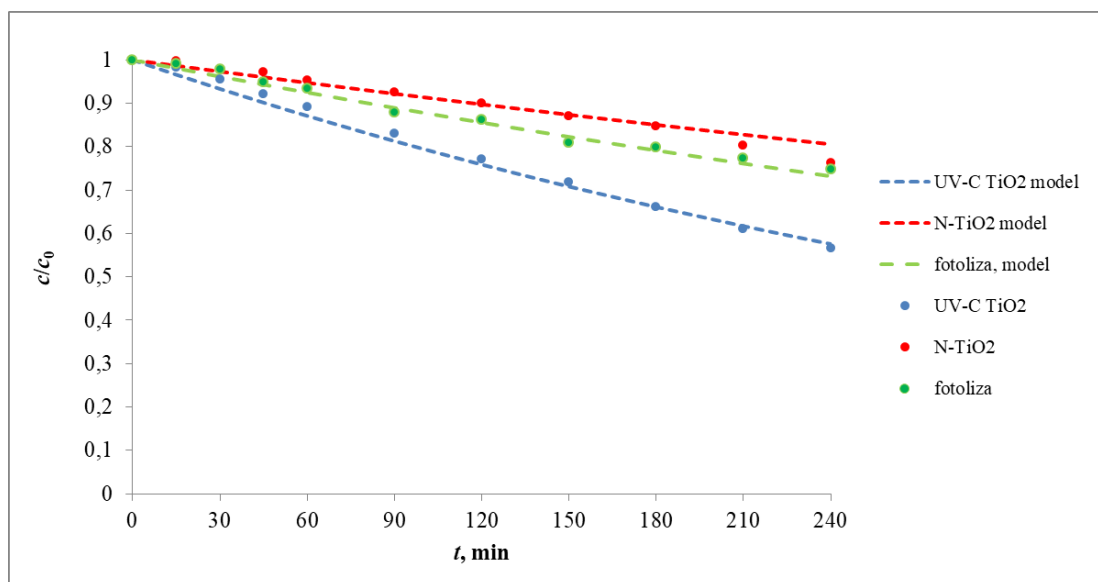


**Slika 4.6.** Utjecaj mase fotokatalitičkog sloja na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida uz primjenu *Arcadia natural sunlight* lampe ( $c_{10}=10$  mg/L,  $Q_R=1,4$  L/min,  $m(\text{TiO}_2)=0,3327-1,3249$ g)

**Tablica 4.1.** Utjecaj mase fotokatalitičkog sloja na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida uz primjenu *Arcadia natural sunlight* lampe

Broj slojeva	1	2	3	4
masa sloja (TiO <sub>2</sub> +vezivo)/g	0,3327	0,7062	1,0278	1,3249
procijenjena masa TiO <sub>2</sub> u sloju/g	0,0163	0,0346	0,0504	0,0649
gubitak mase tijekom reakcije/ %	15,9	19,23	18,5	15,94
$k \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$	2	2,1	2,8	2,3
$SD \cdot 10^3$	2,686	2,760	4,360	4,216
$X_A$ (%) (240 min)	39,30	40,73	49,90	43,48

### Usporedba N-TiO<sub>2</sub> i UVC-TiO<sub>2</sub> katalizatora



**Slika 4.7.** Usporedba učinkovitosti N-TiO<sub>2</sub> i UVC-TiO<sub>2</sub> katalizatora ( $c_{10}= 10\text{mg/L}$ ,  $Q_R=1,4$  L/min,  $m(\text{UV-C TiO}_2)=1,3249$  g,  $m(\text{N-TiO}_2)=1,2102$  g)

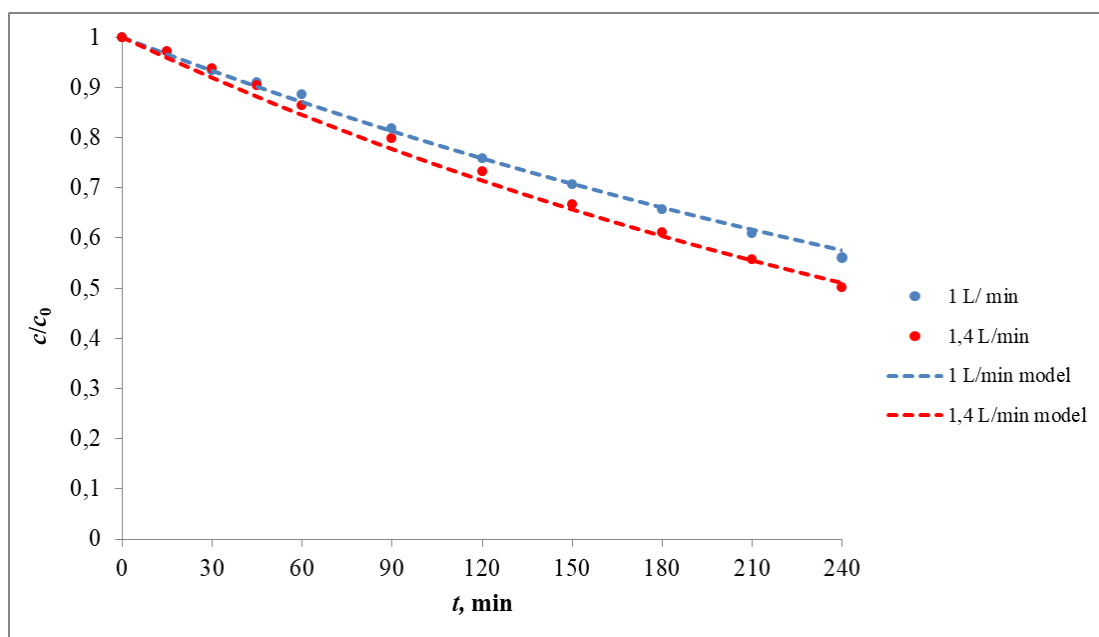
Na slici 4.7. dana je usporedba N-TiO<sub>2</sub> i UVC-TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora. Pritom su na nosač nanosena 4 sloja UVC- TiO<sub>2</sub> i N-TiO<sub>2</sub> katalizatora pri čemu su dobivene približno iste mase. Na temelju dobivenih rezultata te iz vrijednosti konstanti brzina (tablica 4.2.) može se zaključiti da je brzina razgradnje imidakloprida veća uz primjenu UVC-TiO<sub>2</sub> u odnosu na imobilizirani sloj N-TiO<sub>2</sub>. Prema tome, može se zaključiti da je prethodna obrada TiO<sub>2</sub> s UV-C rezultirala boljim rezultatima, dok dopiranje TiO<sub>2</sub> s dušikom u našem sustavu nije dovelo do očekivanog povećanja učinkovitosti fotokatalizatora u vidljivom dijelu spektra.

**Tablica 4.2.** Usporedba N-TiO<sub>2</sub> i UVC-TiO<sub>2</sub> katalizatora

	UVC-TiO <sub>2</sub>	N-TiO <sub>2</sub>
masa sloja/g	1,3249	1,2102
procijenjena masa TiO <sub>2</sub> u sloju/g	0,0649	0,0593
gubitak mase tijekom reakcije/ %	15,94	8,85
$k \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$	2,30	0,90
$SD \cdot 10^3$	4,216	4,858
$X_A$ (%) (240 min)	43,48	23,75

### Utjecaj protoka recirkulacije reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida

Na slici 4.8. prikazan je utjecaj protoka recirkulacije reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida uz primjenu *Arcadia natural sunlight* lampe snage 8 W. Vidljivo je da s povećanjem protoka dolazi do vrlo malog povećanja razgradnje imidakloprida. Zbog ograničenog rada pumpe eksperimenti su provedeni pri relativno uskom rasponu protoka, tj. protocima od 1 L/min i 1,4 L/min. U skladu sa teorijskim saznanjima s promjenom hidrodinamike, tj. s povećanjem protoka dolazi do smanjenja otpora prijenosu tvari međufaznom difuzijom te reaktant učinkovitije reagira s adsorbiranim radikalima na površini fotokatalizatora, što rezultira boljom razgradnjom modelne molekule.



**Slika 4.8.** Utjecaj protoka recirkulacije reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida uz primjenu *Arcadia natural sunlight* lampe ( $c_{0I}=10$  mg/L,  $Q_{R1}=1,4$  L/min,  $Q_{R2}=1$  L/min,  $m(\text{TiO}_2)=0,8581-0,8264$ g).

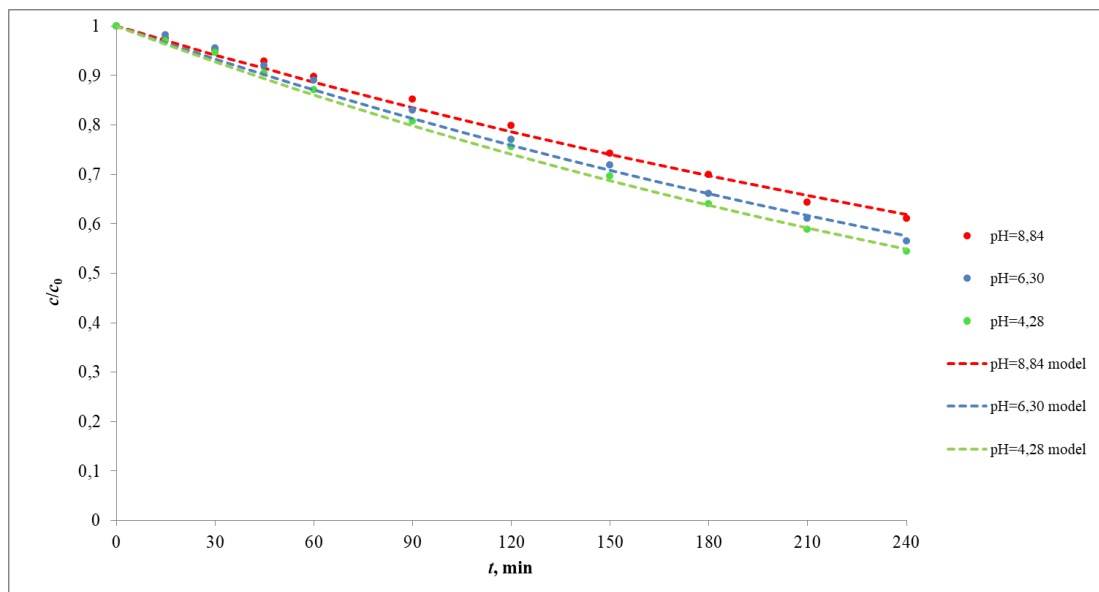


**Tablica 4.3.** Utjecaj protoka recirkulacije reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida

	$Q_{R1}=1 \text{ L/min}$	$Q_{R2}=1,4 \text{ L/min}$
<b>masa sloja /g</b>	0,8581-0,8264	
<b>procijenjena masa TiO<sub>2</sub> u sloju/g</b>	0,042-0,040	
<b>gubitak mase tijekom reakcije/ %</b>	≈10	
<b><math>k \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}</math></b>	2,30	2,80
<b><math>SD \cdot 10^3</math></b>	2,390	4,360
<b>X<sub>A</sub> (%) (240 min)</b>	43,92	49,90

### Utjecaj promjene pH na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida

U ovom radu fotokatalitička razgradnja praćena je pri različitim vrijednostima pH otopine (4,28; 6,30; 8,84). pH otopine podešavan je dodavanjem 1M otopina  $H_2SO_4$  i  $NaOH$ . Dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.9. Kao što se može vidjeti najbolji rezultati postignuti su u kiselim uvjetima, tj. pri  $pH=4,28$ , a najlošiji u lužnatim uvjetima, tj. pri  $pH=8,84$ . Iz teorije je poznato da pH otopine može utjecati na naboj na površini fotokatalizatora ili može rezultirati protoniranjem odnosno deprotoniranjem modelne komponente koja se razgrađuje. O tome će također zavistiti elektrostatske interakcije između površine fotokatalizatora, reaktanta/reaktanata i prisutnih radikala što utječe kako na kinetiku adsorpcije, tako i na brzinu razgradnje. Prema literaturi, za komercijalni  $TiO_2$  fotokatalizator izoelektrična točka iznosi približno 6,25 te pri nižim pH vrijednostima dobiva pozitivni, a pri višim pH vrijednostima negativni naboj.



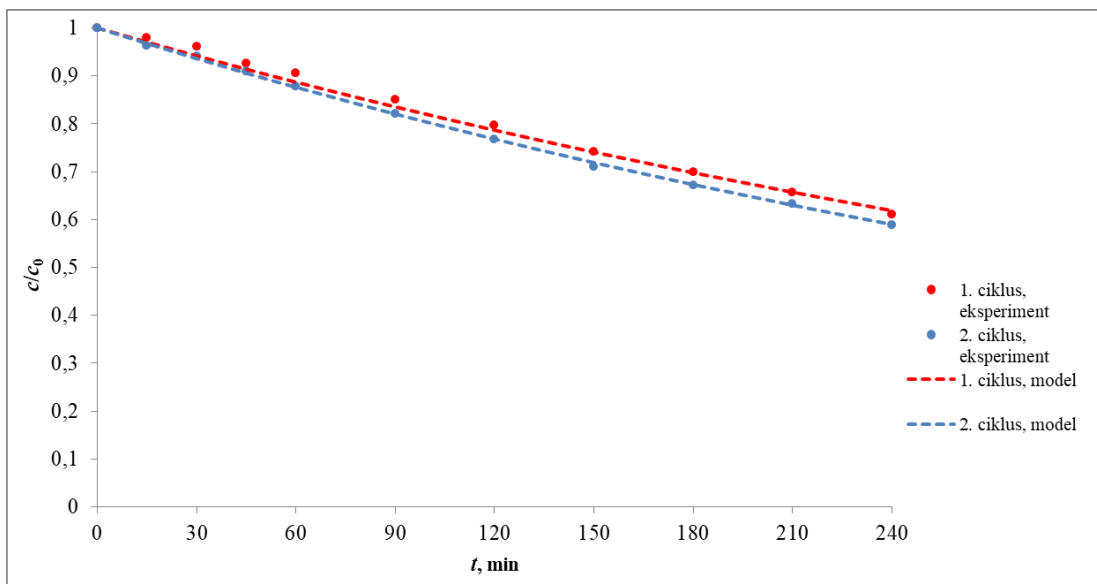
**Slika 4.9.** Utjecaj promjene pH na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida ( $c_{I0}=10$  mg/L,  $Q_R=1,4$  L/min,  $pH=8,84$ ;  $pH=6,30$ ;  $pH=4,28$ )

**Tablica 4.4.** Utjecaj promjene pH na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida

	<b>pH=4,28</b>	<b>pH=6,30</b>	<b>pH=8,84</b>
<b>masa sloja (TiO<sub>2</sub>+vezivo)/g</b>	1,3249	1,5827	1,2766
<b>procijenjena masa TiO<sub>2</sub> u sloju/g</b>	0,0649	0,0776	0,0626
<b>gubitak mase tijekom reakcije/ %</b>	24,62	15,94	23,11
<b>k*10<sup>3</sup>/min<sup>-1</sup></b>	2,50	2,30	2,00
<b>SD*10<sup>3</sup></b>	2,97	4,22	3,07
<b>X<sub>A</sub> (%) (240 min)</b>	45,62	43,48	38,95

***Testiranje stabilnosti i aktivnosti fotokatalizatora nakon ponovljenih mjerenja***

Na slici 4.10. prikazani su rezultati dobiveni fotokatalitičkom razgradnjom imidakloprida nakon ponovljenog mjerenja pri identičnim uvjetima provedbe procesa fotokatalitičke razgradnje. Pritom su za testiranje korišteni fotokatalizatori s 2 imobilizirana sloja. Nakon svakog ciklusa mjerenja sloj fotokatalizatora ispran je destiliranom vodom da bi se uklonio sloj imidakloprida preostao na površini fotokatalizatora nakon prethodnog ciklusa mjerenja. Iz slike 4.10. i tablice 4.5. vidljivo je da se razgradnja imidakloprida nakon prvog i drugog ciklusa mjerenja ne smanjuje, nego ostaje približno ista (ili je čak neznatno bolja), što ukazuje da je imobilizirani sloj fotokatalizatora na staklenim mrežicama vrlo stabilan i vjerojatno ne dolazi do eventualne adsorpcije nekog od mogućih sporednih produkata razgradnje. Stoga se nakon provedenog postupka ispiranja fotokatalizator može koristiti u najmanje 2 ciklusa mjerenja. Stabilnost fotokatalizatora izuzetno je važna s obzirom na njegovu primjenu u realnim sustavima, jer utječe na ukupnu ekonomičnost procesa.



**Slika 4.10.** Testiranje stabilnosti i aktivnosti fotokatalizatora nakon ponovljena 2 ciklusa mjerenja primjenom TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora koji je nanesen u dva sloja ( $c_{10}=10$  mg/L,  $Q_{R1}= 1,4$  L/min,  $m_{1. ciklus}=0,5760$  g,  $m_{2. ciklus}=0,4013$  g)

**Tablica 4.5.** Testiranje stabilnosti i aktivnosti fotokatalizatora nakon ponovljena 2 ciklusa mjerenja primjenom TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora koji je nanesen u dva sloja ( $c_{10}=10$  mg/L,  $Q_{R1}= 1,4$  L/min,  $m_{1. ciklus}=0,5760$ g,  $m_{2. ciklus}=0,4013$  g)

	1. ciklus	2. ciklus
masa sloja (TiO <sub>2</sub> +vezivo)/g	0,576	0,4013
procijenjena masa TiO <sub>2</sub> u sloju/g	0,0282	0,0197
gubitak mase tijekom reakcije/ %	30,33	9,62
$k \cdot 10/\text{min} \cdot 1$	2,00	2,22
$SD \cdot 10^3$	3,34	1,07
$X_A$ (%) (240 min)	38,88	41,12

## 5. ZAKLJUČCI

U ovom radu ispitana je fotokatalitička razgradnja imidaklorpida uz imobilizirani sloj fotokatalizatora. Kao fotokatalizator korišten je  $\text{TiO}_2$  koji je impregniran na nosač izrađen iz mrežice od staklenog vlakna. Ispitan je utjecaj različitih reakcijskih uvjeta na fotokatalitičku razgradnju, kao što su masa/debljina fotokatalitičkog sloja, protok recirkulacije reakcijske smjese i pH reakcijske smjese. Također je provedena usporedba  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora dopiranog dušikom (N- $\text{TiO}_2$ ) i komercijalnog  $\text{TiO}_2$  prethodno izloženog djelovanju UV-C zračenja. U završnom dijelu rada testirana je aktivnost i stabilnost  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora nakon ponovljenih mjerenja. Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti sljedeće:

- UV-C tretiranjem  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora postignuta je veća aktivnost u odnosu na komercijalni  $\text{TiO}_2$  P-25. UV-C tretiranjem dolazi do povećanja granične valne duljine aktivacije fotokatalizatora.
- Masa/debljina fotokatalitičkog sloja ne utječe značajno na ukupnu brzinu fotokatalitičke razgradnje imidaklorpida na imobiliziranom sloju  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora što ukazuje da se reakcija vjerojatno provodi na vanjskoj površini fotokatalizatora.
- Usporedbom fotokatalizatora dopiranog dušikom (N- $\text{TiO}_2$ ) i komercijalnog  $\text{TiO}_2$  prethodno izloženog djelovanju UV-C zračenja (UVC- $\text{TiO}_2$ ) nađeno je da su bolji rezultati postignuti uz primjenu UVC- $\text{TiO}_2$ .
- S porastom protoka recirkulacije reakcijske smjese dolazi do malog povećanja konverzije imidakloprida prilikom razgradnje što je vjerojatno rezultat smanjenja otpora prijenosu tvari međufaznom difuzijom.
- Fotokatalitička razgradnja imidakloprida učinkovitija je u kiselim uvjetima rada što je rezultat povoljne interakcije između površine fotokatalizatora, reaktanta (imidakloprida) i prisutnih radikala.
- Razgradnja imidakloprida ostaje približno ista nakon fotokatalitičke razgradnje imidakloprida u 2 ciklusa.
- Testiranjem stabilnosti i aktivnosti fotokatalizatora nakon ponovljenih mjerenja nađeno je da je fotokatalizator vrlo stabilan i može se koristiti u najmanje 2 ciklusa mjerenja nakon

provedenog postupka ispiranja što je jako važno s obzirom na njegovu potencijalnu primjenu u realnim sustavima.

## 6. LITERATURA

- [1] Torsen, T., Utjecaj pesticida na ekosustave, Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, 2017.
- [2] Broznić, D., Milin, Č., Imidaklorpid- „čuvar“ maslinika, *Medicina Fluminensis*, **45** (2) (2009) 119-126
- [3] Wood, T.J., The environmental risks of neonicotinoid pesticides: a review of the evidence post, *Environ Sci Pollut Res. Int* , **24** (21) (2017) 17285-17325
- [4] Grotes, B., Application of advanced oxidation processes (AOP) in water treatment, Overview, *Journal of advanced oxidation technology*, **63** (2) (2012) 53-60
- [5] Kaštelan-Macan, M., O neusklađenosti hrvatskih naziva u zaštiti okoliša, *Kem. Ind.* **59** (11) (2010) 547–550
- [6] Štrkalj, A., Onečišćenje i zaštita voda, Interna skripta, Metalurški fakultet, Sisak, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
- [7] <http://www.zemljani.com/forum/viewtopic.php?t=230&sid=4e4a754f25376e0d1a27f42e> ( pristup 9. lipanj 2018)
- [8] Briški, F., Zaštita okoliša, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2013.
- [9] <http://www.degremont.com/en/news/special-topics/what-are-micropollutants/> (pristup 10. lipanj 2018)
- [10] Yunlong, L., Wenshan, G., HuuHao, N., Long, D., Faisal, H., Zhang, J., Shuang, L., Wang, C., A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of Total Environment*, **473-474** (March, 2014) 619-641
- [11] Mendaš Starčević, G., Pesticidi u okolišu, *Priroda*, **1057** (2017) 30-33

- [12] Žabar, R., Komel, T., Fabijan, J., Bavcon Kralj, M., Trebše, P., Photocatalytic degradation with immobilised TiO<sub>2</sub> of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin, *Chemosphere*, **89** (3) (2012) 293-301
- [13] <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/imid.pdf> (pristup 12. lipanj 2018)
- [14] <http://www.zelenaenergija.org/clanak/biolosko-prociscavanje-otpadnih-voda/410> (pristup 13. lipanj 2018)
- [15] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, **53** (1) (1999) 51-59
- [16] Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* **60** (2011) 387-403
- [17] Viswanathan, B., Subramanian, V., Lee, J.S., Materials and processes for solar fuel production, Springer, **58** (2014) 68-82
- [18] Al Rasheed, R.A., Water treatment by heterogeneous photocatalysis, Overview, 2005
- [19] [https://hr.wikipedia.org/wiki/Titanijev\\_dioksid](https://hr.wikipedia.org/wiki/Titanijev_dioksid) (pristup 20. lipanj 2018)
- [20] Plodinec M., Fizikalna i kemijska svojstva funkcionaliziranih titanatnih nanostrukture, Doktorski rad, Prirodoslovno. Matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2014.
- [21] Gomzi, Z., Kemijski reaktori, Hinus, Zagreb, 1998., str. 347. - 350.
- [22] Tomašić, V., Katalitičko reakcijsko inženjerstvo, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2011.
- [23] Kumar, J., Bansal, A., Photocatalytic degradation in annular reactor: Modelization and optimization using computational fluid dynamics (CFD) and response surface methodology (RSM), *Journal of Environmental Chemical Engineering* **1**(3) (2013) 398-405
- [24] Tauc, J., Grigororici, R., Vancu, A., *Phys.Status.Solid*, 15627 (1966)



## 7. PRILOZI

### 7.1. Popis kratica i simbola

#### *Kratice*

AOP- napredni oksidacijski proces (eng. *advanced oxidation process*)

BHC-  $\beta$ - heksaklorocikloheksan

CB- vodljiva vrpca (eng. *conduction band*)

DDT- bisklorfenil

DEHP- bis-(2-etilheksil) ftalat

DRS- difuzna refleksijska spektroskopija (eng. *diffuse reflection spectroscopy*)

HPLC- tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (eng. *high performance liquid chromatography*)

IMI- imidaklopid

IR- infracrveno zračenje (eng. *infrared radiation*)

nAChr- nikotinski acetilkolinski receptor

NINA reaktor- neizotermnoneadijabatski reaktor

PVC- polivinil-klorid

USEPA- Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Država (eng. *United States Enviromental Protection*)

UV- ultraljubičasto zračenje (eng. *ultraviolet radiation*)

VB- vodljiva vrpca (eng. *valence band*)

WFD- Okvirna direktiva o vodama (eng. *Water Framework Directive*)

XRD- rendgenska difrakcijska analiza (eng. *X-ray diffraction*)

***Oznake- latinična slova***

$A$ -konstanta proporcionalnosti

$A_p$ - površina plašta reaktora,  $\text{cm}^2$

$c_1$ - koncentracija imidaklorida,  $\text{g/L}$

$C_2$ -konstanta proporcionalnosti

$E_{bg}$ - energija zabranjene zone (eV)

$H_r$ - reakcijska entalpija,  $\text{J/mol}$

$h\nu$ - energija zračenja, eV

$K_{ad}$ - ravnotežna konstanta adsorpcije,  $\text{mol/g}$

$k_{app}$ -prividna konstanta brzine reakcije,  $1/\text{min}$

$m$ - masa katalizatora, g

$n$ -konstanta ovisna o prirodi prijelaza

$R$ - refleksija

$r_1$ - brzina razgradnje imidakloprida,  $\text{mol/min}$

$T$ - temperatura,  $^{\circ}\text{C}$

$T$ - propusnost

$U$ - koeficijent prijelaza topline,  $\text{W/m}^2\text{K}$

***Oznake- grčka slova***

$\lambda$ - valna duljina (nm)

$\nu$ - energija zračenja (Hz)

$\alpha$ - apsorpcijski koeficijent

## ŽIVOTOPIS

Ivana Tepeš [REDACTED] Prirodoslovno-matematičku gimnaziju u Krapini završila je 2012. godine te iste godine upisuje preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. 2016. godine upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijske tehnologije i proizvodi. Tijekom studiranja također je radila u kemijskom laboratoriju u *Vetropack Straži*, koja je vodeća tvrtka u proizvodnji staklene ambalaže u Hrvatskoj.